



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E**  
**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO**  
**COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
*STRICTO SENSU*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

Estudo da influência do lubrificante sólido  $\text{MoS}_2$  nas propriedades de revestimentos protetores de TiN

**GILMARA STRAPASSON**

Caxias do Sul, agosto de 2010

**GILMARA STRAPASSON**

Estudo da influência do lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo K. Tentardini

Caxias do Sul, agosto de 2010

**GILMARA STRAPASSON**

**Estudo da influência do lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no curso de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini (Orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilman  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Alexandre Viecelli  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Roberto Hübler  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares  
Universidade de Caxias do Sul

“Dedicatória”

Dedico este trabalho a todas as amizades que conquistei ao longo do mestrado, um dos motivos que o fizeram valer a pena.

“Quando nada parecer dar certo, verei o cortador de pedras martelando sua rocha por cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada verei a pedra se abrindo em duas partes, e eu saberei que não foi aquela que conseguiu isto, mas todas as que vieram antes.”

*Jacob Rus*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me coragem e perseverança em seguir em frente, apesar de tantas dificuldades encontradas.

A minha família pelo apoio e amor incondicional.

Ao Fernando por tantos dias de ausência e paciência.

Ao Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini por toda a dedicação e orientação durante este trabalho.

Ao Paulo por toda a ajuda e camaradagem para concluirmos este trabalho, muito obrigada.

Ao Cesar Aguzzoli por diversas explicações em torno do tão temido *magnetron sputtering*.

A Marga por toda ajuda, carinho e amizade, muito obrigada por tudo.

Agradeço a amizade e carinho de amigas muito especiais que estiveram comigo desde o começo: Ane, Cris, Daia, Jalma, Francine, Luciane e Fernanda.

Aos colegas que conheci e tanto me ajudaram sempre que precisei: Alan, Tatiana, Ângela, Felipe, Vânia, Fernando, Stevan, Rodrigo, Renan, Rodrigo Barbieri, Gustavo, Francisco, Sérgio, Arthur, Cíntia, Suzimara, Juline, Juliane, Tatiane, Raquel, um imenso muito obrigada.

Enfim a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1	Filmes Finos .....	5
2.1.1	Diodo <i>Sputtering</i> .....	7
2.1.2	<i>Magnetron Sputtering</i> .....	9
2.1.3	Nitreto de Titânio.....	11
2.1.4	Dissulfeto de Molibdênio.....	12
2.2	Técnicas de caracterização.....	14
2.2.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	14
2.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	19
2.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	22
2.2.4	Espectroscopia de Fotoelétron induzidos por raios X (XPS).....	23
2.2.5	Nanodureza.....	26
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	29
3.1	Preparação e caracterização das amostras.....	29
3.2	Deposição de Filmes Finos de TiN/MoS <sub>2</sub> .....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1	Análise quantitativa e elementar.....	33
4.2	Análise das ligações químicas.....	37
4.3	Análise da estrutura morfológica.....	43
4.4	Análise das fases cristalinas.....	48
4.5	Propriedade mecânica-nanodureza.....	53
5	CONCLUSÃO.....	56
6	REFERÊNCIAS.....	57
7	ANEXO.....	65

## **Lista de Tabelas**

Tabela 01: ..... 36

Tabela 02: ..... 37

## Lista de Figuras

Figura 1 – Difratoograma de difração de raios X de filme TiN/MoS <sub>2</sub> . .....	2
Figura 2 – Microscopia da seção transversal de um filme fino de TiN sobre Si.....	5
Figura 3 – Etapas de crescimento do filme fino .....	6
Figura 4 – Fenômenos que ocorrem durante a deposição. ....	8
Figura 5 – Processo de <i>magnetron sputtering</i> . ....	10
Figura 6 – Esquema de um equipamento de <i>magnetron sputtering</i> com os principais componentes.....	10
Figura 7 – Estrutura cristalina do TiN.....	11
Figura 8 - Algumas aplicações para o TiN.....	12
Figura 9 – Representação da estrutura cristalina do MoS <sub>2</sub> .....	13
Figura 10 – Diagrama esquemático de um experimento de RBS .....	15
Figura 11 – Espectro esquemático de íons espalhados por um filme fino AB.....	16
Figura 12 – Espectro de RBS para filme fino de TiN/MoS <sub>2</sub> ... ..	18
Figura 13 - Representação esquemática da difração de raios X.....	19
Figura 14 – Geometria rasante num experimento de difração de raios X.....	20
Figura 15 – Difratoograma de TiN sobre vidro.....	21
Figura 16 – Projeção de várias espécies microestruturais em lâmina fina.....	23
Figura 17 – Ilustração efeito fotoelétrico.....	24
Figura 18 – Espectro típico de XPS em energia dos picos Mo3d <sub>5/2</sub> .....	25
Figura 19 – Curvas de carregamento e descarregamento em materiais .....	27
Figura 20 – Representação esquemática a) carregamento e descarregamento e b) seção em dois momentos de uma penetração .....	28
Figura 21 – Equipamento de deposição de filmes finos <i>magnetron sputtering</i> ... ..	31
Figura 22 – Representação esquemática de codeposição.....	32
Figura 23 – Equipamento deposição a) sistema de giro/porta amostra e b) localização dos alvos na câmara.....	33
Figura 24 – Espectro de filme de TiN depositado sobre substrato de carbono, obtido por RBS.....	34
Figura 25 – Espectro de filme de MoS <sub>2</sub> depositado sobre substrato de carbono, obtido por RBS.....	34
Figura 26 – Espectro de filme de TiN/MoS <sub>2</sub> depositado sobre substrato de carbono, obtido por RBS.....	35

Figura 27 –Espectro de XPS para amostra 3 a) Mo3d, b) S2p.....	38
Figura 28 – Espectro de XPS para amostra 3 a) Ti2p, b) N1s.....	39
Figura 29 – Diagrama de Ellingham para uma série de nitretos.....	41
Figura 30 – Diagrama de Ellingham para uma série de sulfetos.....	42
Figura 31 – Micrografia de MET filme amostra 2.....	44
Figura 32 – Micrografia de MET filme amostra 3.....	45
Figura 33 – Micrografia de MET filme amostra 5.....	46
Figura 34 – Micrografia de MET filme amostra 6.....	47
Figura 35 – Difratoograma de DRX do filme de TiN/MoS <sub>2</sub> antes do desgaste.....	49
Figura 36 – Difratoograma de DRX do filme de TiN/MoS <sub>2</sub> após desgaste.....	51
Figura 37 – Difratoograma de DRX Amostra 4 antes e depois tratamento térmico.....	52
Figura 38 – Difratoograma de DRX de um filme de TiN/MoS <sub>2</sub> com 55% de MoS <sub>2</sub> .....	53
Figura 39 – Nanodureza Módulo de Elasticidade com variação na quantidade de MoS <sub>2</sub> .....	54
Figura 40 – Fator H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> das amostras com variação na quantidade de MoS <sub>2</sub> .....	55

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

W	Watt
eV	elétron volt
keV	quilo elétron volt
MeV	mega elétron volt
GPa	Gigapascal
mN	Mili newtons
Z	número atômico
E	Módulo elástico
H	Dureza
DC	Corrente contínua
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo theta
°C	graus Celsius
m	metros
cm	centímetros
nm	nanometros
s	segundos
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
UCS	Universidade de Caxias do Sul
mbar	milibar (unidade de pressão)
dE/dx	Variação de perda de energia em função da profundidade
BE	Energia de ligação ( <i>binding energy</i> )
d	Distância interplanar
n	Número inteiro correspondente a ordem de difração
sccm	centímetros cúbicos normais por minuto
DRX	Difração de raios X
RBS	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.
PVD	Deposição Física de vapor.
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
NIST	National Institute of Standards and Technology

## Resumo

Neste trabalho investigou-se o revestimento protetor nitreto de titânio com a incorporação de dissulfeto de molibdênio como lubrificante sólido, visando aplicação em peças e ferramentas de corte na indústria metal-mecânica. Este revestimento foi obtido na forma de filme fino pela técnica de *magnetron sputtering* reativo modificando a quantidade de MoS<sub>2</sub> de 2,9 a 40,3 % . As propriedades estruturais, físico-químicas, morfológicas, mecânicas e elementares foram analisadas observando a variação na quantidade de dissulfeto de molibdênio nos filmes finos. Estas propriedades foram analisadas por diferentes métodos, tais como espectrometria de retroespalhamento Rutherford, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X, difração de raios X de ângulo rasante, nanoindentação e microscopia eletrônica de transmissão. O MET revela que o composto MoS<sub>2</sub> está estruturado na forma de partículas formadas durante a deposição na matriz de TiN. As análises de XPS revelam apenas ligações químicas de Ti-N, Mo-S e não o composto Ti-S pôde ser detectado. Na análise de DRX pode ser observado que em quantidades de MoS<sub>2</sub> superiores a 40% sugere um *stress* compressivo e trativo entre os grãos de MoS<sub>2</sub> e TiN causando um deslocamento dos picos para ambas as estruturas. Com o desgaste mecânico não se observou nenhuma modificação nos resultados de XPS e DRX. As propriedades mecânicas tiveram melhores resultados para amostras que contém o percentual de MoS<sub>2</sub> abaixo de 12%.

## Abstract

In this study we investigated the protective coating of titanium nitride using incorporation of molybdenum disulfide as a solid lubricant, seeking application in parts and cutting tools in the metal working industry. This coating was obtained in the form of thin film by dc magnetron reactive sputtering technique. The structural, physicochemical, morphological, mechanical and quantitative elemental analysis were observing the different amounts of molybdenum disulfide in thin films (2,9 to 40,3%). These properties were analyzed using different methods such as Rutherford backscattering spectrometry, photoelectron spectroscopy induced by X-rays, X-ray diffraction, nanoindentation and transmission electron microscopy. TEM reveals a MoS<sub>2</sub> compound structured as clusters formed during depositions into TiN matrix; XPS analysis show just Ti-N and Mo-s chemical bindings and no Ti-S compound could be detected; XRD analysis can be observed that amounts of MoS<sub>2</sub> over 40% suggests a compressive stress and tractive between the grains of TiN and MoS<sub>2</sub> causing a shift of the peaks for both structures. With the mechanical stress that there was no change in the results of XPS and XRD. The mechanical properties showed best results for samples containing a value of MoS<sub>2</sub> below 12%.

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria metal-mecânica motiva o desenvolvimento científico frente às oportunidades de inovação e desenvolvimento constantemente requeridas. Buscam-se materiais que tenham alto desempenho em ambientes de trabalho cada vez mais agressivos e com melhor resistência ao desgaste, dentre outras propriedades.

Estes materiais, quando exigidos em suas aplicações, frequentemente necessitam de lubrificação para aperfeiçoar as condições de trabalho. Fluidos de corte são utilizados para melhorar as condições tribológicas, aumentando a vida útil das ferramentas e tornando o sistema produtivo mais eficaz. Entretanto, o uso destes fluidos gera extremos danos ao meio ambiente e condições insalubres ao operador, existindo uma tendência mundial na redução, e inclusive eliminação deste tipo de lubrificante [1, 2]. A eliminação destes fluidos também gera uma redução dos custos operacionais e conseqüentemente melhora na competitividade dos produtos no mercado, onde a concorrência está cada vez mais acirrada.

Devido a esses problemas, o interesse no setor de engenharia de superfícies vem aumentando consideravelmente nos últimos anos, sendo esta uma alternativa viável para atender esta demanda [3]. Este ramo da ciência permite alterar a superfície dos materiais, otimizando suas propriedades e oportunizando novas aplicações. Dentre os diversos tipos de tratamentos superficiais existentes, destacam-se os filmes finos, que tem a finalidade de melhorar as propriedades superficiais do material base.

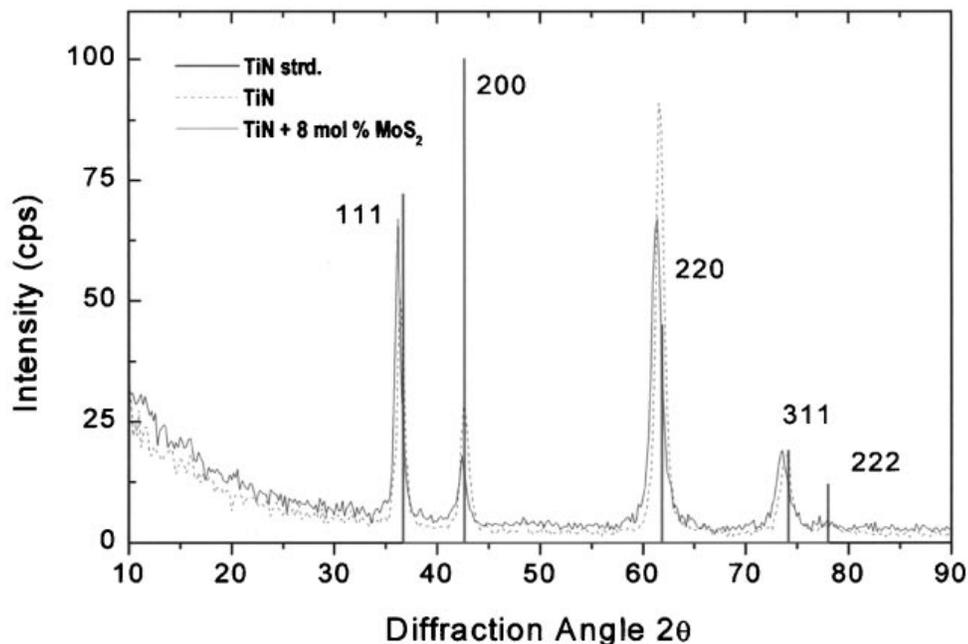
Dentre os inúmeros filmes finos depositados sobre ferramentas, o mais empregado nas últimas décadas é o nitreto de titânio (TiN), que garante uma superfície com excelente resistência à corrosão, elevada dureza, além de ser utilizado como revestimento decorativo, devido sua coloração dourada [4,5]. Apesar de o TiN apresentar todas estas características

favoráveis, seu coeficiente de atrito contra o aço é de aproximadamente 0,4-0,8 [6,7]; um valor relativamente alto comparado com materiais como dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), que possui valores de coeficiente de atrito entre 0,1-0,2 [6, 8]. Entretanto o  $\text{MoS}_2$  é frágil e oxida com extrema facilidade, não sendo utilizado como revestimento protetor, mas somente como lubrificante em formato de pó e em aplicações a vácuo [9,10].

Diversos estudos têm reportado a inclusão de moléculas de  $\text{MoS}_2$  em revestimentos protetores ultra-duros de TiN, produzindo um filme fino com propriedades tribológicas superiores a dos revestimentos puros [6,11].

Embora diversos estudos abordem a adição do  $\text{MoS}_2$  em TiN, ainda não foi completamente elucidado como e quando ocorre a interação química dos átomos de Ti, N, Mo, S, em que circunstâncias ocorre a formação do  $\text{MoS}_2$  na superfície depositada.

A Figura 1 apresenta um gráfico de difração de raios X de TiN com  $\text{MoS}_2$  [7] visto também por outros autores este mesmo comportamento. Observa-se a linha vertical representando o padrão de difração dos picos de TiN puro, a linha pontilhada o filme de TiN puro e a linha sólida é o filme de TiN com  $\text{MoS}_2$ .



**Figura 1.** Difratoograma de difração de raios X de um filme de TiN/  $\text{MoS}_2$  [7].

Duas observações podem ser ditas sobre este gráfico, uma quanto a ausência dos picos de  $\text{MoS}_2$  e outra, diz respeito ao deslocamento dos picos de TiN para ângulos menores à medida que se acrescenta  $\text{MoS}_2$  no filme.

Alguns trabalhos sustentam que a ausência dos picos de  $\text{MoS}_2$  no gráfico de DRX se deve a deposição de molibdênio e o enxofre separados, possivelmente incorporados dentro da estrutura cristalina ou no contorno de grão do TiN, sendo que somente durante o estágio inicial de desgaste eles se combinariam para formar  $\text{MoS}_2$  [7,12]. Outros autores propõe que a fase  $\text{MoS}_2$  está presente no filme desde a deposição, não ocorrendo a deposição de qualquer elemento individualmente como Mo e S [6]. Outros trabalhos sustentam uma idéia diferente, igualmente comentam que o  $\text{MoS}_2$  se forma durante a deposição, porém quanto ao deslocamento dos picos sugerem a substituição de N por S na rede cristalina do TiN, formando o composto TiS. E através desta substituição eles justificam um aumento na distância interplanar do TiN percebido através do deslocamento dos picos de TiN pela análise de difração de raios X [13]. Entretanto, é visto que a quantidade de  $\text{MoS}_2$  influencia drasticamente as propriedades dos filmes de TiN [14]. A modificação da dureza e resistência ao desgaste são algumas das propriedades em que o  $\text{MoS}_2$  tem influência direta nos filmes.

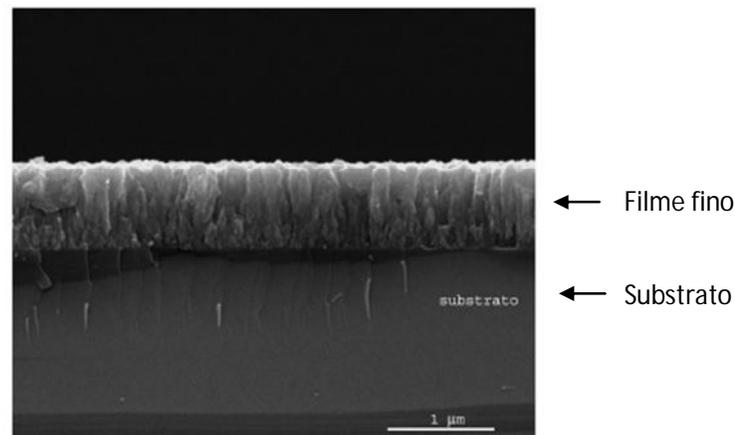
A proposta deste trabalho consiste em estudar a influência do  $\text{MoS}_2$  nos filmes de TiN/ $\text{MoS}_2$  observando possíveis mudanças nas propriedades químicas, estruturais e mecânicas. Para tanto foram depositados diversos filmes finos de TiN/  $\text{MoS}_2$  com diferentes concentrações de  $\text{MoS}_2$ . Estes revestimentos foram depositados sobre amostras de carbono, silício e poliestireno utilizando um equipamento de *magnetron sputtering* pertencente ao LESTT/CCET-UCS. Os revestimentos foram caracterizados por: a) espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), a fim de ser estudada a composição e espessura das amostras; b) espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), para estudo das ligações químicas dos elementos presentes no filme; c) difração de raios X (DRX) utilizando ângulo

rasante, para identificar as fases cristalinas; d) microscopia eletrônica de transmissão (MET), para verificar a dispersão do lubrificante sólido na matriz de TiN, e) nanodureza, para verificar a variação de dureza entre as amostras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Filmes Finos

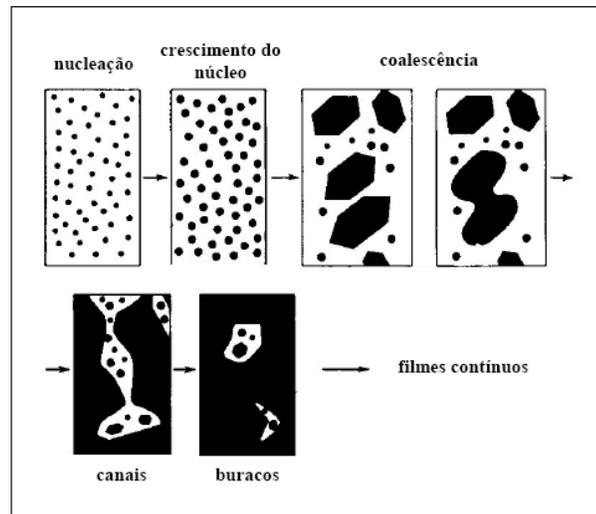
Uma das técnicas mais utilizadas para modificar as propriedades superficiais de uma peça ou componente mecânico, sem alterar o substrato, é através da deposição de filmes sobre a superfície desejada. Filmes finos são revestimentos compostos por uma fina camada na forma de uma película depositada sobre um substrato, com espessura que varia de poucos ângstrons ( $10^{-10}$  m) até alguns micrômetros ( $10^{-6}$  m) [4]. A Figura 2 mostra uma micrografia de um filme fino de nitreto de titânio (TiN) depositado sobre substrato de silício.



