



**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 ENGENHARIA E CIÊNCIA  
DOS MATERIAIS**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS  
DE FILMES FINOS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$  CONTENDO  $\text{MoS}_2$**

**Ronaldo Echer Trentin**

Caxias do Sul

2013

## **RONALDO ECHER TRENTIN**

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE FILMES  
FINOS DE  $\text{Si}_3\text{N}_4$  CONTENDO  $\text{MoS}_2$

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Co-orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. María Cristina Moré  
Farias

Caxias do Sul, 06 de junho de 2013

---

Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e  
Tecnológico (CNPq)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

T795p Trentin, Ronaldo Echer  
Propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contendo MoS<sub>2</sub> / Ronaldo Echer Trentin, 2013.  
100 f. : il. ; 30 cm

Inclui apêndices.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2013.  
Orientação: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa, Co-orientação Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. María Cristina Moré Farias

1. Engenharia de superfície. 2. Filmes finos. 3. Propriedades mecânicas. 4. Nitreto de silício. I. Título.

CDU : 621.793/.795

Índice para catálogo sistemático:

1. Engenharia de superfície	621.793/.795
2. Filmes Finos	621.794
3. Propriedades mecânicas	669.14
4. Nitreto de silício	661.687

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

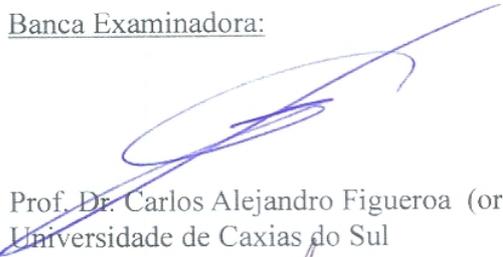
**"Propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contendo MoS<sub>2</sub>."**

**Ronaldo Echer Trentin**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 29 de agosto de 2013.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Maria Cristina Moré Farias (co-orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Roberto Martins de Souza  
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Frank Patrick Missell  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Otávio Bianchi  
Universidade de Caxias do Sul

*Aos meus pais, Angelo e Neiva*

*Ao meu amor, Giseli*

*E a minha filha, Laura*

*“Disciplina é a ponte entre metas e realizações.”*

*“Para ter mais amanhã você precisa ser mais do que hoje”*

*Jim Rohn*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me acompanhar em mais esta caminhada, me concedendo perseverança para ultrapassar os obstáculos.

A minha Família, pelo apoio, amor e compreensão durante todo este período.

A meu orientador Prof. Carlos A. Figueroa, pela oportunidade, orientação, cobrança e paciência que possibilitaram a concretização desse trabalho.

A minha co-orientadora Prof<sup>a</sup>. Maria Cristina M. Farias, pela paciência, pelos ensinamentos, pelas conversas e pela incessante dedicação e profissionalismo que aplica em suas tarefas.

A meus colegas que se tornaram verdadeiros amigos durante a realização desse trabalho, pelas conversas, momentos de estudo e também de descontração, e pela dedicação nos trabalhos de laboratório inclusive nos sábados e feriados. Em especial à Aline Luísa Bandeira, Caroline Luvison, Israel Kringdes, Laricy J. Dias do Amaral, Pedro Antônio Ourique, Rosiana Boniatti, Tatiana Pacheco Soares, pela amizade, apoio e ajuda.

Ao Coordenador do Programa Prof. Israel Baumvol pelos ensinamentos.

A Prof<sup>a</sup>. Cíntia Amorin, ao Prof. Márcio Soares e ao Prof. César Aguzzoli sempre prestativos.

A amiga Margarida Hens Borges pela competência, dedicação, conversas e brincadeiras.

E a todos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo I</b> .....	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>Capítulo II</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 Engenharia de Superfície .....	18
2.2 Filmes Finos.....	19
2.2.1 Revestimentos combinados.....	21
2.3 Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) .....	25
2.4 Bissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) .....	26
2.5 Filmes finos compósitos de matriz dura e material lubrificante disperso .....	29
2.6 Tribologia: conceitos básicos.....	31
2.6.1 Atrito .....	33
<b>Capítulo III</b> .....	<b>41</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>41</b>
3.1 Deposição dos filmes finos .....	41
3.2 Caracterização dos filmes.....	46
3.2.1 Análise físico-química.....	46
3.2.2 Estrutura cristalina .....	47
3.2.3 Dureza .....	47
3.2.4 Adesão do filme ao substrato .....	48
3.2.5 Coeficiente de atrito.....	49
<b>Capítulo IV</b> .....	<b>50</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>50</b>
4.1 Taxa de deposição, estequiometria e espessura do filme fino de $\text{Si}_3\text{N}_4$ puro. ...	50
4.2 Análise química dos filmes finos compósitos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$ .....	51
4.3 Estrutura Cristalina .....	57
4.4 Nanoindentação.....	58
4.5 Carga crítica ( $L_c$ ) .....	63
4.6 Coeficiente de atrito ( $\mu$ ).....	65
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>73</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
<b>6 PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>74</b>

<b>CAPÍTULO VI</b> .....	<b>75</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>75</b>
<b>8 APÊNDICE A</b> .....	<b>80</b>
Deposição física de vapor (PVD) .....	80
<b>9 APÊNDICE B</b> .....	<b>85</b>
Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	85
<b>10 APÊNDICE C</b> .....	<b>88</b>
Difração de Raios X de incidência rasante (GAXRD).....	88
<b>11 APÊNDICE D</b> .....	<b>90</b>
Nanoindentação .....	90
<b>12 APÊNDICE E</b> .....	<b>94</b>
Nanoindentação a alta temperatura .....	94
<b>13 APÊNDICE F</b> .....	<b>97</b>
Medição de atrito a Nanoescala .....	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resumo dos processos de deposição de filmes finos [adaptado de 17]...	20
Figura 2 - Ilustração esquemática da nucleação e posteriores fases do crescimento do filme [Adaptado de 16] .....	21
Figura 3 - Possíveis estruturas complexas para filmes combinados para aplicações tribológicas [adaptado de 18] .....	22
Figura 4 - A estrutura hexagonal em camadas do bissulfeto de molibdênio [adaptado de 10] .....	27
Figura 5 - Mecanismo de lubrificação por sólido lamelar [adaptado de 23].....	29
Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do composto de MoS <sub>2</sub> -TiN com 40% at MoS <sub>2</sub> , no detalhe, grânulo de MoS <sub>2</sub> [adaptado de 25].....	30
Figura 7 - Objetivos práticos da Tribologia [adaptado de 23] .....	32
Figura 8 - Variação do coeficiente de atrito em função da razão entre a tensão de cisalhamento da interface e do material volumétrico segundo a Equação 2 [adaptado de 30] .....	36
Figura 9 - Esquema ilustrativo dos principais parâmetros que afetam o atrito na macroescala em relação a seus contatos tribológico [adaptado de 10] .....	37
Figura 10 - Mecanismos micromecânicos básicos do atrito [adaptado de 10] .....	38
Figura 11 - Esquema do alvo para a deposição simultânea com pellet .....	42
Figura 12 – Esquema do equipamento de deposição por PVD utilizado, destacando a utilização de dois alvos para a fabricação do filme .....	44
Figura 13 – Evolução do coeficiente de atrito em função da evolução do ensaio de esclerometria linear em carga crescente .....	49
Figura 14 - (a) Espectro RBS do filme de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro (b) Taxa de deposição do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro .....	51
Figura 15 – Espectro de RBS de uma amostra de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> contendo MoS <sub>2</sub> (0,5 s de exposição) e simulação correspondente ao espectro .....	52
Figura 16 - Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GDOES para amostras com 7 s de exposição ao alvo de MoS <sub>2</sub> .....	54
Figura 17 - Relação existente entre o tempo de exposição das amostras ao alvo de MoS <sub>2</sub> , e a extrapolação da % MoS <sub>2</sub> nas amostras em relação as análises de RBS e GDOES .....	55
Figura 18 - Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GDOES para amostras com 7 s de exposição ao alvo de MoS <sub>2</sub> , com e sem TT .....	56
Figura 19 - Difratoograma das amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> com 0,4% at MoS <sub>2</sub> sem e com TT a 400 °C, e também do substrato de Si sem filme .....	57
Figura 20 - Dureza dos filmes Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -MoS <sub>2</sub> para diferentes conteúdos de MoS <sub>2</sub> e temperaturas de medição .....	58
Figura 21 – Relação de Dureza X quantidade de MoS <sub>2</sub> X temperatura de medição das amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e com MoS <sub>2</sub> .....	60