**Figura 2.** Microscopia eletrônica de varredura mostrando um filme fino de nitreto de titânio obtido a 700 °C por 1 hora a 100 mbar [15].

Estes filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas sobre um substrato, gerando pequenos aglomerados que iniciam a formação de núcleos espalhados aleatoriamente sobre a superfície. Forças de atração eletrostáticas fazem a interação entre os átomos adsorvidos e a superfície. Estes migram sobre a superfície interagindo com outros átomos e, à medida que esta interação aumenta, há o crescimento dos núcleos (nucleação). Com maior tempo de deposição a densidade e a média dos tamanhos dos núcleos aumentam,

chegando a valores de  $10^{10}$  e  $10^{12}$  núcleos/cm<sup>2</sup>, com tamanho da ilha de 10 a 100 nanômetros. Com o passar da deposição ocorre a coalescência dos núcleos, e as grandes ilhas crescem, capturando átomos adsorvidos e juntando-se com outras grandes ilhas formando um filme contínuo. A Figura 3 mostra as etapas de formação do filme [16,17].



**Figura 3.** Etapas de crescimento do filme [15].

A modificação superficial de materiais abrange diversos setores de interesse da indústria, como metal-mecânica, medicina, odontologia, indústria alimentícia e em materiais para decoração. Os filmes finos de nitretos cerâmicos têm recebido grande atenção industrial por aliar a dureza das cerâmicas com alta estabilidade térmica e mecânica, fazendo deles materiais adequados para revestimentos protetores de ferramentas e peças de máquinas. Além disso, estes revestimentos proporcionam aumento de desempenho em suas propriedades físico-químicas e mecânicas [18,19].

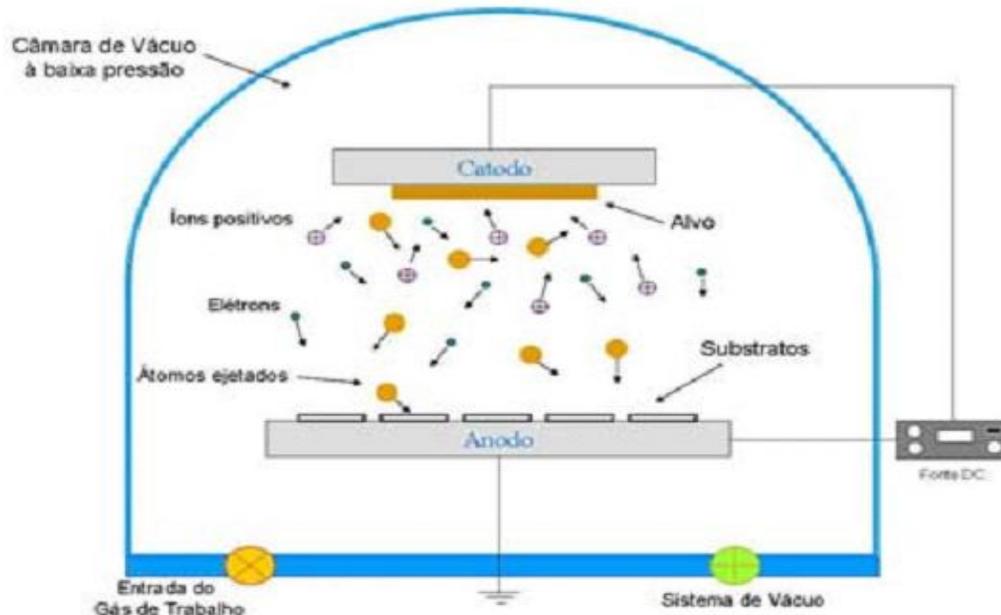
Atualmente, existem diversas técnicas de deposição de filmes finos que podem ser agrupadas de acordo com as características, como a deposição física de vapor (PVD) que utiliza câmara de vácuo para permitir que os átomos ou moléculas removidos de um determinado material se depositem no substrato formando o filme fino.

As técnicas de PVD permitem a preparação de filmes finos com controle de estrutura atômica através da monitoração das condições de processo [15]. A utilização do vácuo é fundamental para este tipo de processo, pois é necessário que o átomo percorra a distância entre a fonte e a amostra sem colidir com os átomos, íons e moléculas existentes dentro da câmara. Esta distância percorrida entre as colisões sucessivas é chamada de livre caminho médio, sendo um importante parâmetro a ser considerado neste processo, pois quanto maior este caminho, maior a probabilidade dos átomos ejetados alcançarem o substrato.

Dentre diversas técnicas de PVD, destaca-se o processo de pulverização catódica (*sputtering*) e *magnetron sputtering* detalhadas nos próximos tópicos.

### **2.1.1 Diodo *Sputtering***

O processo convencional de pulverização catódica (*sputtering*) consiste em bombardear a superfície do material alvo através do impacto de um feixe de íons de um gás inerte [20]. Para esta técnica utiliza-se uma câmara de vácuo que possui dois eletrodos, em um deles localiza-se o alvo com potencial negativo (obtido com auxílio de uma fonte) e no outro o porta amostra em potencial de terra, colocado em oposição à superfície bombardeada. A aplicação de uma tensão elétrica no eletrodo (alvo) faz com que o campo elétrico acelere os elétrons livres, os quais ao colidirem com os átomos do gás os ionizam, produzindo uma descarga luminescente chamada de plasma. O plasma é um gás ionizado com baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com número igual de íons positivos e elétrons. Os íons positivos produzidos nesta descarga são acelerados em direção ao alvo chocando-se contra sua superfície, arrancando átomos ou moléculas por transferência de momento. Estas partículas são ejetadas do alvo e viajam dentro da câmara de alto vácuo na direção do substrato, formando o filme fino. A Figura 4 mostra como acontece este processo [21].



**Figura 4.** Fenômenos que ocorrem durante a deposição [21].

Observa-se na Figura 4 uma fonte de corrente contínua (DC), que ocorre quando o fluxo de cargas é unidirecional e constante para um período de tempo. Este tipo de fonte é utilizada para alvos que são condutores, pois aplicando uma tensão negativa no alvo atrai os íons durante todo o processo de *sputtering*. Um fator importante no processo de *sputtering* é o momento das partículas incidentes, íons mais pesados, como o argônio causam *sputtering* mais eficiente comparado a íons mais leves [22].

Uma variável deste processo é o *sputtering* reativo, que forma o filme sobre o substrato por reação química entre o material do alvo e uma mistura gasosa. Os compostos são depositados a partir de alvos metálicos na presença de um gás reativo (como nitrogênio) e outro gás inerte de trabalho (usualmente argônio). O gás inerte, ao chocar-se com o alvo metálico, afeta diversas moléculas que interagem com o gás reativo e formam os compostos que se depositarão no substrato. Por exemplo, um alvo de Ti quando reage com gás reativo de  $N_2$  forma TiN. A formação do filme de TiN tem total dependência com a pressão parcial do

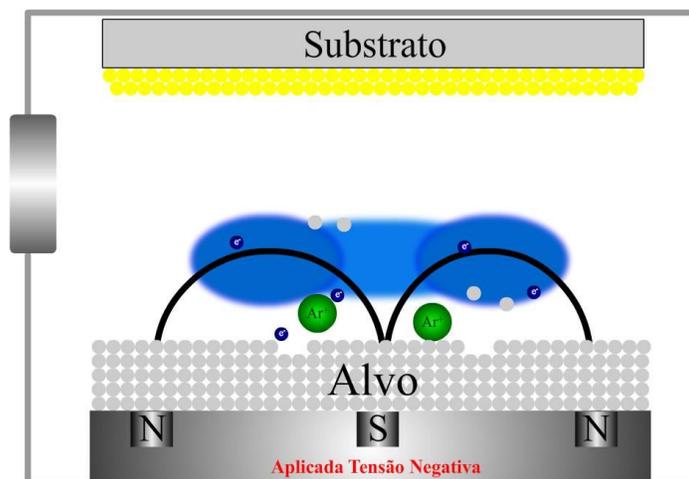
gás reativo, do gás inerte e dos parâmetros de deposição. Quanto maior a pressão parcial do gás reativo maior será a quantidade deste elemento no filme [16,23].

Este método oferece múltiplas vantagens: possibilidade de formar filmes finos complexos, excelente reprodutibilidade, razoáveis taxas de deposição, baixas temperaturas de deposição, presença de quantidade irrelevante de impurezas depositadas (ecologicamente correto), entre outras.

A taxa de *sputtering* é dependente da densidade de íons no plasma, sendo que a recombinação com os elétrons é limitada. Para melhorar esta deficiência utiliza-se o método de *sputtering* chamado *magnetron sputtering*, que será explicado no próximo tópico.

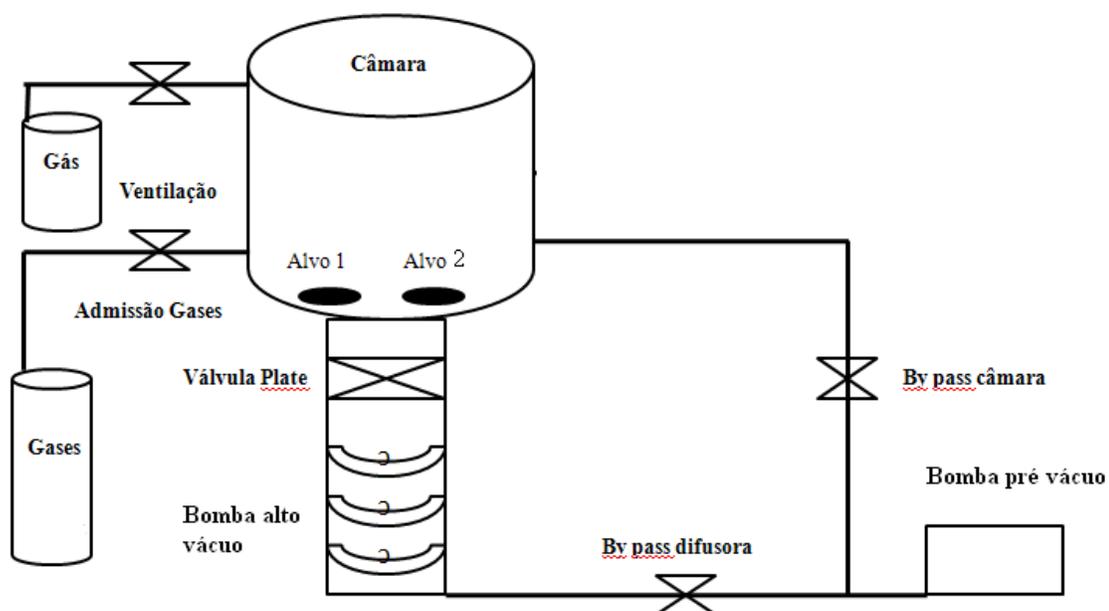
### **2.1.2 Magnetron Sputtering**

Para aumentar a eficiência da ionização dos átomos e com isso manter a alta densidade no plasma, é possível confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de ímãs permanentes que geram linhas de campo magnético (linhas fechadas) que se fecham em frente ao alvo, atuando como armadilhas de elétrons. Neste caso, a técnica se denomina *magnetron sputtering*. Este método aumenta em várias vezes a taxa de deposição se comparado com as técnicas de *sputtering* convencionais, devido ao confinamento e direcionamento das moléculas em direção ao substrato. A Figura 5 mostra o esquema de um *magnetron sputtering* [24].



**Figura 5.** Processo de *magnetron sputtering* [3].

A Figura 6 mostra o esquema típico de um equipamento de *magnetron sputtering* utilizado, indicando os principais componentes necessários para deposição dos filmes finos.



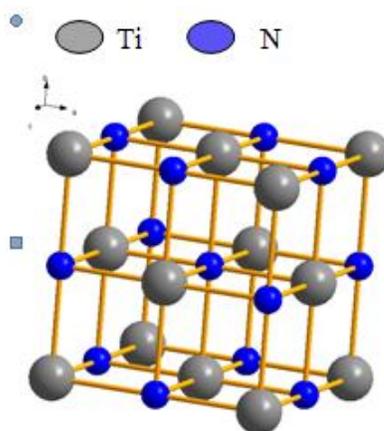
**Figura 6.** Esquema de um equipamento de *magnetron sputtering* com os principais componentes, adaptado [3].

A bomba de pré-vácuo e de alto vácuo fazem parte do sistema de bombeamento que

permite a eliminação de impurezas e de moléculas d'água dentro da câmara de vácuo, melhorando a qualidade dos filmes depositados.

### 2.1.3 Nitreto de Titânio (TiN)

Revestimento predominante no mercado industrial utilizado em ferramenta de corte, componentes de máquinas e equipamentos. O TiN é um material cerâmico de cor dourada composto de átomos que formam a estrutura cúbica de face centrada, conforme apresenta a Figura 7. Este revestimento tem sido estudado intensamente antes da década de 1980, basicamente porque oferece boas propriedades, como dureza, resistência à abrasão, à corrosão, ao desgaste, dentre outras [25-27].



**Figura 7.** Estrutura cristalina do TiN [autor].

O TiN pode ser obtido através da deposição física de vapor, técnica que tem sido muito utilizada na melhoria do desempenho de ferramentas e componentes que possuem este revestimento. Desta forma, proporcionam um aumento na vida útil dos mesmos, bem como um bom equilíbrio entre suas propriedades de interesse para a indústria metal-mecânica [11,28-30].

As ferramentas protegidas com este material têm melhor desempenho que as superfícies não revestidas, proporcionando acabamento estético, boa resistência à corrosão, elevada dureza (21GPa) [31], estabilidade química e térmica, resistência ao riscamento e desgaste [32,33]. Este tratamento superficial é aplicado em brocas, mandris, machos para roscas, ferramentas de frezamento e matrizes [34]. A Figura 8 apresenta algumas aplicações do TiN como revestimento de brocas, engrenagens e pinças [35].



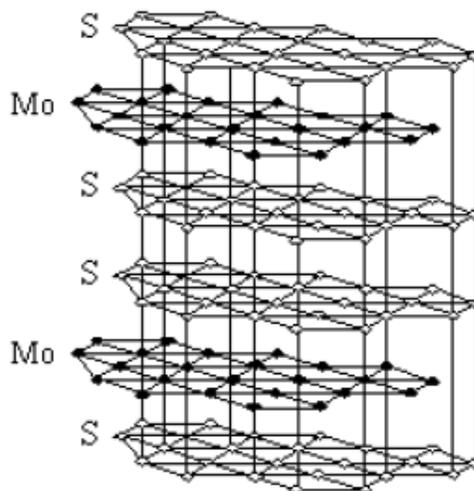
**Figura 8.** Algumas aplicações para o Nitreto de Titânio.

Contudo seria muito importante trabalhar na melhoria deste revestimento, a fim de proporcionar um maior ganho na vida útil de peças e ferramentas que utilizam este material na superfície [27,36]. Sendo que a utilização de lubrificantes durante o uso prático pode melhorar o desempenho deste revestimento.

#### **2.1.4 Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )**

Este material vem sendo estudado como lubrificante desde 1927, tendo suas propriedades comparadas ao grafite, talco e mica. Este material possui um empacotamento em forma de lâminas de  $\text{MoS}_2$ , indicando uma característica lamelar [37].

O  $\text{MoS}_2$  é um composto de forma cristalina hexagonal e laminar, com forças interatômicas fortes na mesma lâmina (ligação covalente) e uma interação mais fraca entre lâminas diferentes (interação eletrostática do tipo Van der Waals), conforme mostra a Figura 9. Esta característica faz deste composto um lubrificante sólido, pois o rompimento das ligações químicas e interações físicas dos átomos das camadas diferentes proporcionam o rearranjo dos mesmos [37,38].



**Figura 9.** Representação da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$  [39].

O interesse em torno deste lubrificante se deve a utilização em superfícies que necessitam de lubrificação a seco, sendo largamente estudada em aplicações tribológicas na forma de filme fino.

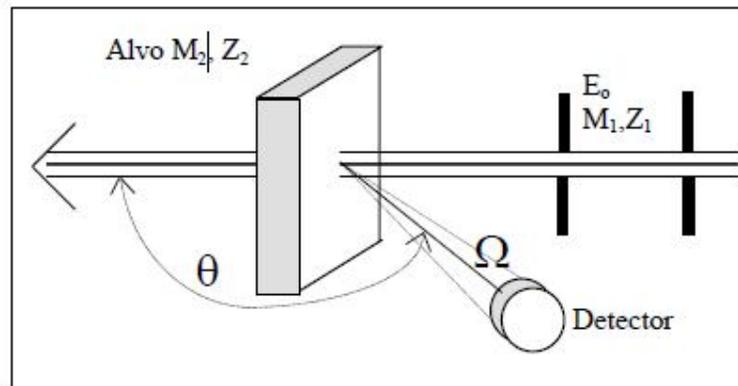
O  $\text{MoS}_2$  possui boas propriedades anti-friccionais e boa adesão ao substrato utilizado na deposição de filmes finos. Este material é considerado muito importante, já que possui baixo coeficiente de atrito contra aço (0,1-0,2) e pode substituir os lubrificantes líquidos, que aos poucos estão sendo eliminados por diversos problemas ambientais e insalubres. Além disso, proporciona melhor eficiência da lubrificação de peças técnicas complexas, que apresentam difícil acesso dos lubrificantes líquidos. O  $\text{MoS}_2$  é largamente aplicado na indústria devido à disponibilidade de encontrar o mineral molibdenita na natureza [40], sendo utilizado

principalmente na indústria aeroespacial, células solares, baterias de estado sólido e aplicações em vácuo [10]. Porém ele apresenta algumas características desfavoráveis para a utilização em revestimentos. O desempenho tribológico de filmes de  $\text{MoS}_2$  é muito afetado pelo ambiente envolvido nesta situação, como oxigênio e vapor d'água. Este lubrificante é sensível à umidade e pode sofrer fácil oxidação, prejudicando seu desempenho nestas aplicações. A oxidação do ar começa a afetá-lo significativamente por volta de 350/ 400 °C [41-43].

## **2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **2.2.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)**

Esta análise permite determinar a composição ou perfil elementar em profundidade de um filme fino. Partículas monoenergéticas de um feixe de íons (geralmente  $\text{He}^+$ ) com energia conhecida (ordem de 1 a 2 MeV) colidem elasticamente com o campo nuclear dos átomos da amostra. Estes íons são retroespalhados pela colisão com estes núcleos e um detector mede sua energia, conforme mostra a Figura 10. Um conceito básico desta técnica corresponde à transferência de energia dos íons incidentes para os átomos presentes na amostra a ser analisada. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são o ângulo  $\theta$  (geralmente de 165°) entre o feixe e o detector, também chamado ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção  $\Omega$  [44,45].



**Figura 10.** Diagrama esquemático de um experimento de RBS [46].

A eletrônica associada ao sistema de detecção trata o impulso, sendo o analisador multicanal o responsável pela contagem das partículas que atingem o detector. A probabilidade das partículas incidentes serem dispersas segundo uma direção, é dada pela secção diferencial de Rutherford ( $d\sigma / d\Omega$ ), conforme equação 1:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z \cdot Z_1 \cdot e^2}{2 E_0 \cdot \sin^2 \theta} \right)^2 \times \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_1} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_1} \sin \theta \right)^2}} \quad (1)$$

Onde,

$Z$  é o número atômico da partícula incidente;

$Z_1$  é o número atômico da partícula do alvo;

$M$  é a massa da partícula incidente;

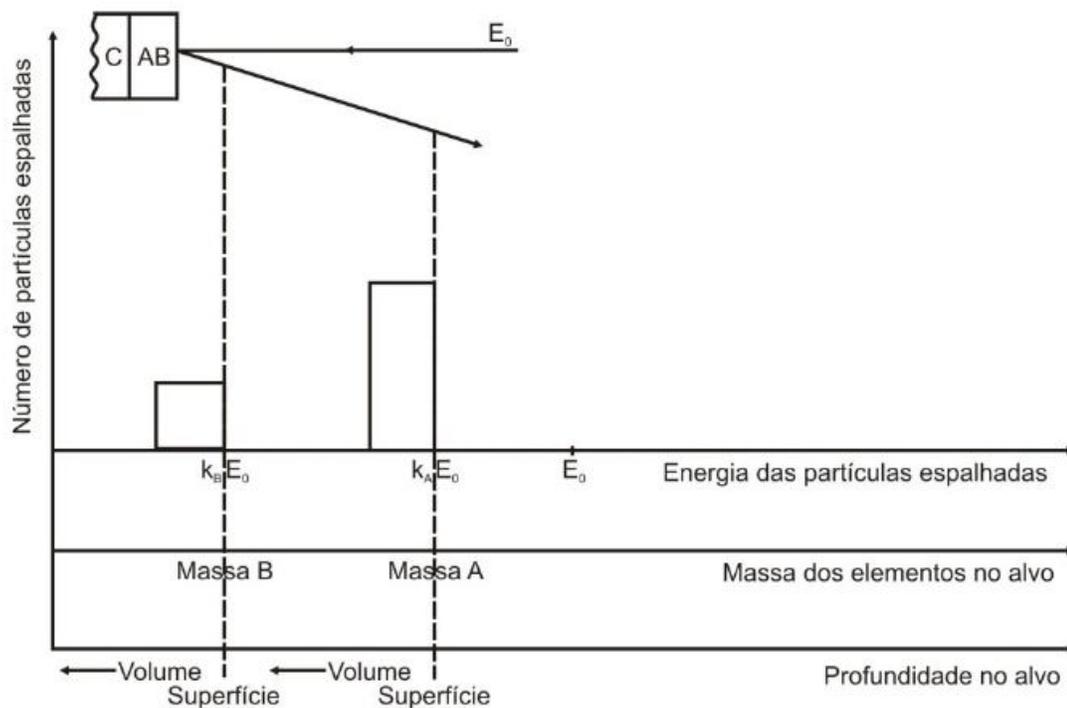
$M_1$  é a massa da partícula do alvo;

$e$  representa a carga do elétron;

$E_0$  é a energia da partícula incidente e

$\theta$  é o ângulo entre o detector e o feixe.

A Figura 11 apresenta um esquema de espectro de RBS de um filme composto de dois elementos A e B, onde A tem maior massa que B. Pode ser observado que quanto maior a massa do alvo, maior o fator cinemático, e maior o valor da energia do íon espalhado. A informação da composição da amostra é obtida através desse espectro em energia das partículas retroespalhadas por núcleos no alvo.



**Figura 11.** Espectro esquemático de íons espalhados para um filme fino AB [47].

Uma partícula que é retroespalhada a uma profundidade  $d$  dentro do alvo, é detectada com uma energia menor do que uma partícula retroespalhada na superfície do alvo, devido às múltiplas colisões que a partícula sofre durante sua trajetória. Desta forma, é possível determinar a espessura e o perfil de profundidade em filmes finos. Esta quantidade de energia perdida na distância percorrida vai depender tanto da velocidade como da massa do íon incidente, bem como da densidade e da composição da amostra-alvo. Assim, conhecido o poder de frenagem, medindo a energia das partículas retroespalhadas e sabendo a massa dos

elementos que constituem a amostra, é possível determinar de qual profundidade a partícula foi espalhada [48].

Para determinar a quantidade de átomos por  $\text{cm}^2$  ( $Q$ ) de um determinado elemento presente na amostra, usualmente é utilizado um padrão com quantidade de elemento conhecido. Normalmente, utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que está sendo analisado, estima-se a espessura da camada do filme fino depositado [47]. A quantidade de átomos do material de interesse é dada pela equação 2:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2} \quad (2)$$

Onde,

$Q_A$  é a quantidade de átomos· $\text{cm}^{-2}$  do elemento da amostra;

$Q_{Bi}$  é a quantidade de átomos· $\text{cm}^{-2}$  do elemento da amostra;

$N_A$  é o número total de íons incidentes da amostra;

$N_{Bi}$  é o número total de íons incidentes de bismuto;

$A_A$  é a área referente ao sinal correspondente no espectro medido da amostra;

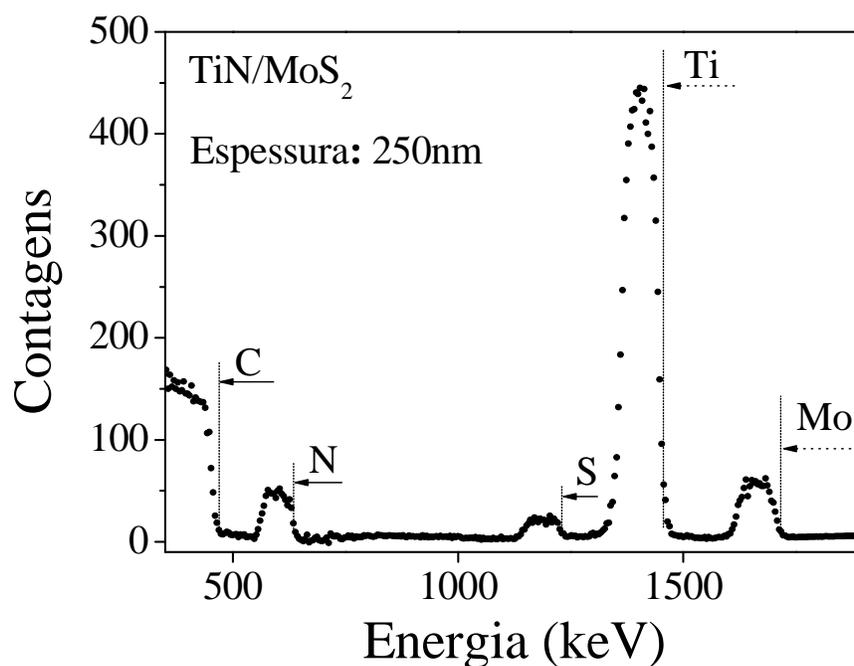
$A_{Bi}$  é a área referente ao sinal correspondente no espectro medido de bismuto;

$Z_{Bi}$  é o número atômico do bismuto e

$Z_A$  é o número atômico da amostra.

Isto é feito comparando-se o número de partículas espalhadas por esse elemento no filme de interesse com o número de partículas espalhadas por este mesmo elemento num filme padrão. Quando se utiliza um padrão contendo um elemento diferente, deve-se observar a diferença da seção de choque entre os dois elementos. Quanto mais pesado o núcleo do átomo, maior é a seção de choque. Se fosse considerado uma amostra com elemento A e uma

amostra padrão contendo o elemento G, de quantidade conhecida, a razão entre o número de partículas espalhadas pelo elemento A da primeira amostra e G da segunda amostra, é igual à razão das quantidades totais dos elementos A e G nos filmes, ponderadas pela seção de choque de espalhamento de cada elemento, determinando a quantidade de um dado elemento A no filme [49]. A Figura 12 apresenta um espectro típico de um filme de TiN/MoS<sub>2</sub>. Neste gráfico pode ser observada a presença de todos os elementos que formam o filme fino.



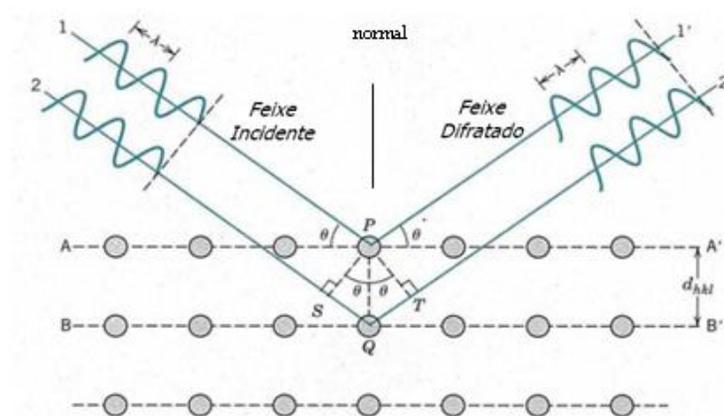
**Figura 12.** Espectro de RBS para um filme fino de TiN/ MoS<sub>2</sub>

Através da área do pico dos elementos do filme e do padrão utilizado para análise (geralmente Bismuto) é possível calcular a concentração de átomos por centímetro ao quadrado de cada elemento. Com estes dados são obtidas informações como, estequiometria dos compostos, espessura do filme e percentual de determinado composto no filme.

## 2.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é um método que auxilia na identificação da estrutura cristalina de compostos quando há ordem de longo alcance, além de possibilitar que se observe o tamanho de grão, orientação preferencial e defeitos na estrutura das fases. A medida dos ângulos de difração e das intensidades permite identificar o arranjo espacial dos átomos, revelando a estrutura dos materiais [50]. Para a identificação do composto analisado há padrões de espectros que podem ser comparados com a amostra analisada [51].

Para a obtenção dos perfis de difração de cristais, é necessário que as ondas espalhadas interajam entre si construtivamente. Esse fenômeno é denominado interferência construtiva e ocorre quando as ondas espalhadas, por planos sucessivos de átomos em um cristal, estão em fase. A Figura 13 representa o esquema de uma difração.

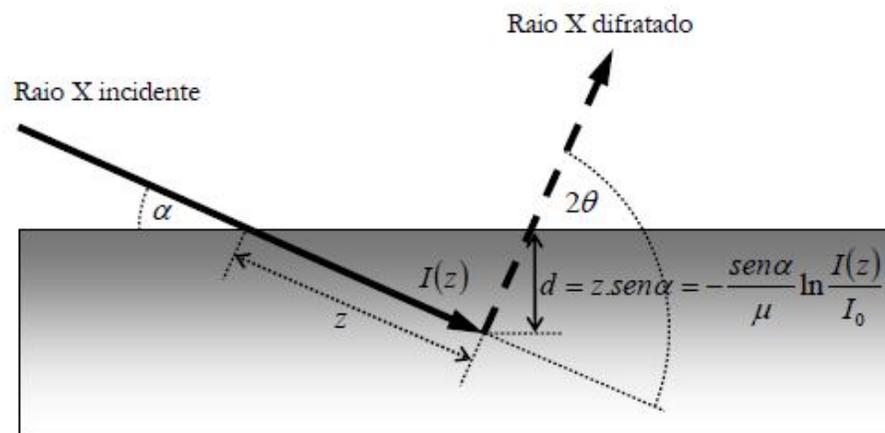


**Figura 13.** Representação esquemática da difração de raios X [51].

Pode ser observado na Figura 13 que os feixes de raios X 1 e 2, que são monocromáticos, paralelos e coerentes, incidem nos planos A – A' e B – B'. Estes estão separados por um espaço interplanar correspondente a uma distância  $d_{hkl}$ , sendo que  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices de Miller. Estes feixes são espalhados pelos átomos P e Q da rede cristalina. Os feixes espalhados representados por 1' e 2' sofrem uma interferência construtiva. Outra observação

da Figura 13 é que quando o plano da amostra está perpendicular ao plano formado pelos feixes incidentes e difratado, obtém-se o gráfico das intensidades em função do ângulo  $2\theta$ , chamado difratograma normal.

Com a difração de raios X é possível analisar camadas superficiais fazendo uso da incidência rasante. Neste tipo de medida, o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos rasos que podem variar de 1 a 10 graus, fazendo com que a penetração do feixe seja menos profunda. A difração ocorre numa região mais próxima da superfície, permitindo obter difratogramas que fornecem informações sobre os compostos na superfície do material. Para medidas em filmes finos depositados sobre um substrato ou quando se deseja fazer medidas da superfície de um material, é utilizada a difração de raios X de incidência rasante e seu princípio básico está ilustrado na Figura 14 [52].



**Figura 14.** Geometria rasante num experimento de difração de raios X. A intensidade  $I_0$  dos raios X incidentes é reduzida para  $I(z)$  após atravessar uma distância  $z$  dentro do material [52].

O ângulo  $\alpha$  entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra é fixo, enquanto o ângulo de varredura do detector varia em  $2\theta$ . A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente.

Basicamente, o método consiste na difração de raios X monocromáticos pelos planos cristalinos da amostra. A diferença no caminho percorrido pelas ondas dentro do cristal ( $2d$

sen  $\theta$ ) deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é atendida quando um conjunto de planos desse cristal satisfaz a lei de Bragg, estabelecida pela equação 3.

$$2d \text{sen} \theta = n\lambda \quad (3)$$

Onde:

$d$  é a distância interplanar;

$\theta$  é o ângulo de difração;

$n$  é o número inteiro correspondente à ordem de difração e

$\lambda$  é o comprimento de onda do raios X incidente .

Se o espaçamento entre os planos paralelos se apresentar irregular, os perfis de difração obtidos não serão bem definidos. Este comportamento ocorre nos líquidos e em materiais amorfos. Da difração de raios X obtém-se um difratograma com o registro de intensidade da radiação em todos os ângulos da análise (os ângulos onde a lei de Bragg é satisfeita são registrados picos) [52]. A Figura 15 apresenta um difratograma de um filme fino de nitreto de titânio (TiN) depositado sobre vidro.

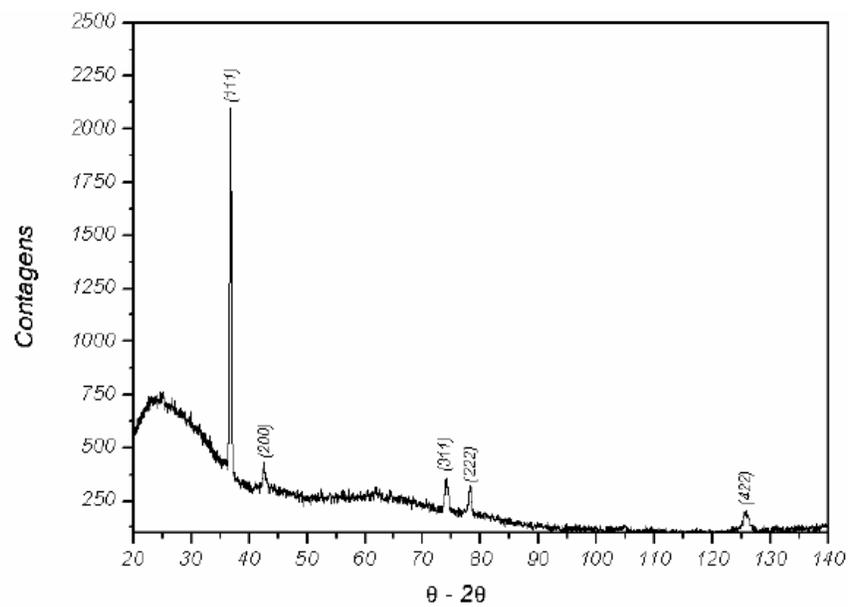
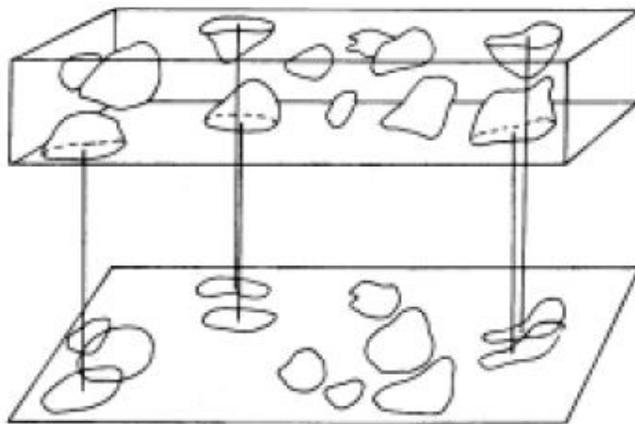


Figura 15. Difratograma do TiN sobre vidro [53].

Esta figura apresenta os planos cristalinos do filme fino correspondente aos picos característicos de TiN, bem como a localização em graus de cada pico. Esta localização em graus pode ser comparada através de padrões de difração existentes, confirmando as fases presentes no filme.

### **2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Esta técnica possui sistemas de coluna ótica e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia, que ao incidir sobre uma amostra ultrafina (entre 10 e 500nm), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes. As amostras são preparadas utilizando-se diferentes técnicas de afinamento e desbaste, permitindo que o feixe atravessasse toda a camada de material. A amostra é projetada em um anteparo fluorescente, que é redirecionada para um sistema computadorizado de captação de imagens. Quando o feixe de elétrons passa pela amostra, ocorre espalhamento devido às diferentes densidades dentro do material, ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. Quanto maior o número atômico, menor será o número de elétrons transmitido e mais escura será a imagem [54, 55]. A Figura 16 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão. Como pode ser observado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes característicos de elementos da microestrutura, distribuídos em toda a espessura do material.



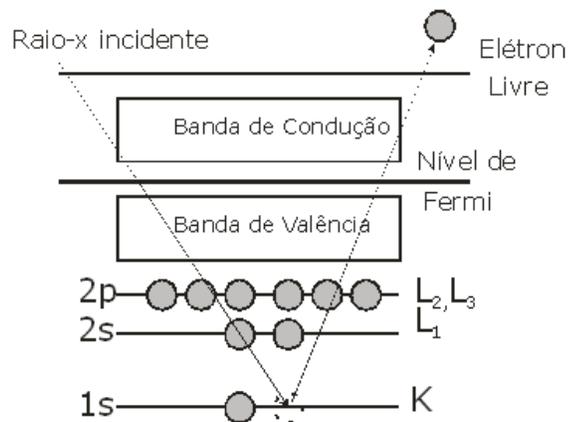
**Figura 16.** Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina [56].

Esta análise pode ser aplicada para observação de microestrutura, de organização molecular de vírus, tumores, defeitos de empilhamentos atômicos, análise de dimensões nanométricas dispersos em uma matriz, entre outras.

#### **2.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)**

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X é largamente usada para investigação de mudanças químicas e estruturais nas superfícies dos materiais, atingindo uma profundidade de análise de 10 nm [57]. Nesta técnica a superfície deve ser livre de contaminantes adquiridos em contato com o ar atmosférico, para tanto, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV, pressão =  $10^{-12}$  –  $10^{-8}$  mbar). Os fótons de raios X excitam os elétrons dos níveis internos da amostra através da transferência de energia. Uma parte destes elétrons receberá energia suficiente para sair da amostra. Estes fótons, que arrancam elétrons de níveis internos dos elementos da amostra, ocorrem através do efeito fotoelétrico conforme mostrado na Figura 17. A energia desses elétrons é característica do elemento de onde são emitidos, onde a posição dos picos reflete o estado químico de cada elemento. Os elétrons ejetados da amostra são coletados por um detector de elétrons capaz de contar o número de elétrons que saem da amostra com determinada energia (velocidade) em

um dado intervalo de tempo. Se os elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1% é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He para as quais a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena.



**Figura 17.** I Ilustração do efeito fotoelétrico [47].

Quando a radiação eletromagnética atinge um átomo, seus elétrons podem ser arrancados caso a energia seja suficientemente alta. Se a energia do fóton for muito baixa nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. Assim, a energia cinética dos elétrons crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. Esta energia é determinada pelo comprimento de onda da radiação. A física básica desse processo pode ser descrita pela equação de Einstein (4):

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A, \quad (4)$$

Onde,

$BE$  é a energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi;

$h\nu$  é a energia dos raios X incidentes, que é absorvida pelo átomo alvo;

$KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que serão detectados e

$\phi_A$  é a função do trabalho do material.