Figura 22 - Resultados de dureza a temperatura ambiente para as amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e com MoS <sub>2</sub> em quantidades variáveis de 0,3, 0,4 e 0,6% at antes e após tratamento térmico a 400 °C .....	61
Figura 23 - Resultados de módulo reduzido obtido por nanoindentação a temperatura ambiente para as amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sem e com diferentes conteúdos MoS <sub>2</sub> antes e após TT.....	62
Figura 24 - Valores de carga crítica determinada pela análise dos resultados de esclerometria linear para as amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e com e com diferentes conteúdos MoS <sub>2</sub> .....	63
Figura 25 - Valores de carga crítica determinada pela análise dos resultados de esclerometria linear para as amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sem e com diferentes conteúdos MoS <sub>2</sub> antes e após TT.....	64
Figura 26 - Coeficiente de atrito médio em função das amostras de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sem e com diferentes conteúdos MoS <sub>2</sub> e das amostras de referência .....	65
Figura 27 - Área de contato calculada em função do teor de MoS <sub>2</sub> .....	67
Figura 28 - Tensão de cisalhamento calculada em função do teor de MoS <sub>2</sub> .....	68
Figura 29 – Variação do coeficiente de atrito em função da relação de tensão de cisalhamento do filme sobre a tensão de cisalhamento do substrato .....	69
Figura 30 - Variação do coeficiente de atrito em função da relação de tensão de cisalhamento do filme sobre a tensão de cisalhamento do substrato calculada através da Equação 2 .....	70
Figura 31 - Coeficiente de atrito médio em função da amostra com e sem TT .....	71
Figura 32 - Esquema de deposição por <i>sputtering</i> [adaptado de 46].....	82
Figura 33 – Esquema do campo magnético em um alvo de deposição por <i>unbalanced magnetron sputtering</i> [47].....	83
Figura 34 - Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X [adaptado de 48] .....	89
Figura 35 - Exemplo de um ciclo de indentação [adaptado de 37].....	91
Figura 36 - Representação esquemática da carga por deslocamento para um experimento de indentação [adaptado de 36].....	91
Figura 37 - Representação esquemática de uma indentação exibindo as variáveis utilizadas para análise [adaptado de 36].....	92
Figura 38 - Esquema da configuração para medição em alta temperatura do Nanotest 600.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição para filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ com <i>pellet</i> de $\text{MoS}_2$ .....	42
Tabela 2 - Parâmetros de deposição para filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\text{MoS}_2$ utilizando dois alvos.....	43
Tabela 3 - Parâmetros de deposição utilizados na camada de adesão .....	45

## RESUMO

Um dos objetivos da engenharia de superfícies, dentre outros, é combinar as propriedades físico-químicas, tribológicas e mecânicas das superfícies dos materiais visando obter propriedades específicas para esses, como, uma elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste, associadas a características estruturais que permitam a conservação dessas propriedades em diferentes condições de trabalho através do desenvolvimento de revestimentos e/ou filmes finos. Neste trabalho foram estudados revestimentos compostos por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{MoS}_2$  co-depositados sobre carbono e silício através de *reactive magnetron sputtering*, a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$  variando o conteúdo de  $\text{MoS}_2$  nas amostras de 0, 0,1, 0,3, 0,4 e 0,6% at. Diversas técnicas para caracterização das propriedades dos sistemas foram utilizadas. As amostras também foram caracterizadas antes e após tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  durante 24h. Os filmes apresentaram razões de composição de Si/N de 0,74 e Mo/S de 0,5, ou seja, estequiométricos, além de serem amorfos e homogêneos em perfil e conterem mínimas quantias de contaminantes. Para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro à temperatura ambiente obteve-se dureza de  $17,1 \pm 2,8$  e para a amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 0,1% at de  $\text{MoS}_2$  a dureza atingida foi de  $23,5 \pm 2,0$ , representando um aumento de 37% no valor da dureza. O processo de tratamento térmico das amostras estimulou a difusão dos elementos químicos constituintes do filme composto e pode ser associado às mudanças mecânicas e tribológicas observadas após tratamento térmico. A amostras com incorporação de  $\text{MoS}_2$  apresentaram queda de até 55% no coeficiente de atrito em relação a amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro.

Palavras chave:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$ , multicomponente, nanodureza a quente, atrito em nanoescala

## ABSTRACT

One of the purposes of surface engineering is to combine physical-chemical, tribological and mechanical properties of materials aiming high hardness, low friction coefficient and high wear resistance, associated with structural features that permit conservation of such properties under different work conditions, by means of the development of coatings and/or thin films. In this work were studied coatings composed of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{MoS}_2$  co-deposited on carbon and silicon by means of reactive magnetron sputtering, at a temperature of  $150^\circ\text{C}$  with variable contents of  $\text{MoS}_2$  in the samples of 0, 0.1, 0.3, 0.4 and 0.6 at%. Several characterization techniques were used to assess system properties. Samples were also characterized before and after thermal treatment at  $400^\circ\text{C}$  for 24h. The films presented compositional ratios of 0.74 for Si/N and 0.5 for Mo/S, that is, stoichiometric composition, besides being amorphous and homogeneous in profile and containing minimal amounts of contaminants. For pure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  at room temperature a hardness of  $17.1 \pm 2.8$  GPa was obtained, and for the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sample with 0.1 at% of  $\text{MoS}_2$  a hardness of  $23,5 \pm 2.0$  GPa was achieved, representing an increase of 37% in hardness. The thermal treatment process of samples stimulated diffusion of chemical elements of the composed film and can be associated to changes in mechanical and tribological properties observed after such treatment. Samples with  $\text{MoS}_2$  addition presented decreases up to 55% in the friction coefficient compared to the pure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sample.