Sendo facilmente calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (conhecido),  $KE$  (determinado no experimento) e  $\phi$  (conhecido). Os espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons ( $BE$ ). Num espectro de XPS pode-se observar muitas vezes pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos. Estes deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. A energia, dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos, é geralmente comparada com valores padrões existente na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos [47, 54,55].

A Figura 18 mostra um espectro típico de fotoelétrons provenientes do orbital 3d de átomos de Mo. Pode se observar que possui um pico centrado em 228,96 eV, que se refere ao  $Mo^{4+}$  com estado químico correspondente ao  $MoS_2$ . O pico de  $Mo^{4+}$  pode conter uma outra componente centrada entre 231 – 232 eV, que se refere a  $Mo^{6+}$ . Este íon corresponde ao estado oxidado de molibdênio,  $MoO_3$ . De maneira geral, quanto maior o estado de oxidação do átomo emissor, maior a energia de ligação do fotoelétron.

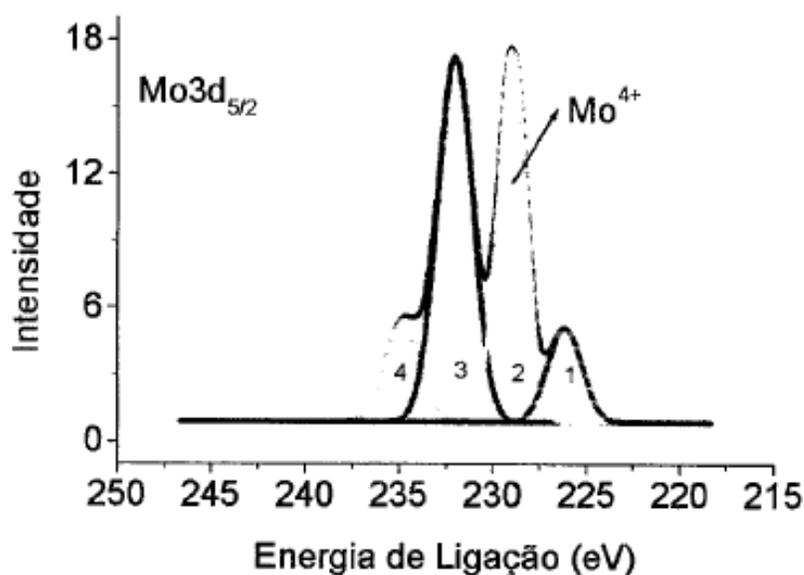


Figura 18. Espectro típico de XPS em energia dos picos Mo 3d<sub>5/2</sub>

### 2.2.5 Nanodureza

A dureza é uma propriedade mecânica que representa uma medida de resistência do material a uma deformação plástica localizada. Nesta técnica, um indentador é forçado na superfície da amostra sob condições controladas de carga e taxa de aplicação.

O principal objetivo das medidas de nanoindentação é a determinação da propriedade mecânica de dureza ( $H$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Pode-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800 nm até 10 nm de profundidade [57].

Nos sistemas de nanoindentação, propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. Em uma medida de dureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador. Este, geralmente com ponta de diamante com determinada forma, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do indentador são medidos.

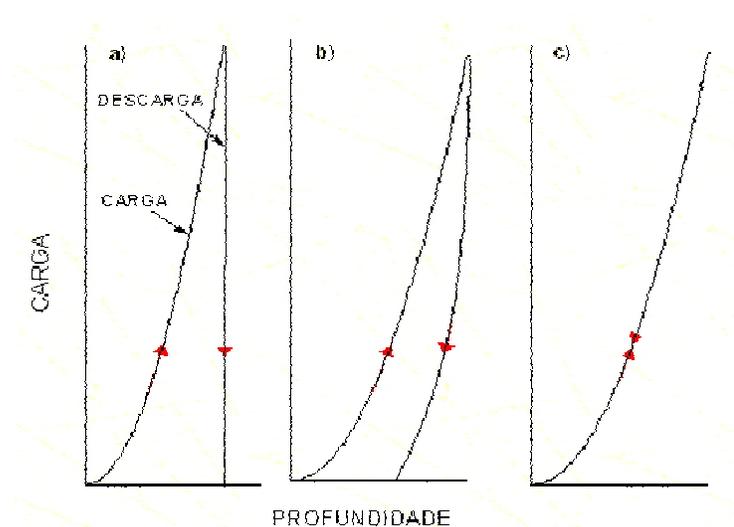
Geralmente, isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra.

Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato

permanece constante durante todo o ensaio. No indentador a área de contato se modifica com a penetração [56].

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Uma típica curva da profundidade de penetração do indentador como uma função da carga aplicada é mostrada na Figura 19. Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$ . As cargas aplicadas em materiais não muito duros são da ordem de mN.

Quando as caracterizações são realizadas com penetrador tipo Berkovich, a qual apresenta base triangular, os dados obtidos da curva carga / profundidade são analisados utilizando o método proposto por Oliver Pharr. A Figura 20 (a) mostra a indentação, a carga  $P$  e a profundidade de penetração  $h$  que são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga-profundidade. A Figura 20 (b) ilustra o princípio geral da determinação de propriedades nanomecânicas, onde a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$ .



**Figura 19.** Curvas de carregamento e descarregamento em materiais a) totalmente plásticos, b) elasto-plásticos e c) totalmente elásticos [58].

Nessa profundidade ocorrem deformações elásticas e plásticas. Após a retirada total da carga aplicada, a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual, devido ao penetrador utilizado durante o teste de indentação [59,60]. A Figura 20 mostra a representação esquemática da indentação.

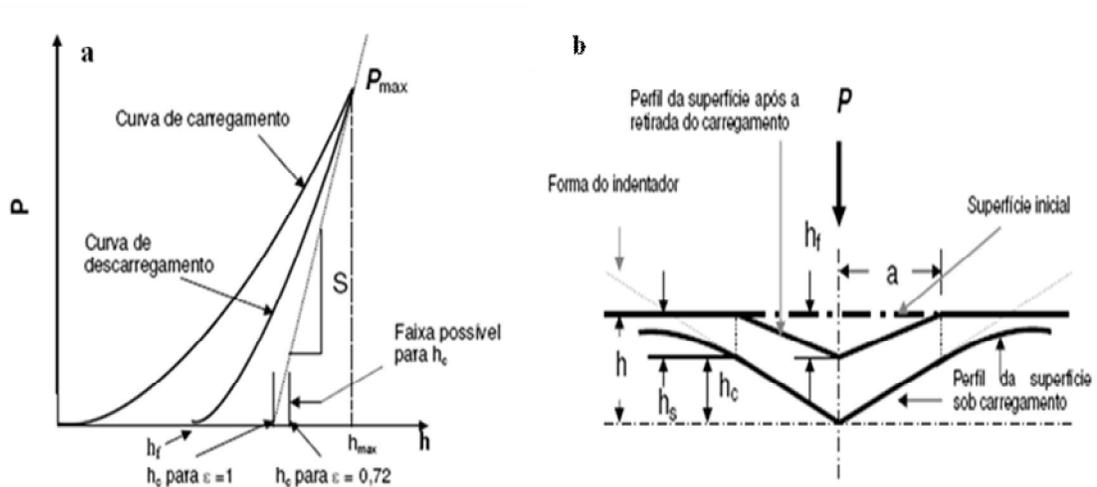
$h_f$  : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica),

$h_c$  : profundidade de contato (em que o indentador está realmente em contato com o material),

$h_s$  : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ( $h_s = h - h_c$ ),

$h_{max}$  : profundidade de penetração do indentador,

$h_p$  : profundidade por extrapolação.



**Figura 20.** Representação esquemática: a) carregamento/descarregamento e b) seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [61].

É observado que o valor da dureza, utilizando-se a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante uma definição mais convencional (microdureza), na qual a grande diferença está na geometria de contato (ponta) e a amostra. Sendo determinada pela medida direta do tamanho da impressão residual, onde a área de contato permanece constante durante todo o ensaio [60,62,63].

### 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os métodos experimentais utilizados para preparar os filmes de TiN/MoS<sub>2</sub> através da técnica de *magnetron sputtering* com os parâmetros do processo e as técnicas de análise empregadas, informando propriedade mecânica, morfológica, físico-química e estruturais dos filmes finos depositados.

#### 3.1 Preparação e caracterização das amostras

Para este estudo foram utilizadas amostras de silício, poliestireno (PS) e carbono. Para limpeza superficial das amostras de silício, estas foram imersas no solvente acetona (Acetona PA- ACS, marca Fmaia, 99,5% de pureza) em ultrassom por trinta minutos. Em seguida, em ácido fluorídrico 5% por trinta minutos e finalmente em banho de água deionizada. Após essas imersões, as amostras foram colocadas imediatamente na câmara de vácuo do *sputtering*, que foi bombeada até uma pressão de  $5 \times 10^{-7}$  mbar.

A escolha dos substratos está relacionada com as técnicas de análise utilizadas para caracterização dos filmes. O substrato de carbono foi utilizado para análise de RBS, substrato de PS usado para análise de MET, enquanto o substrato de silício para análise DRX, nanodureza e XPS.

As análises quantitativas e elementares foram determinadas através da análise de RBS em um acelerador de íons tipo Tandem de 3MeV, utilizando feixe de íons monoenergético de He<sup>+</sup> de 2MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165 °, do Instituto de Física da UFRGS.

A estrutura cristalina foi determinada por difração utilizando radiação K<sub>α</sub> de Cu em incidência rasante de 1° no equipamento Shimadzu, modelo D-6000 utilizando radiação CuK<sub>α</sub> (U= 40 kV e I = 30 mA) da UCS.

Os ensaios de nanodureza das amostras foram obtidos em um equipamento usando um nanodurômetro marca Micro Materials, modelo Nano Test 600, com indentador do tipo Berkovich com taxa de carga de  $0,06 \text{ mN.s}^{-1}$  e uma profundidade de indentação máxima de 50 nm realizado no laboratório de propriedades nanomecânicas da UCS.

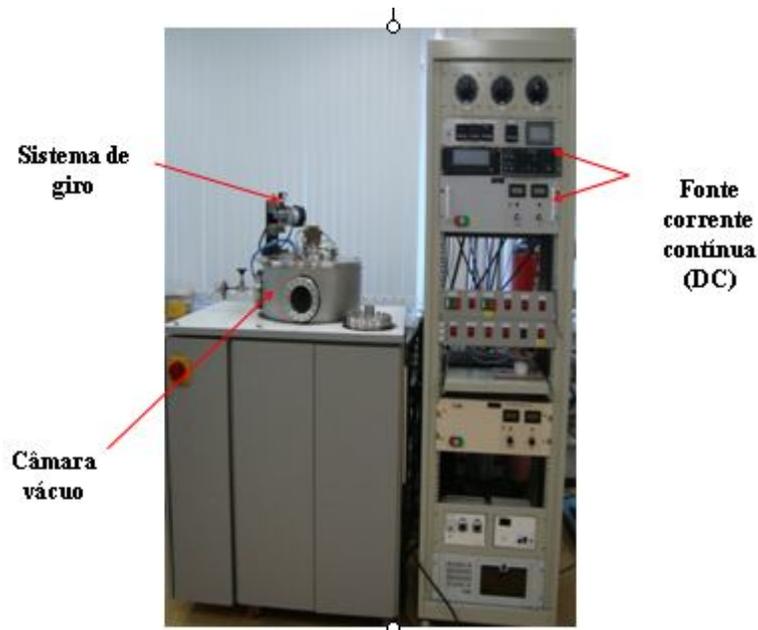
A análise das ligações químicas presentes nos filmes foi realizada pela técnica de XPS com equipamento marca Omicron SPHERA usando uma radiação Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV), com um ângulo de 60°.

Para análise de morfologia e da microestrutura do material foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão FEI, Morgagni 268D operando com tensão de aceleração de 80 kV. As amostras foram embutidas em resina epóxi, para após serem curadas sob temperatura de 50 °C, por 72 horas. Foram realizados corte ultra-finos das amostras (70 nm) no ultramicrotomo com lâmina de diamante em ângulo de 35°. Esta análise foi realizada no laboratório de microscopia da Universidade Federal do Recife.

### **3.2 Deposição dos filmes finos de TiN/MoS<sub>2</sub>**

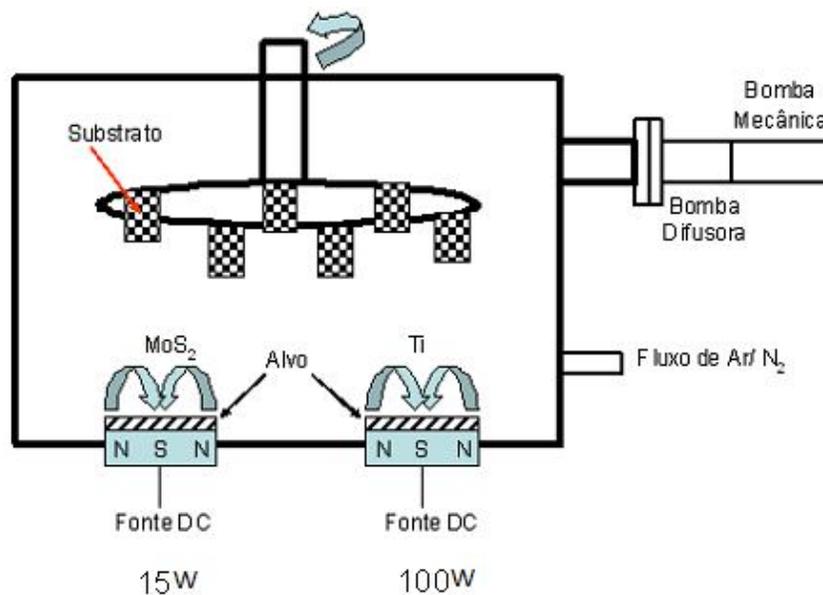
Para depositar os filmes finos de TiN/MoS<sub>2</sub> foi utilizado um equipamento de *magnetron sputtering* de um dos laboratórios do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), o Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul. Este equipamento possui uma câmara de 50 litros composta por dois alvos e seis porta amostras que podem ser inseridos substratos de até 95 mm de diâmetro cada um. Os alvos funcionam independentes através da utilização de duas fontes de corrente contínua e podem ainda ser empregados para fazer co-deposição de materiais diferentes ou de multicamadas de filmes finos. Na Figura 21 é mostrado o equipamento utilizado para depositar os filmes estudados neste trabalho.

Para este trabalho, utilizou-se o sistema de porta-amostra giratório e as duas posições para alvos, permitindo a co-deposição dos filmes finos. Foi utilizado um alvo de Ti (pureza > 99,995%), outro de MoS<sub>2</sub> (pureza > 99%), gás argônio (Ar) e nitrogênio (N<sub>2</sub>).



**Figura 21.** Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT [autora].

Na Figura 22 é possível verificar a disposição dos principais componentes no interior da câmara. Com a utilização de N<sub>2</sub> como espécie reativa tem-se a caracterização de um *sputtering* reativo. O sistema de giro do porta amostra permite a formação de um filme de TiN e MoS<sub>2</sub> em proporções diferentes, pois é possível programar o ciclo de deposição estabelecendo determinadas paradas da amostra sobre cada alvo.

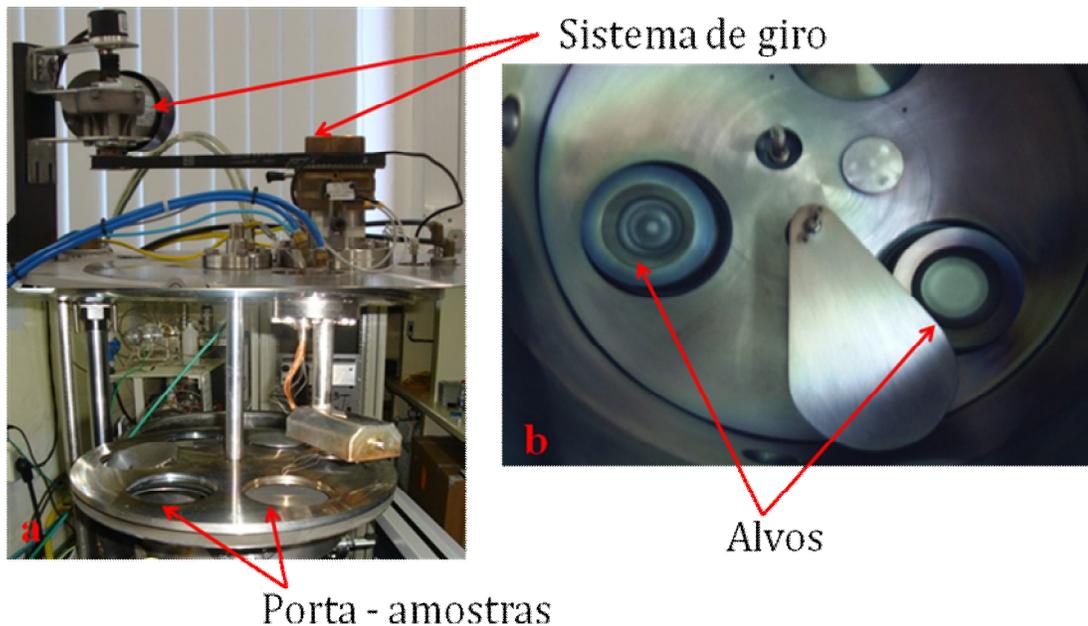


**Figura 22.** Representação esquemática da co-deposição [autora].

A Figura 23 (a) apresenta a imagem da câmara de vácuo aberta, indicando o sistema de giro localizado na parte superior da câmara, onde através de uma programação lógica é possível obter diferentes composições dos elementos presentes nas amostras. Na parte inferior do porta amostra existe uma chapa cilíndrica com um furo de diâmetro igual a 100 mm. Esta chapa permite que somente uma amostra por vez seja depositada, ou seja, somente a amostra que tiver o furo na parte inferior receberá o revestimento.

Na Figura 23 (b) é indicada a posição em que cada alvo está localizado dentro da câmara. Desta forma como as amostras estão sobre os alvos, com o sistema de rotação é possível controlar o tempo necessário que cada amostra permanece individualmente sobre determinado alvo, permitindo um controle preciso da estequiometria dos elementos presentes no filme fino.

Para verificar a influência do MoS<sub>2</sub> nos revestimentos de TiN, todos os filmes finos foram depositados com os principais parâmetros de deposição mantidos constantes, modificando somente o tempo de permanência da amostra sobre o alvo de Ti e MoS<sub>2</sub>.