## Capítulo I

---

### 1 INTRODUÇÃO

Os avanços nas indústrias aeroespaciais, biomédicas e automobilísticas geram necessidades com características cada vez mais exigentes e, dessa forma, originam demandas de novos materiais, tratamentos e revestimentos. O desenvolvimento destes materiais com funções diversificadas para atender as exigências das indústrias de ponta, continua sendo um desafio atual, pois estabelece que os materiais se adaptem as mudanças no seu ambiente de uso [1, 2, 3].

A engenharia de superfícies é uma área da engenharia que envolve a aplicação de tecnologias de superfície tradicionais e inovadoras, de componentes de engenharia e materiais, a fim de obter determinada estrutura ou ainda produzir um material compósito com propriedades inatingíveis, quer na base ou no material da superfície. Frequentemente, as diferentes tecnologias de superfície são aplicadas aos desenhos existentes de componentes de engenharia, mas, idealmente, engenharia de superfície envolve a concepção do componente com o conhecimento do tratamento de superfície a ser empregado [4]. Grande parte das pesquisas focadas no desenvolvimento de revestimentos visam combinar as propriedades tribológicas e mecânicas das superfícies dos materiais, como: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste, associadas a características estruturais que permitam a conservação dessas propriedades em diferentes meios [1, 5].

A utilização de filmes finos depositados a plasma é uma prática industrial estabelecida há mais de 30 anos, que aplicasse utiliza, por exemplo, da aplicação de diversos carbetos, nitretos e óxidos metálicos para o aumento da vida útil de ferramentas e moldes, destacando-se os nitretos de titânio (TiN), de cromo (CrN), de alumínio-cromo (CrAlN) e, mais recentemente, o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [1, 5].

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) se destaca pela sua estabilidade química e térmica, exibindo resistência a temperaturas acima de 1000 °C, além de elevada dureza, em torno de 22 GPa, baixo coeficiente de atrito e boas propriedades dielétricas [6, 7].

Diante dessas características, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser utilizado como recobrimento de ferramentas para usinagem a seco, um dos processos mais exigentes para os materiais das ferramentas. A indústria metal-mecânica tem grande interesse no processo de usinagem a seco por ser mais econômica em relação aos processos convencionais e diminuir o impacto ambiental, pois não utiliza lubrificantes líquidos que são parte expressiva no custo do processo e necessitam de tratamento próprio para o descarte [8, 9].

A resistência ao desgaste dos materiais depende da dureza e de outras propriedades, como módulo elástico e tenacidade à fratura, além de ser associada ao atrito e à micro/macro geometria das superfícies em contato [3]. Com o intuito de minimizar o coeficiente de atrito ( $\mu$ ), também são utilizados filmes de materiais lubrificantes sólidos (SL), como o carbono amorfo (DLC), o bissulfeto de tungstênio ( $\text{WS}_2$ ) e também o bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) [10]. O  $\text{MoS}_2$  possui estrutura lamelar, similar à do grafite, e por isso chega a apresentar  $\mu$  de até 0,01 em ambientes de vácuo [11]. Desta forma, o  $\text{MoS}_2$  é amplamente utilizado na indústria aeroespacial combinado com outros materiais, como o nitreto de titânio e carbono amorfo (DLC) na forma de filmes nanoestruturados. Aplicado dessa forma, tem-se verificado melhorias no comportamento tribológico desses revestimentos, especificamente, aumento da resistência ao desgaste e diminuição do  $\mu$  em relação aos materiais aplicados separadamente, por exemplo [2, 3].

As técnicas de deposição de filmes finos também continuam evoluindo, mas ainda existem casos extremos em que as propriedades dos filmes não conseguem satisfazer completamente as exigências. Um exemplo disso é a dificuldade de obtenção de um revestimento que mantenha uma combinação de propriedades, sem detrimentos das individuais, como níveis elevados de dureza e de resistência ao desgaste, assim como baixo  $\mu$ , em diferentes condições de operação (baixas e elevadas temperaturas, ambiente seco, úmido e vácuo) [3]. Buscando atingir patamares superiores de propriedades mecânicas e tribológicas em relação aos filmes finos de monocamada, novas arquiteturas de revestimentos estão sendo desenvolvidas, como por exemplo, as multicamadas nanométricas e nanocompósitos [1, 2, 3, 5].

Os filmes nanocompósitos se caracterizam por possuírem pelo menos duas fases, onde as dimensões de uma delas é geralmente menor ou igual a 10 nm. Podem ser estruturados de diferentes formas, resultando, geralmente, em um aumento de dureza, maior que o estimado pela regra das misturas e grande melhora na estabilidade térmica. Esta última, permite a conservação das fases cristalinas constituintes acima das temperaturas usuais de degradação das mesmas. Essas propriedades são obtidas principalmente pelo efeito dos contornos de grão e pela sinergia entre os componentes do material [2, 3, 5, 12].

Mesmo conhecendo as propriedades individuais dos filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e da incorporação do  $\text{MoS}_2$  em outros sistemas nanocompósitos, foi possível localizar apenas um trabalho publicado com o intuito de fabricar e caracterizar filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$  mantendo as propriedades de baixo coeficiente de atrito proporcionadas pelo  $\text{MoS}_2$  e agregando a resistência ao desgaste exibida pelo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os filmes compósitos foram produzidos através de dois alvos mistos com quantidades distintas de  $\text{MoS}_2$  e Si, e dessa forma co-depositados simultaneamente. Entretanto, este trabalho apresenta apenas uma avaliação quanto às propriedades tribológicas dos filmes, avaliando o atrito e o desgaste em amostras de duas composições diferentes [13]. Outro ponto seria a avaliação das composições dos filmes, os quais não foram submetidos a caracterizações físicas e químicas, sendo designados apenas por quantidade superior de  $\text{MoS}_2$  ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Também não foram apresentadas propriedades mecânicas, como dureza das amostras, que é uma propriedade relevante deste revestimento compósito.

Portanto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e a caracterização de um filme fino composto por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{MoS}_2$ . Este filme se compõe de uma matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , onde são adicionadas diferentes quantidades de  $\text{MoS}_2$  durante o processo de deposição, com o intuito de minimizar o coeficiente de atrito mantendo inalteradas as outras propriedades da matriz tais como dureza e estabilidade térmica. Para isso, foi utilizada uma única técnica de deposição, a de pulverização catódica magnetron reativa (*reactive magnetron sputtering*), com a qual foi depositado um filme matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com diferentes quantidades de  $\text{MoS}_2$ , através do uso de dois alvos (Ti e  $\text{MoS}_2$ ) e diferentes combinações de tempos de deposição.

As amostras foram caracterizadas por meio de difração de raios X de incidência rasante (GAXRD), para a identificação da estrutura cristalina; por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), para a determinação da composição, da espessura e da taxa de deposição; por GDOES (espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente) para a determinação, em perfil, da composição química; por nanoindentação em temperatura ambiente e altas temperaturas, para a verificação da variação da dureza, e por fim, por nanoesclerometria linear, para a verificação do coeficiente de atrito. Com essas análises foi possível caracterizar e determinar a variação das propriedades do filme compósito com diferentes quantidades de MoS<sub>2</sub> em relação ao filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro.

## Capítulo II

---

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Engenharia de Superfície

A engenharia de superfícies é uma área da engenharia que envolve a aplicação de tecnologias de superfície tradicionais e inovadoras, de componentes de engenharia e materiais, a fim de obter determinada estrutura ou ainda produzir um material compósito com propriedades inatingíveis, quer na base ou no material da superfície [4]. As modificações nos materiais podem ser efetuadas por meio da aplicação de outros materiais ou modificando o próprio substrato, podendo abranger diversos processos como a aplicação de um filme fino, modificações a plasma, bombardeamento de íons, tratamento químico, entre outros [14,15]. Essas técnicas são usadas em distintos ramos da indústria, incluindo automotivo, aeroespacial, bélico, eletrônico, biomédico, têxtil, de petróleo, petroquímica, química, siderurgia, energia, cimento, máquinas-ferramentas, e as indústrias de construção [15].

As superfícies modificadas aumentam o desempenho de produtos, reduzindo custos e controlando de forma independente as propriedades da superfície do substrato, permitindo assim, a criação de produtos totalmente novos, solução de problemas de engenharia anteriormente não resolvidos, melhoramentos em produtos já existentes, minimização da utilização de materiais escassos de fontes não renováveis, redução da saída de efluente, minimizando o impacto ambiental [16]. Uma vasta gama de propriedades funcionais pode ser desenvolvida, incluindo propriedades físicas, químicas, elétricas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas, tribológicas, nas superfícies de inúmeros materiais [15].

Os diversos processos desenvolvidos pela engenharia de superfície podem ser utilizados em conjunto para atingirem melhores resultados. Essa combinação de processos de tratamentos de superfícies são comumente chamados tratamentos duplex, cabendo citar o processo de nitretação de um aço, recoberto subsequentemente por um filme fino ou ainda, um substrato que é revestido e

posteriormente passa pelo processo de *shot peening*, promovendo aumento na densidade do filme e também introduzindo tensões no filme [14].

## 2.2 Filmes Finos

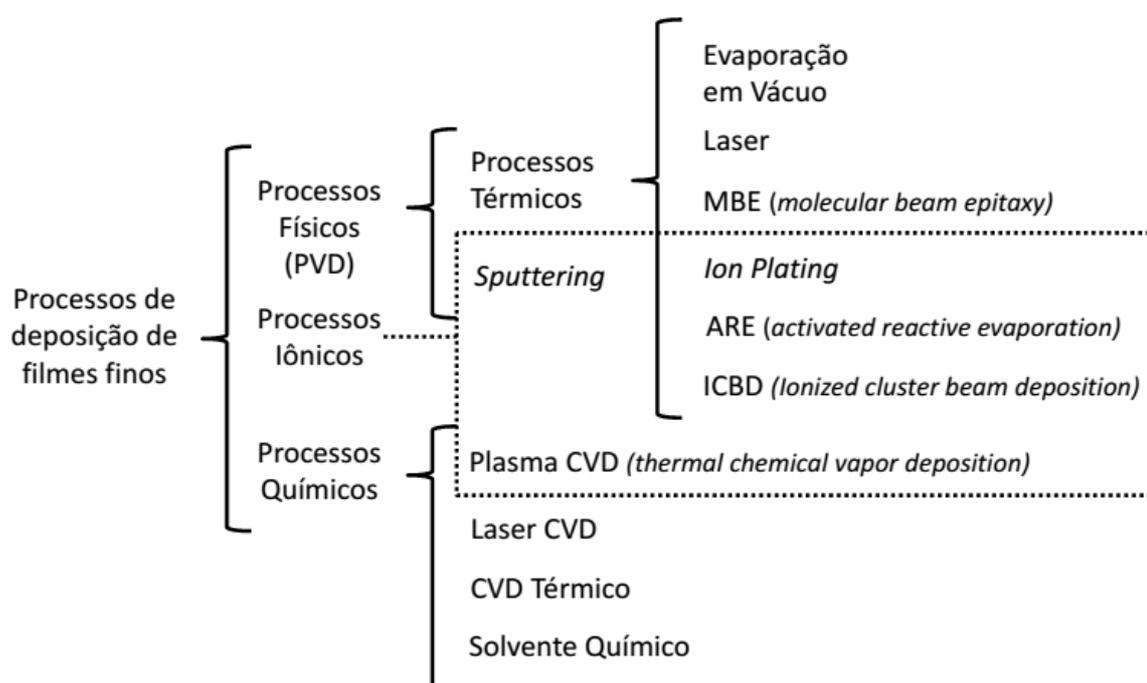
Os filmes finos utilizados na engenharia de superfícies são comumente definidos como uma camada fina de um ou mais materiais, disposta sobre um substrato, podendo variar sua espessura de alguns micrometros até poucas camadas atômicas. Normalmente são formados por condensação atômica/molecular/iônica de espécies de matéria [14,17]. Eles podem ter suas propriedades variadas conforme o substrato sobre o qual são depositados [14]. A utilização de filmes finos como revestimento é uma prática industrial datada há mais de trinta anos, em que diversos carbetos, nitretos e óxidos metálicos são aplicados na superfície de diversas peças para uma variedade de aplicações, dentre as que cabem citar [1,5, 14]:

- Filmes ópticos para transmissão e reflexão,
- Filmes decorativos,
- Revestimentos decorativos e resistentes ao desgaste (decorativo/funcional),
- Como barreiras de permeação de umidade e de gases,
- Filmes resistentes à corrosão,
- Na microeletrônica como camada isolante elétrica,
- Revestimento de pás para turbinas,
- Camada para barreira de difusão na metalização de semicondutores,
- Filmes magnéticos para gravação,
- Condutores elétricos transparentes,
- Revestimentos resistentes ao desgaste (revestimentos de ferramentas de usinagem e moldes de conformação) e
- Filmes de lubrificantes sólidos.

Sua utilização na área mecânica se torna vantajosa pela excelente combinação de propriedades químicas, tribológicas e mecânicas, como elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, elevada resistência ao desgaste, inércia química, associadas a suas características microestruturais peculiares [1,5,14]. Como exemplos de