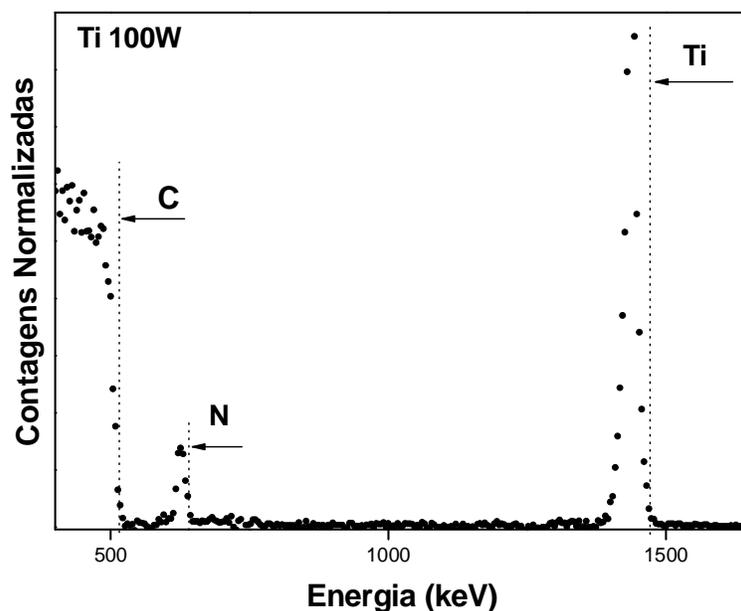


**Figura 23.** Equipamento de deposição a) sistema de giro e porta amostra b) localização dos alvos na câmara [autora].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

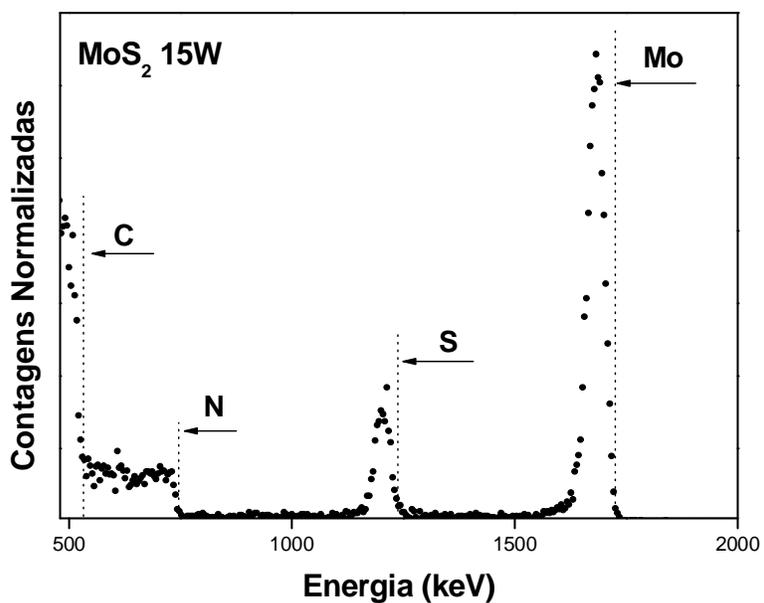
### 4.1 Análise quantitativa e elementar

A primeira etapa deste trabalho consistiu na obtenção dos parâmetros de deposição para o TiN estequiométrico ( $N/Ti=1$ ), ou seja, obter uma proporção de um átomo de Ti para um átomo de N, sendo que nesta proporção o TiN apresenta as melhores propriedades tribológicas. Da mesma forma foram feitas deposições para obtenção de  $MoS_2$  estequiométricos ( $S/Mo=2$ ). Para atingir este objetivo foram variados diversos parâmetros: pressão de trabalho, potência no alvo e razão de gás argônio/nitrogênio. A Figura 24 mostra um espectro típico de TiN obtido através da análise de RBS, onde foi possível identificar os elementos presentes no filme. Observou-se a presença de titânio, nitrogênio e substrato de carbono. Este substrato é utilizado nas medições de RBS, a fim de eliminar o elevado sinal de fundo do substrato de silício (Si). Para obter o filme de TiN estequiométrico (razão  $Ti/N=1,1$ ) foi utilizado uma razão  $Ar/N$  de 0,85 e uma potência de 100 W.



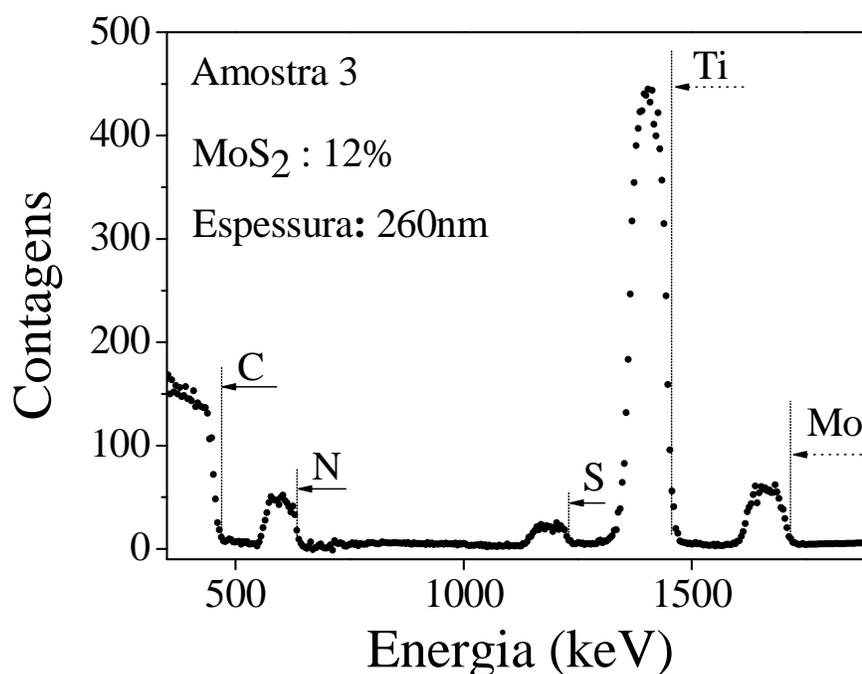
**Figura 24.** Espectro de um filme de TiN depositado sobre substrato de carbono, obtido por RBS.

Realizou-se experimentos semelhantes para a deposição de  $\text{MoS}_2$ , sendo que a razão Mo/S encontrada foi de aproximadamente 1,9. A Figura 25 mostra um espectro típico de  $\text{MoS}_2$  obtido através desta análise, onde foi observado a presença de molibdênio, enxofre, nitrogênio e o substrato de carbono.



**Figura 25.** Espectro de um filme de  $\text{MoS}_2$  depositado sobre substrato de carbono, obtido por RBS.

Após a definição de todos os parâmetros para obter TiN e MoS<sub>2</sub> estequiométricos, foram depositados diversos filmes finos com a mistura dos dois componentes TiN/MoS<sub>2</sub> (co-deposição), sendo que a maior parte do filme é composta de TiN (matriz) e em menor quantidade o MoS<sub>2</sub>. A Figura 26 mostra um espectro típico de um filme de TiN/MoS<sub>2</sub> depositado sobre substrato de carbono. Neste espectro podem-se notar os picos de Mo, Ti, S, N e do substrato de C. Dentro da sensibilidade da técnica de RBS, este espectro mostra também que os filmes são livres de contaminantes como O, que poderiam modificar várias de suas propriedades, como dureza e adesão. Obtendo a área embaixo do pico para cada elemento foi possível calcular quantos átomos por centímetro quadrado (atm/cm<sup>2</sup>) estão presentes no filme. Com estes dados foi estimado a espessura e a quantidade de TiN e MoS<sub>2</sub> em função do tempo de deposição. Com o RBS foi calculado a espessura do filme para cada amostra, em torno de 250 nm no substrato de silício e 70 nm no substrato de polímeros. Também foi possível estabelecer o percentual de MoS<sub>2</sub> no filme depositado, e com esta variação observar a mudança de comportamento dos filmes.



**Figura 26.** Espectro de um filme de TiN/MoS<sub>2</sub> depositado sobre carbono, obtido por RBS.

Para realização deste trabalho, diversas amostras foram depositadas com diferentes razões TiN/MoS<sub>2</sub>. Tendo em vista que o objetivo principal era verificar a influência de MoS<sub>2</sub> nos filmes de TiN, filmes finos de TiN/MoS<sub>2</sub>, com variação da concentração de percentual atômico de MoS<sub>2</sub> entre 2,9 % a 40,3 %, foram selecionadas para este estudo. Todos os parâmetros de deposição, com exceção do tempo de permanência da amostra sobre o alvo de MoS<sub>2</sub>, foram mantidos constantes. A Tabela 1 mostra os parâmetros utilizados para deposição de filmes finos de TiN e MoS<sub>2</sub> utilizados para obtenção dos filmes analisados neste trabalho.

A Tabela 2 mostra o tempo de permanência de cada amostra nos alvos MoS<sub>2</sub> e a quantidade de MoS<sub>2</sub> calculada por RBS presente em cada filme.

**Tabela 1-** Parâmetros de deposição dos filmes finos TiN/ MoS<sub>2</sub>.

Parâmetros de deposição	
Potência Ti DC (W)	100
Potência MoS <sub>2</sub> DC (W)	15
Fluxo de Ar (sccm)	3
Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	3,5
Distância do alvo da amostra (cm)	12
Pressão trabalho (mbar)	3x10 <sup>-3</sup>
Tempo de parada da amostra no alvo de Ti (s)	240
Tempo de parada da amostra no alvo de MoS <sub>2</sub> (s)	0,5-10
Tempo de deposição (s)	1800

**Tabela 2-** Descrição dos filmes de TiN/MoS<sub>2</sub>.

Amostra	Tempo permanência alvo Ti (s)	Tempo permanência alvo MoS <sub>2</sub> (s)	Quantidade MoS <sub>2</sub> (at%)
1	240	0,5	2,9
2	240	1	4,3
3	240	3	12,0
4	240	5	19,0
5	240	7	28,1
6	240	10	40,3

#### 4.2 Análise das ligações químicas

Para análise das informações do ambiente químico em que os elementos dos filmes finos se encontram, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) nas regiões de Mo 3d, S 2p, Ti 2p e N 1s observada antes e após os testes de desgaste mecânico.

As análises de XPS apresentadas a seguir se referem a Amostra 3, somente para exemplificar, pois todas as outras amostras tiveram o mesmo comportamento. A Figura 27a apresenta a região do Mo 3d onde observa-se a posição da energia de ligação do Mo 3d<sub>5/2</sub> em 229,3 eV correspondente a ligação de Mo-S<sub>2</sub>. A posição de energia para o Mo 3d<sub>3/2</sub> em 232,7 eV corresponde a ligação de molibdênio em estado oxidado (Mo-S-O<sub>x</sub>). A Figura 27b mostra a região do S 2p onde pode ser observado a posição da energia de ligação de 161,7 eV correspondente a ligação S<sub>x</sub>-Mo. Em 163,5 está a ligação referente a Mo-S<sub>2</sub> estequimétrico e em 170,4 eV observa-se a ligação de enxofre e molibdênio em estado oxidado (Mo-S-O<sub>x</sub>).

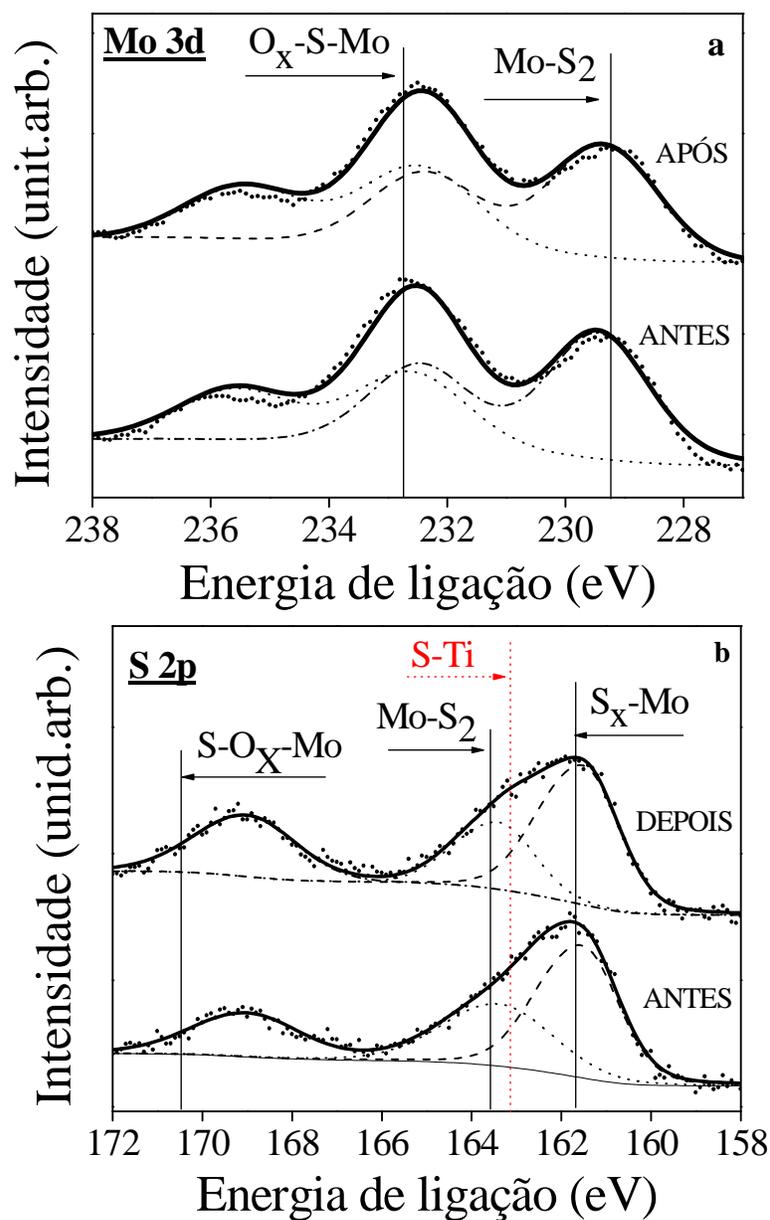
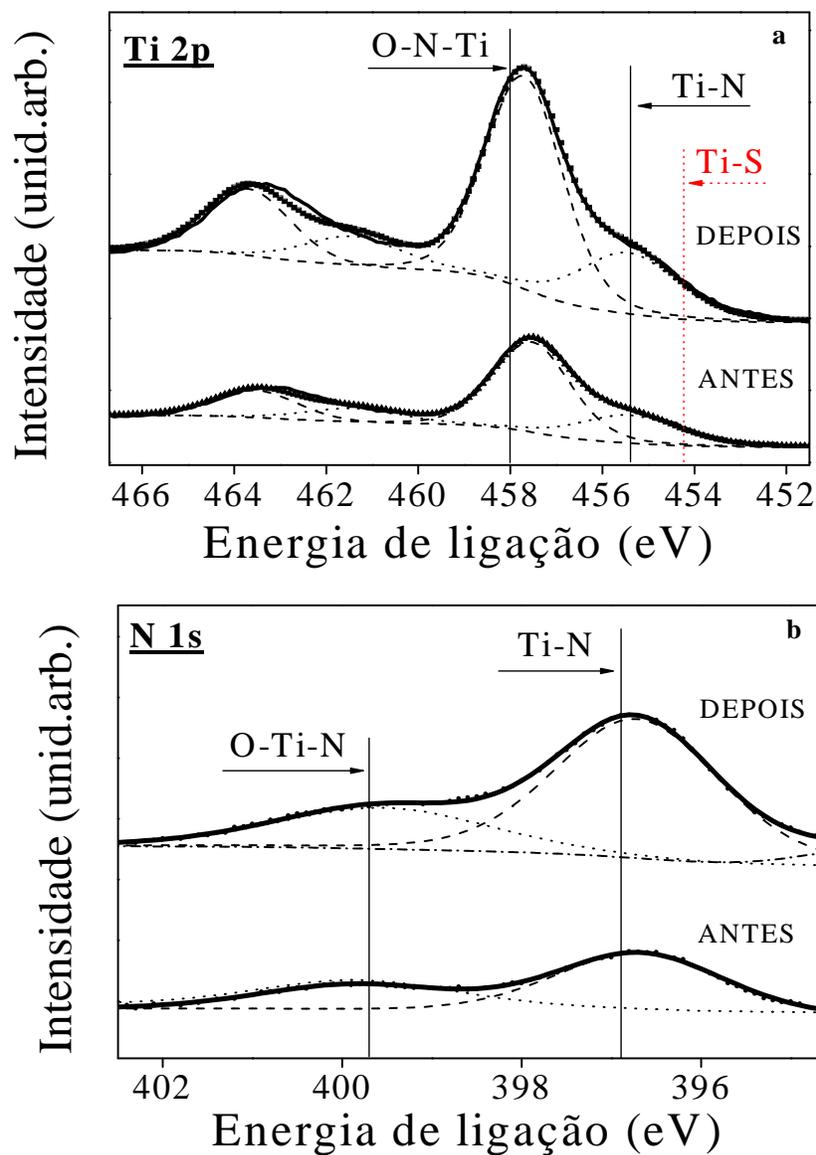


Figura 27. Espectros de XPS para amostra 3: a) Mo 3d e b) S 2p.

Nota-se na Figura 27b que a energia de 163,1 eV, representada pela linha vermelha, corresponde a ligação química do S-Ti. A existência deste composto é citada em outros trabalhos, porém neste estudo não foi observada a presença desta ligação.

A Figura 28a mostra a região do Ti 2p, a energia de ligação do Ti 2p<sub>3/2</sub> em 455,3 eV

correspondente a ligação de Ti-N. A energia para o Ti  $2p_{1/2}$  em 458 eV corresponde a ligação de titânio oxidado (Ti-N-O).



**Figura 28.** Espectros de XPS para amostra 3: a) Ti 2p e b) N 1s.

A Figura 28b mostra a região do N1s onde pode ser observado a posição da energia de ligação em 396,9 eV correspondente a ligação de Ti-N. A energia de 399,7 eV corresponde a nitrogênio oxidado (Ti-N-O). Verifica-se ainda na Figura 28a que a energia de 454,2 eV, representada pela linha vermelha, corresponde a ligação química do Ti-S, contudo neste estudo não foi observado formação deste composto.

A presença de oxigênio ligado com todos os elementos se deve provavelmente pela oxidação superficial da amostra, uma vez que as informações coletadas do XPS são 10nm abaixo da superfície.

Pode-se observar que a energia de ligação vista nas Figuras 27 e 28 se mantém na mesma posição antes e depois do desgaste, não ocorrendo formação de outros compostos após as amostras serem submetidas a uma deformação plástica superficial. Todas as energias de ligação foram consultadas no site do Nist [64].

Este resultado confirma que a fase de  $\text{MoS}_2$  está presente no filme desde a deposição. Também se observou ligações Ti-N e Mo-S, não havendo modificação antes e depois do desgaste [13]. Outro comentário diz respeito a não existência do composto TiS para os filmes depositados neste trabalho. Através da análise de XPS não foi observada a ligação Ti-S, a qual indicaria a formação do composto TiS. A ausência deste composto pode ser justificada por duas observações abordadas a seguir.

A primeira observação se refere a Figura 29 e Figura 30, onde é apresentado o diagrama de Ellingham para a reação do TiN e TiS, respectivamente. Este diagrama apresenta a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) em função da temperatura, este fornece a informação de qual reação é mais estável, quanto mais abaixo do gráfico a reação se encontra, mais espontaneamente a reação acontece. Observando-se os gráficos percebe-se que na temperatura ambiente o TiN apresenta  $\Delta G = -150\text{Kcal/mol}$  e o TiS  $\Delta G = -115\text{Kcal/mol}$  [65-66]. Analisando estes valores nota-se que a reação que apresenta a menor energia é do TiN, ou seja, possui a reação mais estável e que acontece espontaneamente.