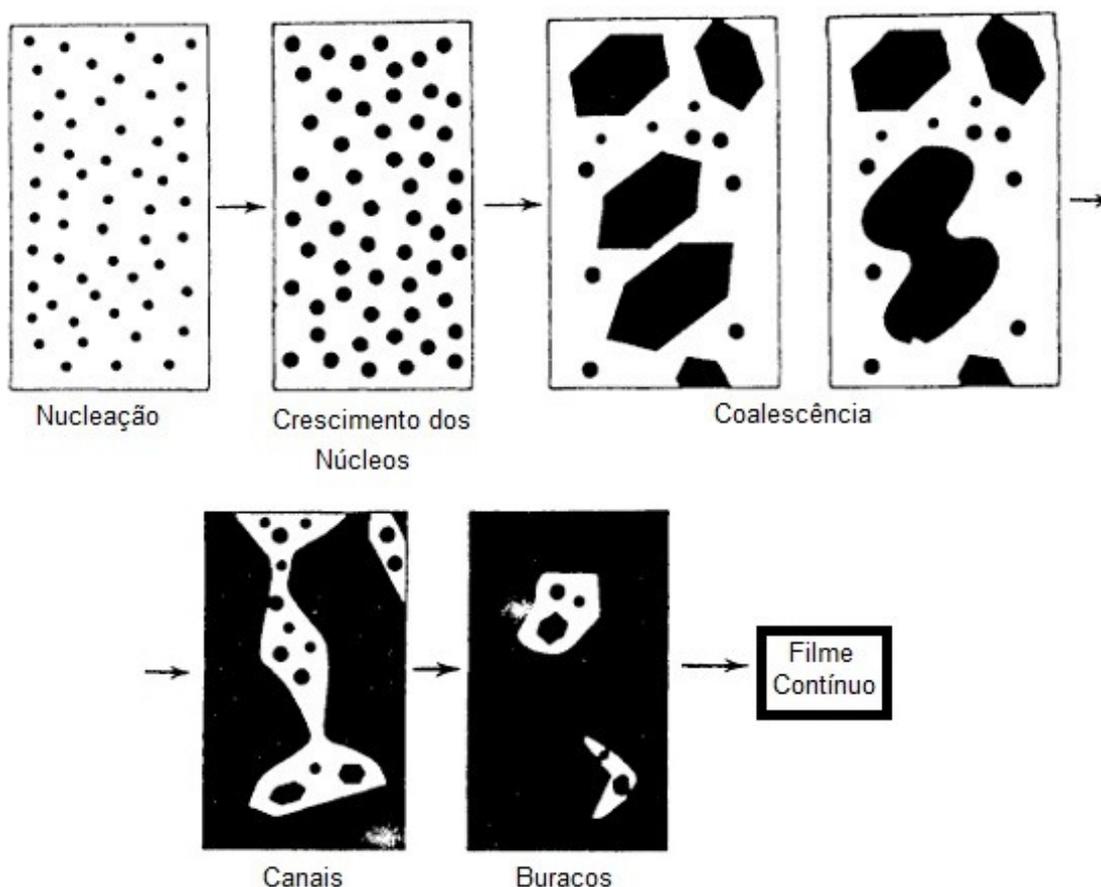
revestimentos que se destacam pela ampla utilização na indústria, podem ser citados os filmes de nitretos de titânio (TiN), cromo (CrN) e alumínio-cromo (CrAlN) [1,5].

Existem diversas formas de produção de filmes finos, e, podem ser citadas como grandes grupos as deposições a plasma, em ambientes eletrolítico ou gasoso [14]. Exemplos típicos de processos de deposição de filmes finos são mostrados na Figura 1.



**Figura 1 - Resumo dos processos de deposição de filmes finos [adaptado de 17]**

O processo de formação dos filmes finos normalmente segue as etapas de nucleação, crescimento e coalescência. Na etapa de nucleação, ocorre a formação de pequenos núcleos diretamente na superfície do substrato. Posteriormente, esses núcleos crescem formando ilhas que acabam por coalescer, aumentando seu tamanho e produzindo canais, que vão gradativamente sendo diminuídos originando a formação de buracos até a formação do filme contínuo. Esse tipo de crescimento de filme recebe o nome de crescimento tridimensional em ilha, ou crescimento Volmer-Weber, que está ilustrado esquematicamente na Figura 2 [16].



**Figura 2 - Ilustração esquemática da nucleação e posteriores fases do crescimento do filme [Adaptado de 16]**

O crescimento tridimensional em ilhas ocorre quando as ligações entre os átomos do filme são mais fortes do que as ligações do filme com o substrato [15].

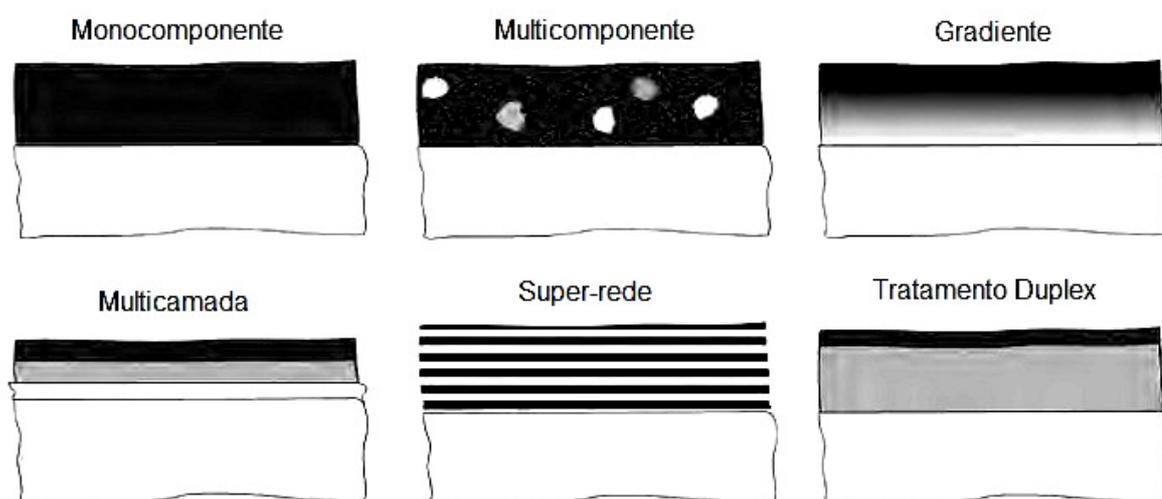
Além desse, podem ser citados os mecanismos de crescimento: em duas dimensões (*layer-by-layer*), e ainda, o mecanismo Stranski-Krastanov, que é uma mescla dos mecanismos de bidimensional e tridimensional [16].

### 2.2.1 Revestimentos combinados

Por muitos anos a abordagem de utilização de filmes finos ficou restrita a utilização de um único filme e de um único componente para cada caso, sendo que, diversos materiais foram estudados dessa forma. Mas, sabe-se que a utilização de misturas de materiais pode proporcionar melhora considerável das propriedades destes. Além do que, o controle das arquiteturas e estruturas dos revestimentos

combinados pelos processos de deposição atuais torna a gama de possibilidades ainda maior [10].

As principais estruturas de revestimentos combinados, usualmente utilizados em aplicações tribológicas são: revestimentos multicomponentes, revestimentos de gradiente, revestimentos multicamada, revestimentos super-redes e revestimentos duplex (Figura 3), ainda pode-se destacar os revestimentos nanocompósitos e os revestimentos auto adaptativos [10].



**Figura 3 - Possíveis estruturas complexas para filmes combinados para aplicações tribológicas [adaptado de 18]**

Os filmes monocomponente são compostos de apenas um material e depositados normalmente em composição e estrutura idêntica em toda sua extensão, por exemplo, um filme de Au depositado por PVD (*Physical Vapor Deposition*).

Os revestimentos multicomponentes são caracterizados por exibirem uma composição mista de diversos materiais. As mudanças de propriedades nestes revestimentos são dadas pela própria mistura de materiais, mas também pela modificação das concentrações destes, permitindo que exista variações nas propriedades físicas e mecânicas do revestimento. Um exemplo de modificação em um filme deste tipo é a substituição de átomos metálicos da rede por outros compatíveis. Por exemplo, em um filme de nitreto de titânio (TiN), o titânio pode ser parcialmente substituído por Al, V, Zr e Hf. Sabe-se que os revestimentos

multicomponentes têm suas propriedades físicas, químicas e mecânicas afetadas principalmente pelo tamanho de grão, dessa forma, o controle do tamanho de grão é essencial para a obtenção das propriedades requeridas [10].