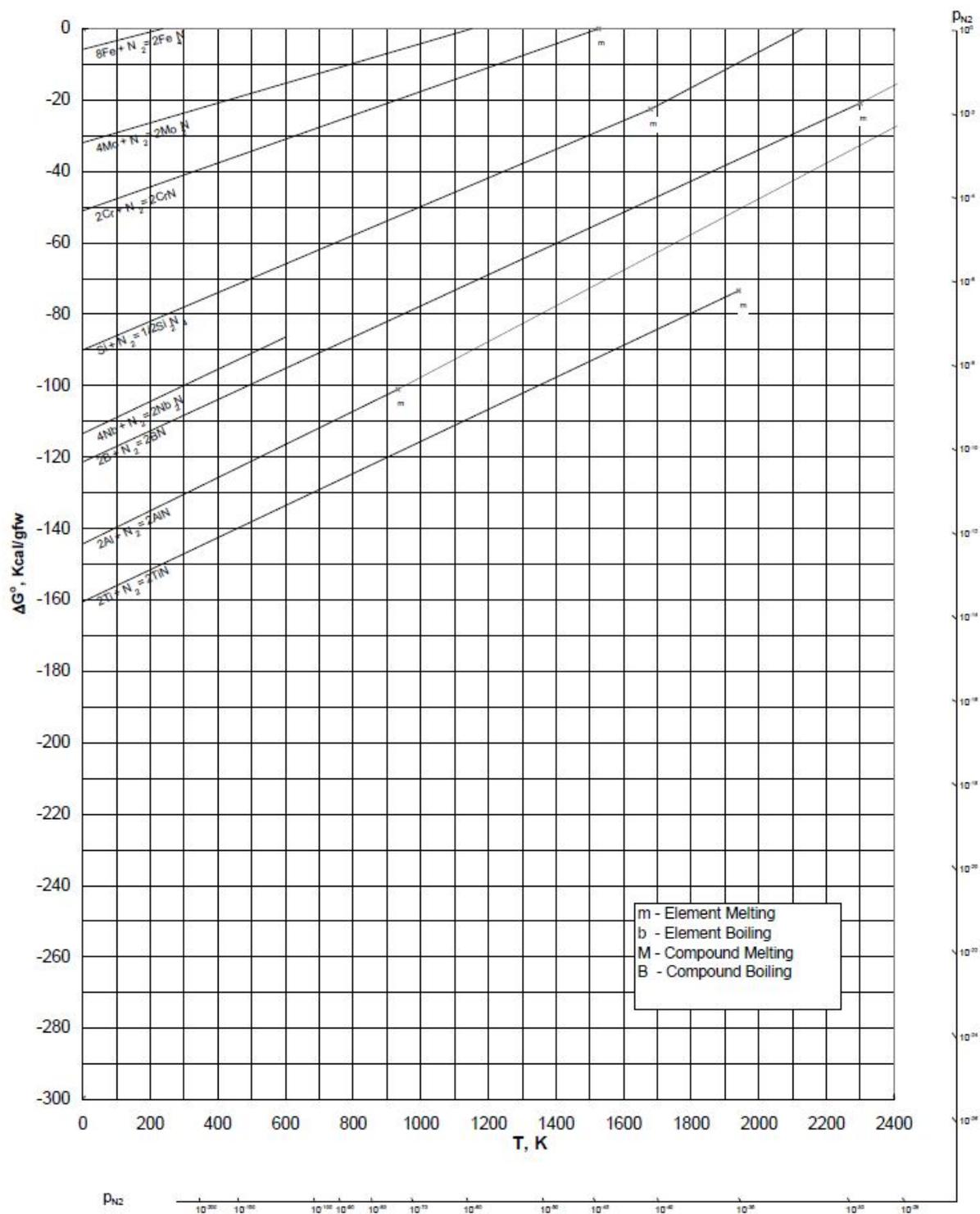


Figura 29. Diagrama de Ellingham para uma série de Nitretos [65].

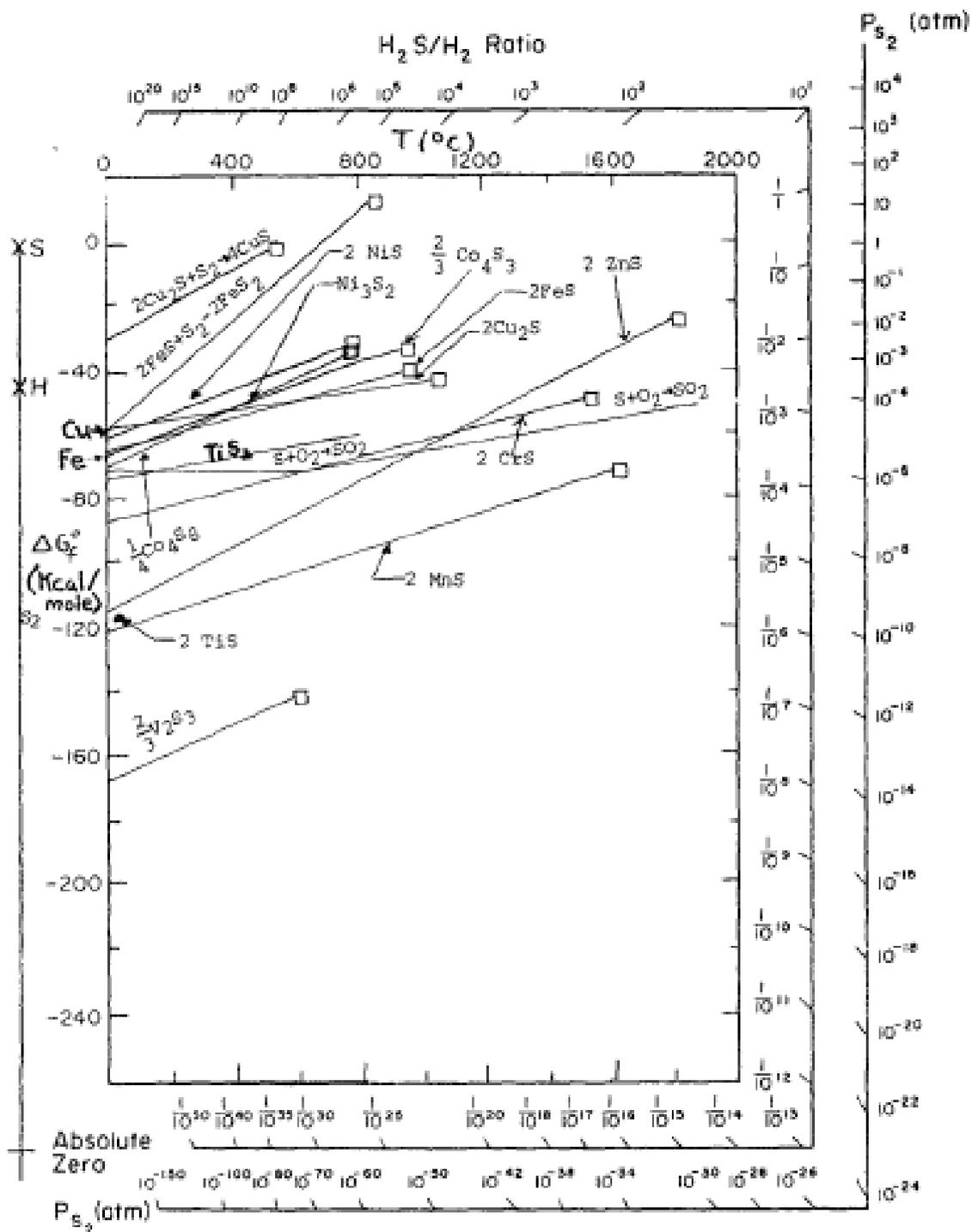


Figura 30. Diagrama de Ellingham para uma série de Sulfetos [66].

A segunda observação é sobre o raio iônico do N e do S. O S possui um raio de 0,184 nm e o N<sub>2</sub> de 0,01 nm. Sendo o raio do enxofre 1700 % maior que o raio do nitrogênio.

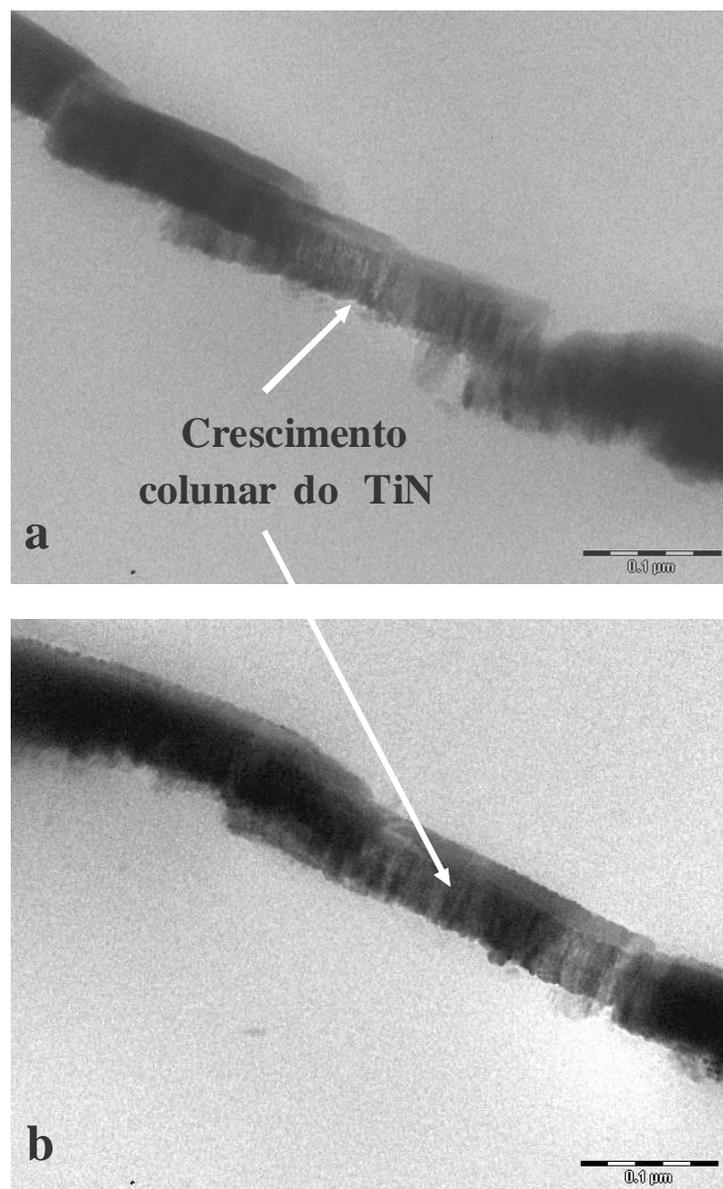
Por estes dois indicativos é pouco provável que ocorra a substituição de N por S na rede cristalina do TiN.

### **4.3 Análise da estrutura morfológica**

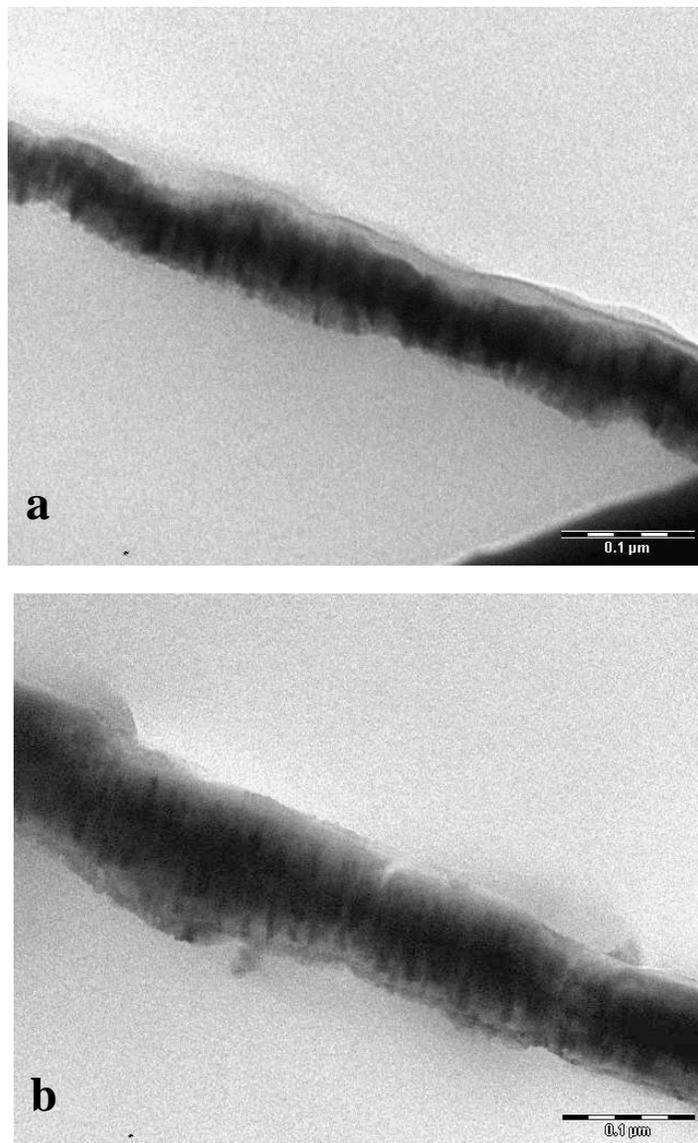
O MET para as amostras 2 a 6 são mostrados nas Figuras 31 a 34, sendo que as partes mais escuras são de MoS<sub>2</sub> e a parte cinza clara é a matriz de TiN. O MoS<sub>2</sub> aparece na coloração mais escura porque possui maior densidade eletrônica do que o TiN.

A Figura 31 e 32 mostram a imagem da amostra 2 (4,3 % de MoS<sub>2</sub>), 3 (12 % de MoS<sub>2</sub>), respectivamente. Observa-se o crescimento colunar do TiN, comportamento típico deste composto quando depositado como filme fino. Visualizando a imagem é difícil de perceber a presença de MoS<sub>2</sub>, não tem resolução suficiente. Possivelmente porque o MoS<sub>2</sub> está em pequena quantidade e em partículas muito pequenas.

Para a amostra 3 observa-se que uns pontos mais escuros começam a aparecer com maior nitidez. Estes pontos provavelmente são de MoS<sub>2</sub>, porque devido a maior densidade eletrônica que o TiN ele se precipita e aparece com coloração mais escura.

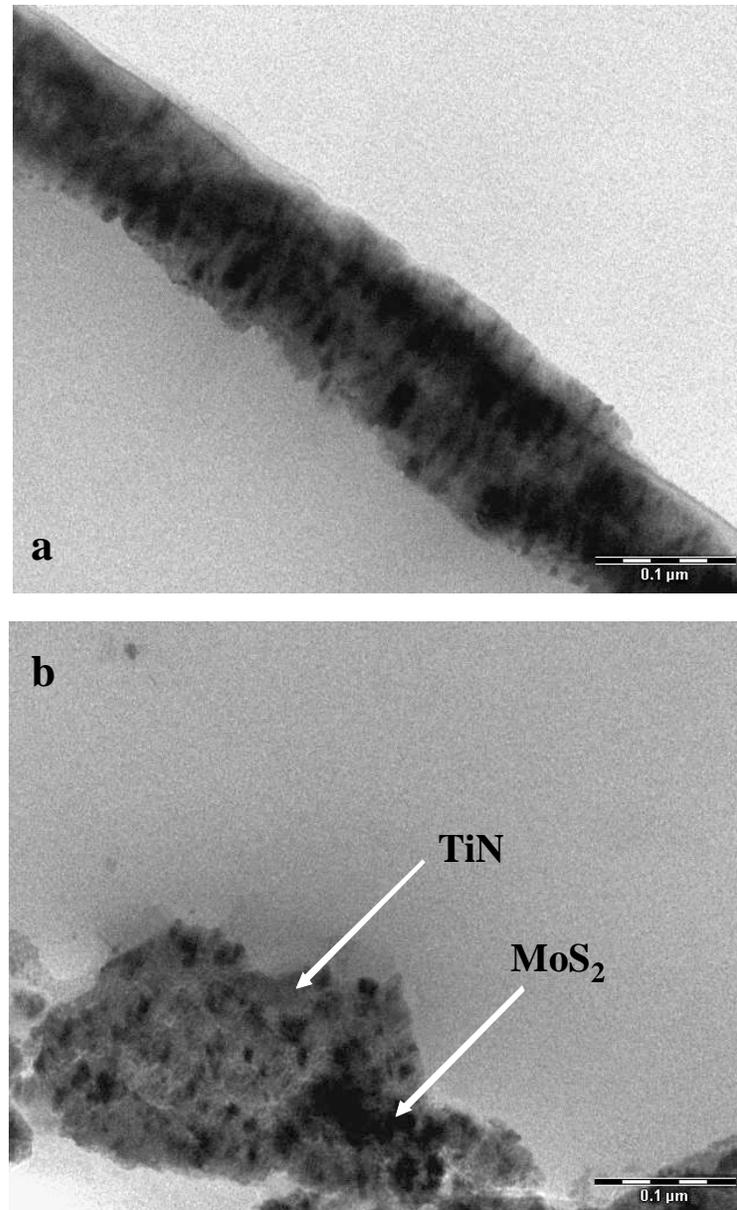


**Figura 31.** Micrografia de MET dos filmes da amostra 2 (4,3 % de MoS<sub>2</sub>)



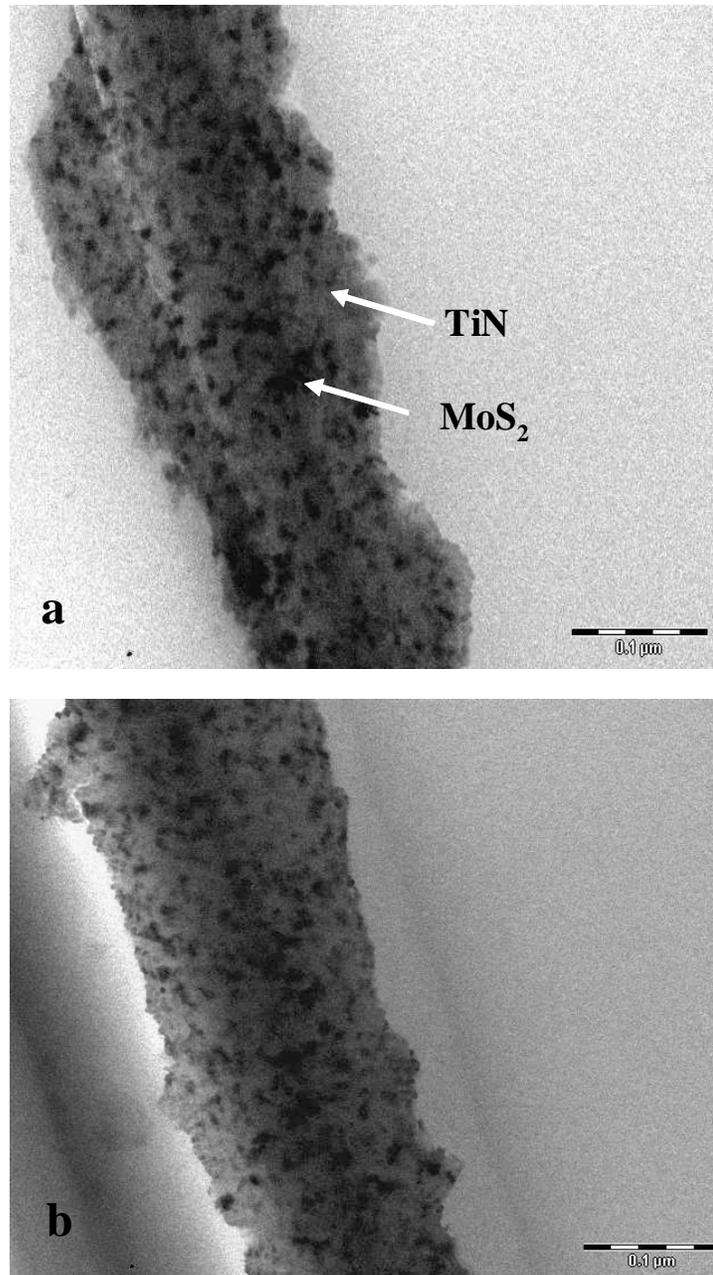
**Figura 32.** Micrografia de MET dos filmes da amostra 3 (12 % de MoS<sub>2</sub>)

Na Figura 33 é apresentado amostra 5 com 28,1 % de MoS<sub>2</sub>, observa-se uma melhor visualização das partículas com o aumento da quantidade de MoS<sub>2</sub>, uma melhor percepção que realmente são partículas do lubrificante sólido.



**Figura 33.** Micrografia de MET dos filmes da amostra 5 (28,1 % de MoS<sub>2</sub>) .

Na Figura 34 observa-se a amostra 6 que possui 40,3 % de MoS<sub>2</sub>, nota-se nitidamente que houve um aumento no número de partículas em comparação às amostras anteriores e que as mesmas estão distribuídas na matriz de TiN.



**Figura 34.** Micrografia de MET dos filmes da amostra 6 (40,3 % de MoS<sub>2</sub>) .

A análise de MET permite assegurar que os filmes obtidos por co-deposição não formaram multicamadas e as partículas de MoS<sub>2</sub> estão distribuídas na matriz de TiN. Sobre a segregação de MoS<sub>2</sub> nos contornos de grão mencionado anteriormente [7,2] as imagens de

MET não confirmam esta possibilidade, porque as imagens mostram partículas de MoS<sub>2</sub> de 10-20 nm na matriz de TiN para todas as amostras depositadas.

Em trabalhos específicos de TiN como matriz e inclusão de MoS<sub>2</sub> não foi observado imagens semelhantes, a maioria utiliza microscopia eletrônica de varredura que não possui resolução suficiente para identificar imagens semelhantes. São poucos os artigos que utilizam MET, e destes as imagens apresentadas são de multicamadas não sendo observadas imagens com partículas dispersas como neste trabalho.

#### **4.4 Análise das fases cristalinas**

Os resultados de DRX para filmes de TiN e MoS<sub>2</sub> puros e TiN/MoS<sub>2</sub> depositados sobre substrato de silício são mostrados na Figura 35. Verifica-se a existência dos picos característicos de cada fase dos compostos (TiN e MoS<sub>2</sub>), identificados através da consulta dos padrões de difração. Corroborando com os resultados de XPS não se observou fases distintas com formação de novos compostos, somente os que foram depositados. Observa-se o comportamento dos filmes de TiN/MoS<sub>2</sub> a medida que aumenta a concentração de MoS<sub>2</sub>. Comparando com o TiN puro, existe uma significativa mudança nos picos de TiN, se deslocando para ângulos menores, comportamento mais acentuado para amostra 6, possivelmente devido à um aumento no espaçamento interplanar na rede cristalina do TiN. Alguns artigos justificam este comportamento sugerindo a substituição do N por S na rede cristalina do TiN, formando o composto TiS [6,7,12]. Porém, como comentado anteriormente, neste estudo não foi observado por XPS e DRX a formação deste composto.

Na análise de DRX da Figura 35 percebe-se a ausência da orientação do plano basal do MoS<sub>2</sub> (0 0 2) em 14°, sendo esta orientação cristalográfica um importante fator no desempenho da superfície. A existência ou não deste plano basal é totalmente dependente das condições de deposição, e está relacionada com a posição que a estrutura se posiciona no

substrato. Quando existe o plano (0 0 2) significa que as estruturas se depositaram paralelamente na superfície do substrato e do contrário as estruturas se posicionaram perpendiculares ao substrato, não apresentando a formação deste pico [43].

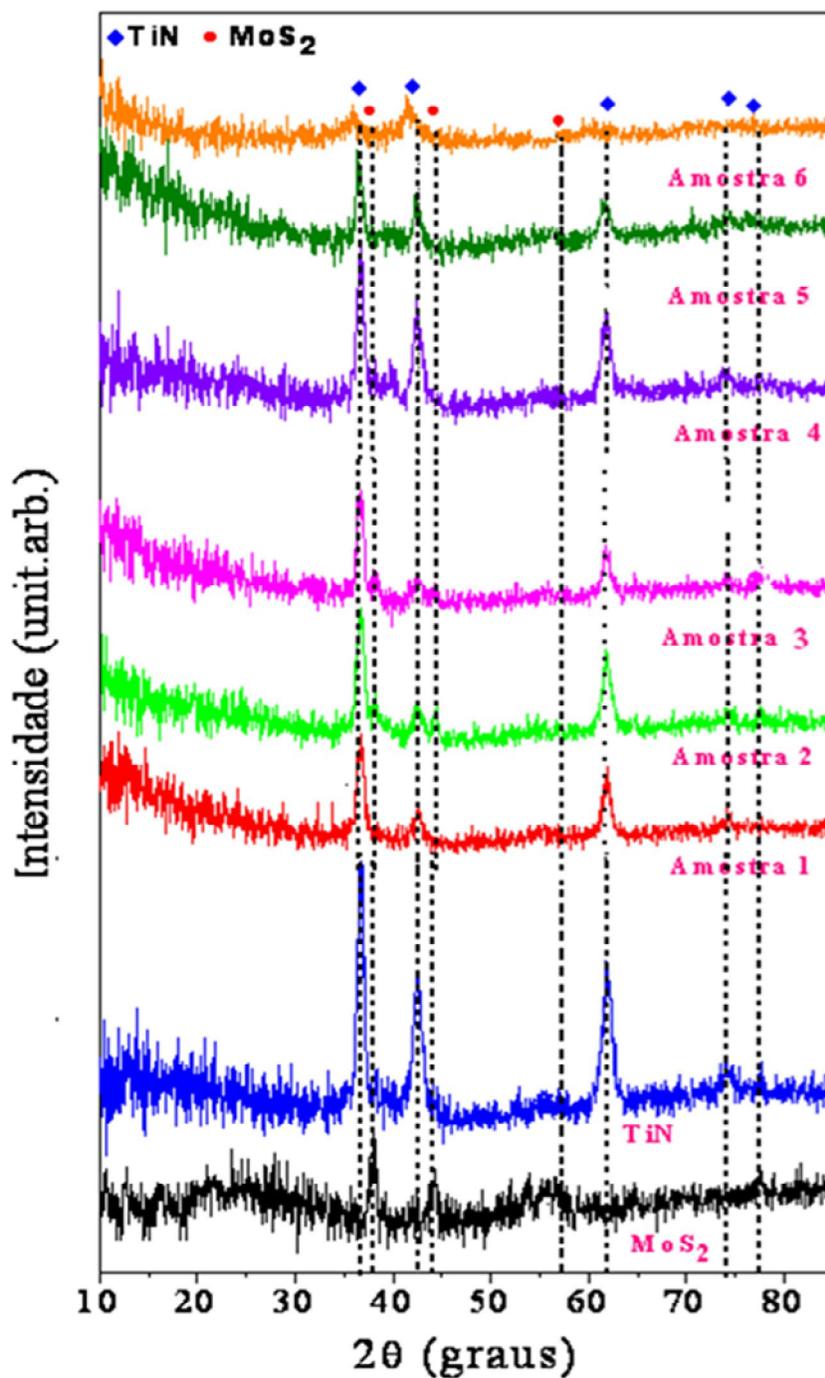


Figura 35. Difratoograma de difração de raios X do filme de TiN/ MoS<sub>2</sub> antes desgaste.

Outra observação nos filmes de TiN/MoS<sub>2</sub> é que não foi evidenciado, ou muito pouco, os picos de difração de MoS<sub>2</sub>. Baseado em trabalhos anteriores, três possibilidades podem ser viáveis: a) as partículas de MoS<sub>2</sub> estão em estado nanocristalino ou, b) Mo e S estão separados sem formação do composto ou, c) a estrutura do MoS<sub>2</sub> está em estado amorfo. Nas imagens de MET para as amostras 5, existem muitos aglomerados com diâmetros de até 20 nm e através da própria análise de DRX não se observou fases de S e Mo separados, excluindo as possibilidades a e b. Provavelmente as partículas de MoS<sub>2</sub> estão amorfas, como observado em outros trabalhos para estes filmes finos [2,13,36,67].

Na Figura 36 observa-se o gráfico de difração de raios X das mesmas amostras, porém após serem submetidas a um desgaste na superfície. Nota-se que as amostras não sofreram mudança de fase, mantiveram-se as fases de TiN e MoS<sub>2</sub> individualmente. Observa-se também o mesmo comportamento quanto ao deslocamento dos picos de TiN para ângulos inferiores.

Para confirmar a hipótese que as partículas de MoS<sub>2</sub> possivelmente estão em estado amorfo foi realizado um tratamento térmico (500 °C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio), para fornecer energia suficiente para passar de amorfo para cristalino. Na Figura 37 é mostrado o resultado de DRX da amostra 4 antes e após tratamento térmico, onde pode ser observado que a fase de MoS<sub>2</sub> aparece com maior nitidez e os picos de TiN diminuem de intensidade após o tratamento térmico, sugerindo uma competição das fases de TiN e MoS<sub>2</sub>. Com esta análise é possível afirmar que o MoS<sub>2</sub> estava em estado amorfo no filme de TiN.

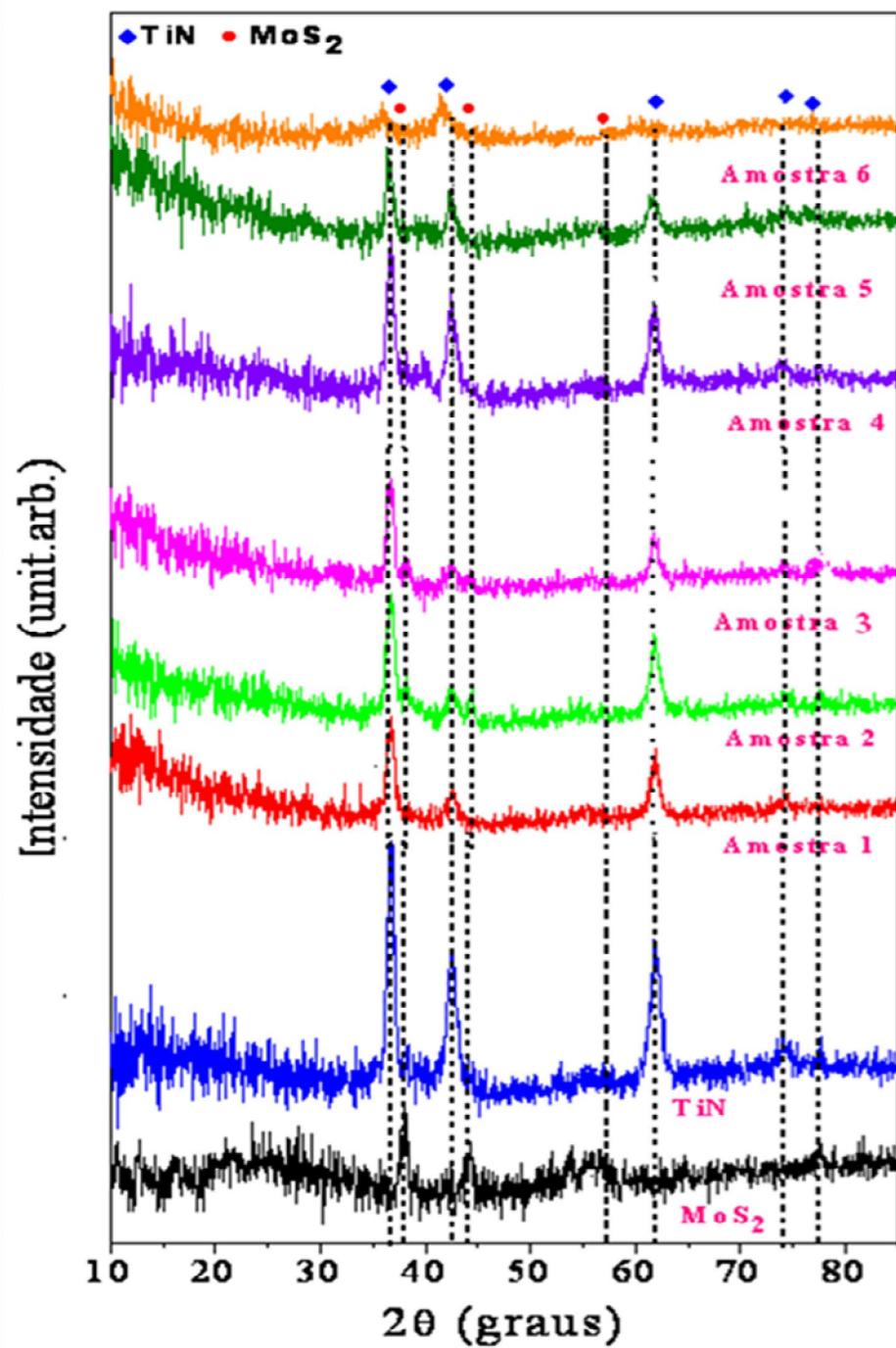
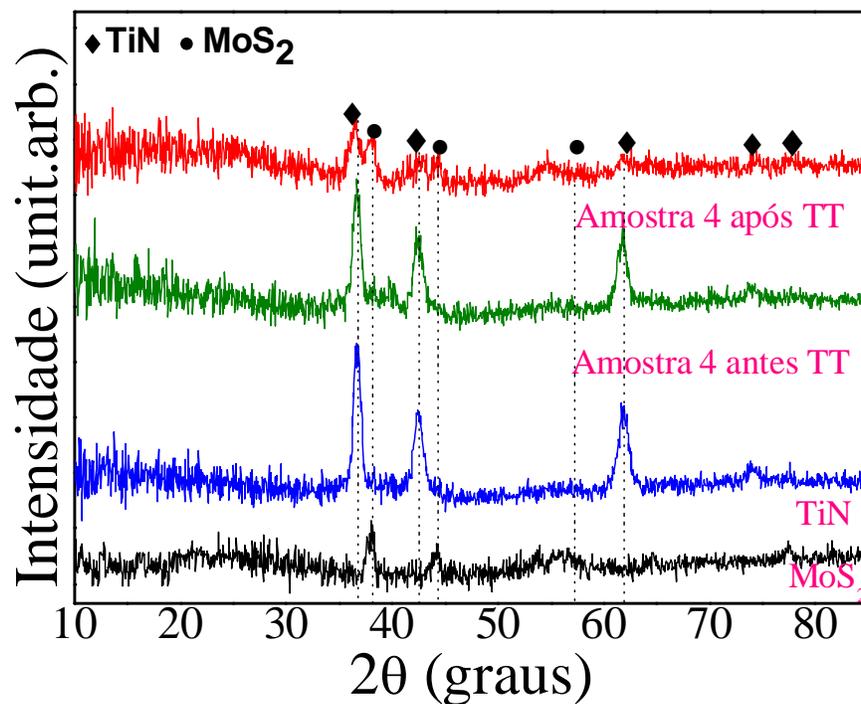


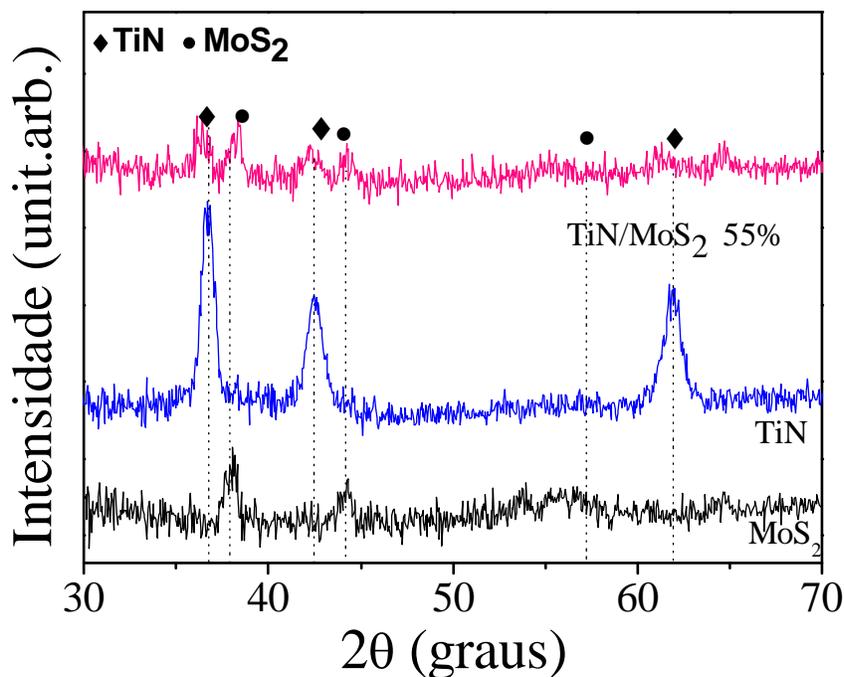
Figura 36. Difratoograma de difração de raios X do filme de TiN/ MoS<sub>2</sub> após desgaste



**Figura 37.** Difratoograma de difração de raios X da Amostra 4 antes e depois do tratamento térmico.

Com a finalidade de explicar o comportamento da análise de difração de raios X, onde ocorre o deslocamento dos picos de TiN para ângulos inferiores, foi depositado uma sétima amostra, que possui 55% de MoS<sub>2</sub>. Na Figura 38 observa-se o difratograma do filme de TiN com MoS<sub>2</sub> para esta amostra, nota-se a presença dos picos de TiN e a evidência dos picos de MoS<sub>2</sub>. Este último comportamento não foi evidenciado nas amostras que continham até 40,3% de MoS<sub>2</sub>, possivelmente pela baixa quantidade do lubrificante, que possuía planos cristalinos insuficientes para serem difratados. Além disso, nota-se ainda um deslocamento dos picos de MoS<sub>2</sub> para ângulo maiores. Provavelmente o fenômeno dos deslocamentos dos picos de TiN e MoS<sub>2</sub> ocorra pela formação das tensões compressivas e trativas entre os grãos de TiN e MoS<sub>2</sub>. Pois como o TiN é a fase mais dura do filme, ele acaba expandindo e aumentando a distância interplanar na rede, deslocando os picos para ângulos inferiores. E sua

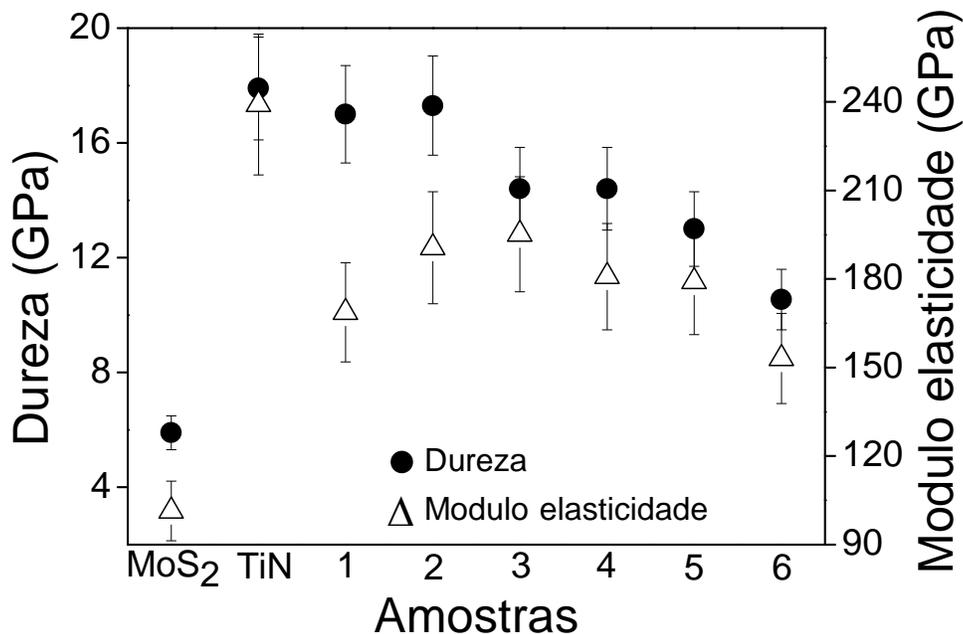
expansão pressiona o  $\text{MoS}_2$ , que é a fase macia do filme, diminuindo a distância interplanar deslocando os picos para ângulos maiores.



**Figura 38.** Difratoograma de difração de raios X de um filme de  $\text{TiN}/\text{MoS}_2$  que possui 55% de  $\text{MoS}_2$ .

#### 4.5 Propriedade mecânica - Nanodureza

A Figura 39 mostra a nanodureza das seis amostras,  $\text{TiN}$  e  $\text{MoS}_2$  puros utilizados neste trabalho. Cada ponto é obtido a partir de uma média de 20 medições em diferentes pontos na superfície da amostra, com taxa de carga de 0,06Mn/s e carga inicial de 0,05mN. Pode ser observado que a dureza diminui conforme ocorre um aumento na concentração de  $\text{MoS}_2$ . Para esta análise deve-se levar em consideração que a dureza do  $\text{TiN}$  na literatura tem um valor médio de 21 GPa [31] e a do  $\text{MoS}_2$  de 5 GPa [68]. Nos filmes depositados, os valores de dureza variam de 10 a 17,3 GPa, comportamento que pode ser justificado pela regra da mistura dos elementos, resultando em valores de dureza intermediários entre  $\text{TiN}$  e  $\text{MoS}_2$ .