Os revestimentos de gradiente são um tipo de revestimento multicomponente onde a morfologia ou a composição mudam continuamente ao longo da espessura do filme. Dessa forma, há variação das propriedades do revestimento a diferentes profundidades em relação à superfície. Usualmente a variação ocorre na composição do filme, que é usada para controlar efetivamente as propriedades químicas, estruturais e mecânicas do revestimento [10]. Um exemplo de revestimento que pode ser depositado como do tipo gradiente é TiCN, nesse caso, a composição do filme é alterada gradativamente de TiN, junto ao substrato, até TiCN, na superfície [10].

Os revestimentos nanocompósitos apresentam características estruturais, como o tamanho de grão inferior a 100 nm. Tais revestimentos podem ser obtidos como controle dos parâmetros de deposição, quando fases insolúveis são depositadas simultaneamente, ou por tratamento térmico posterior. O limite de elasticidade, a dureza e a tenacidade de materiais policristalinos geralmente melhoram com a diminuição do tamanho de grão. Um fenômeno similar ocorre em filmes finos, até um tamanho de grão nanométrico. Além de melhores propriedades mecânicas, materiais nanocristalinos podem exibir maior expansão térmica, baixa condutividade térmica, assim como diferentes propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas. Revestimentos nanocompósitos duros podem ser formados por um nitreto de um metal de transição e outro componente metálico ou composto que não se dissolva no nitreto. Ou ainda, um nitreto cristalino incorporado em uma matriz de nitreto amorfo [10]. Um carbeto nanocristalino em uma matriz de DLC amorfo como TiC/DLC é um exemplo de filme nanocristalino que apresenta alta dureza e elevada tenacidade [2].

Os filmes multicamadas são caracterizados por serem depositados em camadas de diversos componentes. Existem três principais razões para a utilização de uma arquitetura de multicamadas:

- 1- A utilização de uma camada interfacial que auxilia na adesão do revestimento ao substrato, permitindo uma transição menos abrupta entre as propriedades do substrato e do filme.
- 2- Grande número de camadas repetidas com diferentes propriedades mecânicas entre si podem reduzir a concentração de tensões na superfície e aumenta a resistência à propagação de trincas.
- 3- A disposição de diversas camadas com diferentes propriedades pode melhorar as propriedades superficiais devido à combinação de diferentes tipos de efeitos como proteção contra a corrosão ou desgaste, isolamento térmico, barreira de difusão e adesão ao substrato [10].

Super-rede (super-reticulado) é o termo utilizado para descrever revestimentos de múltiplas camadas de pequena espessura. Estritamente, a expressão deveria ser usada somente quando cada camada é um cristal único, e não há uma relação cristalográfica entre cada camada alternada. No entanto, o termo também é por vezes usado livremente para indicar as estruturas que consistem em camadas policristalinas. Para se qualificarem para o título super-rede cada camada deverá ser da ordem de 5 a 25 nm de espessura. Este tipo de estrutura de revestimento de múltiplas camadas pode melhorar a dureza, assim como a tenacidade, em comparação com as camadas individuais dos mesmos materiais. Como exemplo de revestimento multicamada pode-se citar TiN/VN que em períodos de 5 nm a 10 nm produz a estrutura de super-rede atingindo durezas entorno até 50 GPa [5].

Tratamento duplex significa a combinação de mais de um tratamento de superfície, com o intuito de produzir melhores propriedades. Um tratamento de superfície aplicado ao substrato, antes da deposição do revestimento, tem por objetivo aumentar o desempenho da superfície, geralmente, quanto ao suporte de carga, diminuindo a probabilidade de trincamento e deslocamento do revestimento. Dessa forma, a combinação das propriedades dos tratamentos propicia um melhor desempenho do que comparado a qualquer uma das entidades individualmente [10]. Um exemplo clássico de tratamento duplex é a utilização de um aço previamente nitretado como substrato para a posterior deposição de um filme de TiN.

Os revestimentos adaptativos são classificados dessa forma quando apresentam auto adaptação ao ambiente de aplicação, por essa característica

também são nomeados como revestimentos camaleão. Essa auto adaptação pode decorrer da migração de certos componentes para a superfície do revestimento com o aumento de temperatura, ou ainda, da ação de um lubrificante sólido presente no filme compósito conforme a presença ou não de umidade, além de outros efeitos. Normalmente são revestimentos nanocompósitos ou de estrutura multicamada. Um exemplo de revestimento auto adaptativo para aplicações tribológicas do tipo camaleão é o YSZ/Au/MoS<sub>2</sub>/DLC [2].

As técnicas de PVD assistidas por plasma são especialmente adequadas para a produção de tais revestimentos de componentes múltiplos e arquiteturas complexas com uma grande variedade de composições diferentes. Isso ocorre devido a sua flexibilidade em termo de materiais que podem ser depositados e também por permitir a deposição em praticamente qualquer substrato [10].

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a deposição de filmes finos, dentre elas, destacam-se as de deposição física de vapor (PVD). Por se tratar de um conjunto de técnicas conhecidas e amplamente estudadas uma breve descrição será apresentada no Apêndice A. Dentre as técnicas descritas no apêndice A, dar-se-á uma maior atenção à técnica utilizada no presente trabalho.

### **2.3 Nitreto de Silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)**

O nitreto de silício tem sido intensamente estudado por muitos anos pelo seu grande potencial para aplicações estruturais a temperatura ambiente e altas temperaturas. Isto pelas suas excelentes propriedades mecânicas, resistência a corrosão e resistência ao choque térmico [18, 19].

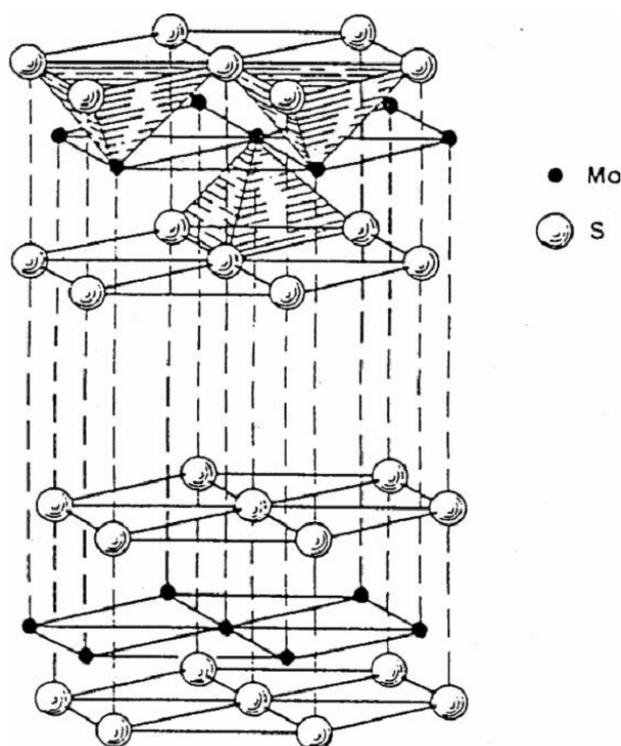
O nitreto de silício é aplicado em peças para a indústria automotiva, ferramentas de corte, esferas para rolamentos, peças resistentes ao desgaste, além de ser utilizado como revestimento em forma de filmes finos [20].