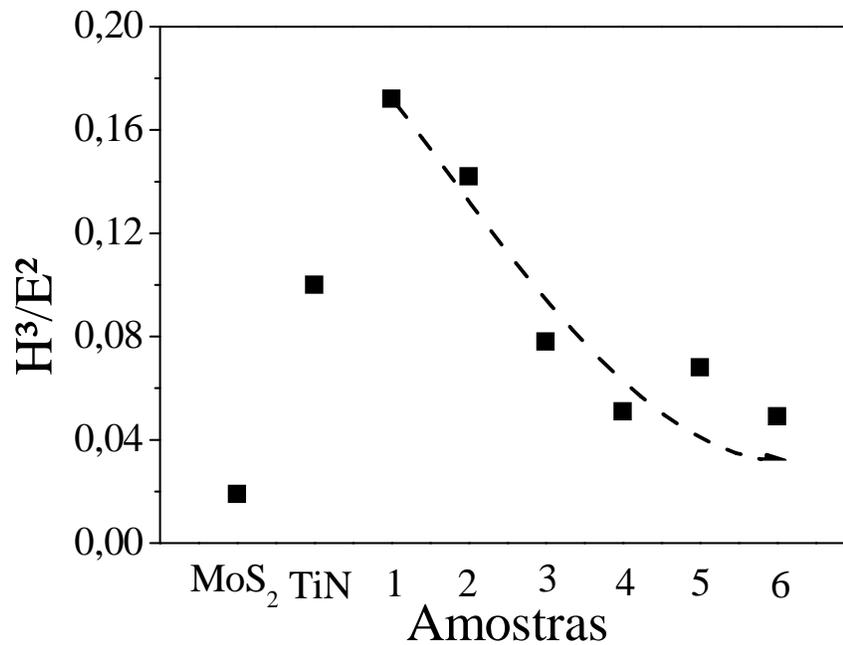


**Figura 39.** Nanodureza e Módulo de elasticidade com variação na quantidade de MoS<sub>2</sub>.

As amostras que mantiveram dureza semelhante do TiN puro, considerando o valor da barra de erros, foram 1 e 2. A partir da amostra 3, que possui uma concentração de 12 % de MoS<sub>2</sub>, nota-se uma diminuição acentuada da dureza. O módulo de elasticidade primeiramente aumenta e então diminui.

Na Figura 40 é mostrado o comportamento das amostras depositadas quanto ao fator ( $H^3/E^2$ ) em função das amostras que apresentam diferentes quantidades de MoS<sub>2</sub>. A razão entre a dureza e o módulo de Young ( $H/E$ ), chamada de deformação elástica até a ruptura, foi proposta e constantemente utilizada para avaliar a resistência à deformação plástica dos revestimentos de filmes finos [69-72]. Contudo o fator  $H^3/E^2$  tem sido amplamente utilizado na literatura para avaliar a resistência a deformação plástica da superfície dos filmes finos e para prever sua resistência ao desgaste. Um alto valor do fator  $H^3/E^2$  indica uma alta resistência ao desgaste. As amostras com menor quantidade de MoS<sub>2</sub> apresentam valores maiores de  $H^3/E^2$ . Com este resultado novamente as amostras 1 e 2 apresentaram melhor

desempenho, indicando uma melhor resistência ao desgaste do que a superfície de TiN puro depositada neste trabalho.



**Figura 40.** Fator  $H^3/E^2$  das amostras com variação na quantidade de MoS<sub>2</sub>.

O resultado encontrado nesta razão foi bastante interessante, pois foi possível avaliar o desempenho da superfície variando a quantidade de MoS<sub>2</sub>. E com isso verificar qual revestimento apresentou melhor resistência ao desgaste e que poderá ser um possível candidato a substituir o uso do lubrificante líquido em revestimentos protetores.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado a influência da variação da quantidade de MoS<sub>2</sub> nas propriedades físico-químicas, estruturais e mecânicas dos filmes de TiN. Através da análise dos resultados foi concluído que: a) Em todos os revestimentos de TiN/MoS<sub>2</sub> a formação de MoS<sub>2</sub> ocorreu durante a deposição. Nenhuma mudança estrutural pode ser verificada por XPS ou DRX após o desgaste; b) Por XPS foi evidenciado somente as interações químicas entre Ti-N e Mo-S, sem indícios de ligações Ti-S, Ti-Mo ou Mo-N; c) Na análise de TEM da amostra 6 (40,3% at MoS<sub>2</sub>), observou-se que as partículas de MoS<sub>2</sub> com tamanho entre 10-20 nm estão distribuídas homoganeamente na matriz de TiN. Nas amostras com menor quantidade de MoS<sub>2</sub> estas partículas possivelmente estão presentes em menor número e tamanho; d) A ausência dos picos de MoS<sub>2</sub> nas análises de DRX dos filmes de TiN/MoS<sub>2</sub> como depositados sugerem que este composto está presente em sua forma amorfa. Entretanto, foi evidenciado que em grandes quantidades (~55% at) ou após um tratamento térmico, há a cristalização do MoS<sub>2</sub>; e) O deslocamento dos picos de TiN verificado no DRX não pode ser atribuído à formação do TiS. Além de não ser detectado no XPS, este composto é termodinamicamente menos estável que o TiN e a diferença entre os raios iônicos do N e S é muito grande. Provavelmente este fenômeno ocorra pela formação de tensões compressivas e trativas entre os grãos de TiN e MoS<sub>2</sub>, como evidenciado na análise de DRX da amostra com 55% at de MoS<sub>2</sub>; f) A dureza dos revestimentos de TiN/MoS<sub>2</sub> diminuiu comparada com a do TiN puro após inclusão de no mínimo 12% at MoS<sub>2</sub>. Com valores inferiores a este, não foi possível verificar alteração na dureza; g) A razão  $H^3/E^2$  estima que os revestimentos com menos de 12% at de MoS<sub>2</sub> apresentam melhores propriedades tribológicas comparadas ao TiN puro, sendo possíveis candidatas a serem empregados em ferramentas de corte.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Oliveira, de G. F. J. (NUMA-USP); Alves, M. S. (SOCIESC). Adequação ambiental dos processos usinagem utilizando produção mais limpa como estratégia de gestão ambiental. *Produção*. 2003, vol 17, 129-138.
- [2] Renevier, M. N.; Fox C. V.; Teer G. D.; Hampshire, j. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS<sub>2</sub> /metal composite coatings deposited by closed fiel unbalanced magnetron sputter ion plating. *Surface & Coatings Technology*. 2000, Vol 127, 24-37.
- [3] Aguzzoli, C. Análise das interfaces em revestimentos protetores do tipo duplex. 2008. Tese (Mestrado em Materiais), UCS, Caxias do Sul.
- [4] Paschoal, L. A. Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio. 1998. Tese Mestrado, USP.
- [5] Alves, A. L.; Damião, A. J.; Fontana, C. L. Propriedades óticas de filmes de TiN depositados por triodo magnetron sputtering. *Revista Matéria*. 2004, vol 9, 420-425.
- [6] Gilmore, R.; Baker, A. M.; Gibson, P. N.; Gissler, W.; Stoiber, M.; Lobsbichler, P.; Mitterer, C. Low –friction TiN-MoS<sub>2</sub> coatings produced by dc magnetron co-deposition. *Surface & Coatings Technology*. 1998, vol. 108-109, 345-351.
- [7] Goller, R.; Torri, P.; Baker, A. M.; Gilmore, R.; Gissler, W. The deposition of low-friction TiN-MoS<sub>x</sub> hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process. *Surface & Coatings Technology*. 1999, vol 120-121, 453-457.
- [8] Bae, W. Y.; Lee, Y. W.; Besmann, M. T.; Yust, S. C.; Blau, J. P. Preparation an friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS<sub>2</sub> composite coatings. *Materials Science an Engineering*. 1996, vol. 209, 372-376.
- [9] Wang, X.; Xing, Y.; Ma, S.; Zhang, X.; Xu, K.; Teer, G. D. Microstructure and mechanical properties of MoS<sub>2</sub>/ titanium composite coatings with different titanium content. *Surface & Coatings Technology*. 2007, vol 201, 5290-5293.

- [10] Zhang, X.; Prakash, B.; Lauwerens, W.; Zhu, X.; He, J.; Celis, P. J. Low-friction MoS<sub>x</sub> coatings resistant to wear in ambient air of low and high relative humidity. *Tribology Letters*. 2003, vol 14, n° 2.
- [11] Renevier, N. M.; Hampshire, J.; Fox, V. C.; Witts, J.; Allen, T.; Teer, D. G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS<sub>2</sub> – based coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2001, Vol 142-144, 67-77.
- [12] Haider, J.; Rahman, M.; Hashmi, J. S. M.; Sarwar, Mohammed. Investigation the wear characteristics of engineered surfaces: low –temperature plasma nitriding and TiN + MoS<sub>x</sub> hard –solid lubricant coating. *Journal Materials Science*. 2008, vol. 43, 3368-3376.
- [13] Gangopadhyay, S.; Acharya, R.; Chattopadhyay, K. A.; Paul, S. Composition and structure-property relationship of low friction, wear resistant TiN-MoS<sub>x</sub> composite coating deposited by pulsed closed-field unbalanced magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 2009, vol 203, 1565-1572.
- [14] Cosemans, P.; Zhu, X.; Celis, J. P.; Stappen, M. V. Development of low friction wear-resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. 20093 vol 174, 416-420.
- [15] Pillis, M. F.; Franco, A. C.; Araújo de, E. G.; Sacilotti, M. Caracterização de filmes de nitreto de titânio obtidos por MOCVD.
- [16] Tentardini, K. E. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de (Ti, Al)N do tipo Multicamada para Aplicação em Matrizes. 2004. Tese (Doutorado em Ciências do Materiais). UFRGS, Porto Alegre.
- [17] Cuomo, J. J.; Rossnagel, S. M.; Kaufman, H. Handbook of ion beam processing technology: principles, deposition, film modification, and synthesis. New Jersey: Noyes Publications, 1989.
- [18] Tjong, S.C. e Chen, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering*, n.1-2, v. 45, p.1-88, 2004.

[19] Steyer, Ph.; *et al.* Influence of the nanostructuring of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel. *Surface Coatings & Technology*, v. 202, p.2268-2277, 2008.

[20] Schmidt, H. et al. Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films. *Thin Solid Films*, v. 450, 2004.

[21] Schmitz, C. Comportamento tribológico de filmes duros depositados por PAPVD em substrato de metal duro. 2006. Tese (mestrado em engenharia mecânica área de fabricação), PUC, Curitiba.

[22] Mattox, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. U.S.A.: Noyes Publications, 1998.

[23] Rosa, da O. B. E. Filmes Finos Dielétrico Tecnologia do Silício: Processamento Térmico e Caracterização. 2003. Tese (Doutorado em ciências). UFRGS, Porto Alegre.

[24] Recco, A. A. C. Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas ISI H13 E D2 nitretados e não nitretados. 2008. Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica e de materiais). Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo.

[25] Tentardini, E.K.; Blando E.; Hubler, R. TiN structural modifications induced by bias voltage in a new dynamic controlled magnetron sputtering apparatus. *Beam Interactions with Materials & Atoms*. 2001, vol.175-177, 626-629.

[26] Popvic, M; Navakovic, M.; Bibic, N. Structural characterization of TiN coatings on Si substrates irradiated with Ar ions. *Materials characterization*. 2009, vol. 60, 1463-1470.

- [27] Badisch, E.; Fontalvo, M.; Stoiber, M.; Mitterer, C. Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500°C. *Surface & Coatings Technology*. 2003, vol.163, 585-590.
- [28] Mahieu, S.; Depla, D.; Gryse, D. Characterization of the hardness and the substrate fluxes during reactive magnetron sputtering of TiN. *Surface & Coatings Technology*. 2008, Vol. 202, 2314-2318.
- [29] Ahn, S. H.; Hong, J. H.; Kim, J. G. Effect of microstructure on corrosion behavior of TiN hard coatings produced by a modified two-grid attachment magnetron sputtering process. *Thin solid films*. 2007, Vol.515, 6878-6883.
- [30] Teer, D. G. New solid lubricant coatings. *Wear*. 2001, vol. 251, 1068-1074.
- [31] Holleck, H. Material Selection for Hard Coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1986, Vol. 4, 2661-2669 published by American Vacuum Society. Disponível em <http://www.ceramics.nist.gov/srd/scd/Z00220.htm>. Acesso em 21.10.09.
- [32] Daming, Z.; Jiajun L.; Baoliang, Z.; Wenzhi, L. A Study of the friction and wear performance of MoS<sub>x</sub> thin films produced by ion beam enhanced deposition and magnetron sputtering. *Wear*. 1997, Vol 210, 45-49.
- [33] Singh, K.; Limaye, K. P.; Soni, L. N.; Grover, K. A.; Agrawal, G. R.; Suri, K. A. Wear studies of (Ti-Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Wear*. 2005, Vol 258, 1813-1824.
- [34] LeClair, P.; Berera, G. P.; Moodera, J. S. Titanium nitride thin films obtained by a modified physical vapor deposition process. *Thin Solid Films*. 2000, v. 376, p.9-15.

- [35] Jung, M. J.; Kim, Y. M.; Chung, Y. M.; Ahn, S. H.; Kim, J. G.; Han, J. G. Deposition of TiN thin films using grid-assisting magnetron sputtering. *Thin solid films*. 2005, Vol. 475, 323-326.
- [36] Haider, J.; Rahman, M.; Corcoran, B.; Hashmi, J. S. M. Deposition and characterization of hard-solid lubricant coating by closed-field magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 2005, vol. 200, 1080-1083.
- [37] Santos, V. L. Estudos de síntese e caracterização de filme de bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) para aplicações espaciais. 2000. Tese (Mestrado em Ciências). ITA, São José dos Campos.
- [38] Donnet, C.; Martin, M. J.; Mogne, Le Th.; Belin, M. Super-low friction of  $\text{MoS}_2$  coatings in various environments. *Tribology International*. 1996, vol 29, 123-128.
- [39] Parucker, L. M. Desenvolvimento de materiais compósitos de baixo coeficiente de atrito com partículas de lubrificante sólido dispersas em matriz metálica a base de níquel. 2008. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais). UFSC, Florianópolis.
- [40] HU, J. J.; Bultman, E. J.; Muratore, C.; Phillips, S. B.; Zabinski, S. J.; Voevodin, A. A. Tribological properties of pulsed laser deposited Mo-S-Te composite films at moderate high temperatures. *Surface & Coatings Technology*. 2009, vol 203, 2322-2327.
- [41] Galiotto, A. Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivos. 2005. Tese (Mestrado em engenharia) UFSC, Florianópolis.
- [42] Wang, L.; Zhao, S.; Xie, Z.; Huang, L.; Wang, X.  $\text{MoS}_2$  / Ti multilayer deposited on 2Cr13 substrate by PIIID. *Beam Interactions with Materials & Atoms*. 2008, vol 266, 730-733.
- [43] Arslan, E.; Bulbul, F.; Alsan, A.; Celik, A.; Efeoglu, I. The effect of deposition parameters and Ti content on structural and wear properties of  $\text{MoS}_2$ -Ti coatings. *Wear*. 2005, vol. 259, 814-819.
- [44] Tabacniks, M. H. Análise de filmes finos por PIXE e RBS. Instituto de física, USP.

- [45] Chu, W. K.; Mayer J. W.; Nicolet, M. A. Backscattering spectrometry, Academic Press, New York. 1978.
- [46] Tabacniks, H. M. Análise de filmes finos por FIXE e RBS. Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- [47] Soares, G. V., Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC, in Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química - Instituto de Informática. 2008, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
- [48] Blando, E. Estudo, Desenvolvimento e Caracterização de Revestimentos do tipo Super-rede de Dureza. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre.
- [49] Krug, C. Superfícies porosas recobertas com metallocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons. 2000. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [50] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Inorganic Chemistry. Oxford University Press: New York, 2006.
- [51] Perchary, V. K.; Zavalij, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer, 2005.
- [52] Cullity, B. D.; Stock, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. New York, Prentice Hall, 2001.
- [53] Feil, A. F. Deposição e caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  formados por DC *magnetron sputtering* reativo: transição estrutural. 2006. Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUC, Porto Alegre.
- [54] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. New York: John Wiley & Sons, 2003.

- [55] Wagner, C. D. *et al.* HandBook of X-Ray photoelectron spectroscopy. U.S.A. Physical Eletronics Division. 1978.
- [56] Padilha, A. F. Microscopia Eletrônica de Transmissão. Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da EPUSP.
- [57] Kaufmann, E. N. Characterization of Materials. Vol. 2, New Jersey. 2003.
- [58] Indentação. Disponível em: <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/indentacao.htm>. Acesso 06 janeiro de 2010.
- [59] Wolff, J. M. A influência do substrato na aderência de filmes finos DLC. 2007. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais).UFP, Curitiba.
- [60] Michél, M. D. Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado. 2005. Tese (Doutorado em Física). UFP, Curitiba.
- [61] Li, X.; Bhushan, B. Areview of nanoindentation continous stiffness measurement technique anda its applications. Materials characterization, v. 48, p. 11-36, 2002.
- [62] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal Materials. V. 7, nº 6, 1992.
- [63] Figueroa, C. A. Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. Tese (doutorado em ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [64] Disponível em <http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx> acesso em 1 de julho de 2010.
- [65] T. J. H. Ellingham. Journal Soc. Chemical Ind. 63 (1944) 125.
- [66] Shatynski, S. R. Oxidation of Metals, vol. 11, nº 6, 1977.

- [67] Ding, X.; Zeng, X. T.; Goto, T. Unbalanced magnetron sputtered Ti-Si-N:MoS<sub>x</sub> composite coatings for improvement of tribological properties. *Surface & Coatings Technology*. V.198, p. 432-436, 2005.
- [68] Renevier, N. M.; Oosterling, H.; Konig, U.; Dautzenberg, H.; Kim, B. J.; Geppert, L.; Koopmans, F.; Leopold, J. Performance and limitations of MoS<sub>2</sub>/Ti composite coated inserts. *Surface & Coatings Technology*. V. 172, p. 13-23, 2003.
- [69] Leyland A.; Matthews A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, v. 246, 2000.
- [70] Lv F. et al. Nanoindentation study of amorphous-Co<sub>79</sub>Zr<sub>13</sub>Nb<sub>8</sub>/Cr multilayers. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, 2008.
- [71] Suna J. et al. Enhanced hardness in sputtered Zr-Ni-N films. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, 2006.
- [72] Pauleau Y.; Thierry F. Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films. *Surface & Coatings Technology*, v. 180, 2004.

## 7 ANEXO

### **Artigo Submetido:**

G. Strapasson, P.C. Badin, G.V. Soares, G. Machado, C.A. Figueroa, R. Hubler, A.L. Gasparin, I.J.R. Baumvol, C. Aguzzoli, and E.K. Tentardini. “*Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS<sub>2</sub> nanocomposite thin films*”

Revista: *Surface & Coatings Technology*.

### **Trabalhos apresentados em congresso:**

1. S. Gilmara *et al.* “**Low-friction TiN/MoS<sub>2</sub> nano-structured coatings investigated before and after tribological application**” *11th International Conference on Advanced Materials e VIII Encontro SBPMat*, Rio de Janeiro, setembro - 2009.

2. S. Gilmara *et al.* “**Low-friction TiN/MoS<sub>2</sub> nano-structured coatings investigated before and after tribological application**” *10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition*, São Paulo, setembro - 2009.

3. F. Jorge, S. Gilmara. *et al* “**Corrosion Evaluation of TiN/ MoS<sub>2</sub> Films Deposited by Magnetron Sputtering Using Electrochemical Impedance Spectroscopy**” *8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy EIS 2010, Portugal, junho- 2010*.

### **Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Depositar novos filmes para fazer análise de desgaste e testes práticos de usinagem;
- Fazer deposições utilizando aquecimento no substrato.