Os filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> têm sido extensivamente estudados por possuírem certas propriedades como alta estabilidade térmica, inércia química, dureza elevada e boas propriedades dielétricas [18]. Esta ampla gama de aplicações implica na necessidade de um controle preciso da microestrutura e propriedades para adequá-las a posterior utilização [20].

Em trabalho publicado, filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram depositados por PVD e submetidos a caracterizações físico químicas comprovando que eram amorfos, estequiométricos e livres de contaminantes. Estes passaram também por caracterizações mecânicas antes e após tratamento térmico (TT), apresentando dureza na faixa de 16,5 a 22 GPa antes do TT, e convergindo para 21 GPa após TT a 1000°C. Este TT também demonstrou a resistência a oxidação, durante o qual houve a formação uma camada superficial de oxinitreto de silício com até 7,5 nm de espessura, e, a razão  $H^3/E^2$  (deformação elástica a fratura) que dá indícios da resistência ao desgaste do filme, dobrou após TT a 1000°C. Esta variação da razão  $H^3/E^2$  foi atribuída a possíveis mudanças na estrutura e/ou nas tensões internas do filme [7].

#### **2.4 Bissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )**

O  $\text{MoS}_2$  é um sólido que tem estrutura lamelar em camadas individuais de enxofre e molibdênio. Nas lâminas as ligações são covalentes e entre as camadas as ligações são do tipo Van Der Waals (interações eletrostáticas mais fracas). Apresentando dessa forma uma estrutura forte em duas dimensões e mais fraca na terceira, a representação da sua estrutura pode ser vista na Figura 4 [10].



**Figura 4 - A estrutura hexagonal em camadas do bissulfeto de molibdênio [adaptado de 10]**

Devido aos excelentes resultados obtidos na sua utilização como lubrificante sólido, o  $\text{MoS}_2$  vem sendo aplicado em rolamentos, vedações, juntas de expansão, corredeiras, anéis de pistão, válvulas, entre outros [10].

De modo geral, o lubrificante sólido atua da mesma forma que o lubrificante líquido, inibindo o contato direto entre as superfícies deslizantes permitindo que o cisalhamento ocorra no interior do lubrificante. Dessa forma, materiais com estrutura lamelar são especialmente adequados a esta aplicação.

Os lubrificantes sólidos são utilizados em condições muito severas onde os líquidos são limitados, exemplos dessas limitações são ambientes com vácuo, temperaturas muito altas ou muito baixas, pressões de contato muito elevadas, radiação, etc. [10].

Filmes de bissulfeto de molibdênio testado em condições inertes apresentam vida útil relativamente grande tanto em deslizamento quanto em contato de rolamento, mantendo baixo atrito [21].

É um lubrificante atraente também pelo fato de manter suas propriedades tribológicas a temperaturas de aproximadamente 400°C quando exposto ao ar e próximas de 800°C quando em alto vácuo [10].

O bissulfeto de molibdênio pode ser utilizado de diversas formas: como pó, disperso em um líquido, compactado, como um filme de transferência ou como um revestimento [22].

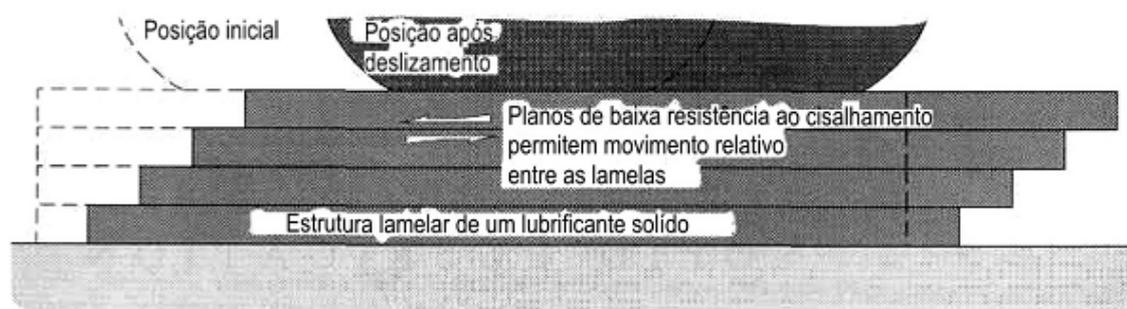
O atrito na superfície de um filme de  $\text{MoS}_2$  depende da integridade do filme, da pressão de contato, da humidade, da espessura do filme e da presença de contaminantes [10].

O  $\text{MoS}_2$  normalmente adere facilmente ao substrato. Quando ocorre deslizamento entre uma superfície sólida e o bissulfeto, o filme adere fortemente a superfície do contra corpo. No entanto, as forças atrativas interlamelares no bissulfeto de molibdênio são fracas, pois consistem apenas em forças de Van der Waals, além disso, a distância que separa as camadas de enxofre adjacente é maior do que a distância entre as lamelas individuais. Dessa maneira, as lamelas adjacentes são suscetíveis a um fácil deslizamento. Dessa forma o coeficiente de atrito entre lamelas é menor que entre o  $\text{MoS}_2$  e o substrato, e o deslizamento ocorrerá entre as lamelas. Mas isso não é válido para todos os sólidos lamelares [22].

Outro fator de sua estrutura contribui para as propriedades lubrificantes, no  $\text{MoS}_2$  os átomos de molibdênio de uma camada não se encontram diretamente acima ou abaixo dos átomos de molibdênio de uma camada adjacente, mas existe um espaço vazio na camada. Já os átomos de enxofre são diretamente opostos aos outros átomos de enxofre, mas não tem qualquer elétron desemparelhado para estabelecer uma ligação forte. É esta condição que leva ao grande afastamento e a baixa atração interlamelar deste composto [22].

Por muitos anos houve discussões sobre qual o mecanismo dominante que resulta no baixo atrito no deslizamento do  $\text{MoS}_2$ . É conhecido que os mais baixos coeficientes de atrito ocorrem quando as duas superfícies estão totalmente orientadas nos planos basais e o deslizamento ocorre paralelo a estes planos [22].

Uma representação esquemática do mecanismo de lubrificação lamelar pode ser visto na Figura 5.



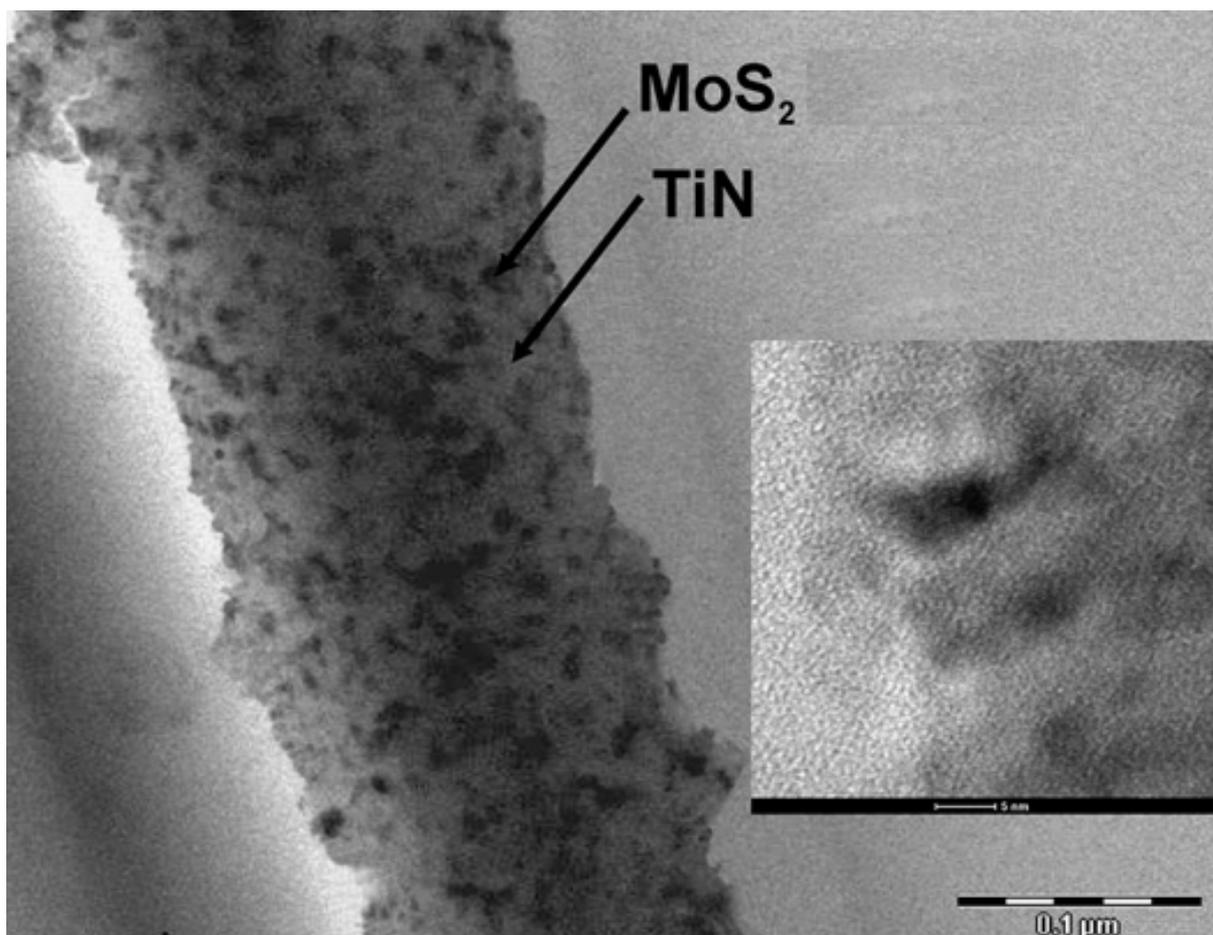
**Figura 5 - Mecanismo de lubrificação por sólido lamelar [adaptado de 23]**

## 2.5 Filmes finos compósitos de matriz dura e material lubrificante disperso

Diversos revestimentos multicomponentes são produzidos visando à obtenção de propriedades não alcançadas por filmes finos de arquitetura mais simples. Certos materiais se destacam pelas suas propriedades individuais como TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CrN, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, Au, WC, VC; e sua combinação pode gerar propriedades mistas voltadas a aplicações extremas que envolvam com altas cargas dinâmicas e/ou altas temperaturas [7, 10].

O MoS<sub>2</sub> é um lubrificante sólido capaz de reduzir o atrito e é utilizado, principalmente, em aplicações espaciais ou em vácuo onde apresenta longo tempo de vida. Entretanto, a resistência ao desgaste e à oxidação são baixas. Já o TiN possui alta dureza e capacidade de carga. Assim a arquitetura TiN-MoS<sub>2</sub> deve exibir alta dureza e ser lubrificante [24].

Filmes de TiN-MoS<sub>2</sub> produzidos por co-deposição reativa, via pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*), exibiram nano-agregados (*clusters*) de MoS<sub>2</sub> dispersos na matriz de TiN. Os nano-agregados se distribuem de maneira homogênea na matriz, na forma de grânulos nanométricos, como indicado na imagem de microscopia de transmissão e no detalhe apresentados na Figura 6. A evolução da dureza destes revestimentos, em função do conteúdo de MoS<sub>2</sub>, segue a regra das misturas onde o valor de dureza do filme fino se encontra entre os valores de dureza dos componentes individuais que constituem o material composto [25].



**Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do composto de MoS<sub>2</sub>-TiN com 40% at MoS<sub>2</sub>, no detalhe, grânulo de MoS<sub>2</sub> [adaptado de 25]**

Gangopadhyay e colaboradores obtiveram filmes com matriz de TiN e incorporação de MoS<sub>2</sub> através de co-deposição reativa. Foi evidenciada a obtenção de MoS<sub>x</sub> na fase hexagonal orientada no plano basal. Os filmes finos compostos apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e tribológicas (carga crítica, dureza, resistência ao desgaste, e coeficiente de atrito) [24]. Foi observado que o aumento da quantidade de MoS<sub>2</sub> nos filmes provoca uma diminuição do tamanho de grão destes. A dureza máxima foi obtida para um dos filmes compósitos (32 GPa) e não para o TiN puro. Existe uma composição ideal para se atingir menores coeficientes de atrito e menores taxas de desgaste para o composto [24].

Os revestimentos a base de Ti têm as suas propriedades prejudicadas quando aplicados a temperaturas acima de 800 °C, pois estes filmes sofrem oxidação, corrosão e formação de uma camada de óxido porosa e não protetora. Para aplicações nessa faixa de temperatura os revestimentos dependem da formação de

uma camada protetora de óxido pela interação com o meio, dando ao sistema resistência à corrosão [7]. Esta deve ser estável, densa e aderente, além de crescer lentamente, e ainda, conservar a dureza em altas temperaturas, mantendo a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito baixos[7].

Uma aplicação amplamente estudada do nitreto de silício é a sua utilização como matriz amorfa em filmes nanocompósitos com nitreto de titânio, o qual é empregado na confecção de revestimentos duros, devido a sua excelente combinação de propriedades [26, 10]. Como exemplo desses estudos pode-se citar o trabalho de Diserens e colaboradores, no qual filmes co-depositados de TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentaram melhorias na resistência a abrasão e na dureza [26].

Como remarcado anteriormente, o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é um material que apresenta características adequadas para aplicações em altas temperaturas devido à sua estabilidade termodinâmica e resistência à corrosão e à oxidação a elevadas temperatura, além da relativa elevada dureza [7]. A fabricação de um filme fino que combine uma matriz dura e resistente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com um lubrificante sólido como o MoS<sub>2</sub> é uma estratégia viável para obter um material compósito com as propriedades de ambos os compostos simples. Entretanto, só um trabalho foi encontrado na bibliografia abordando esta temática, no qual filmes compósitos foram produzidos através de deposição por *magnetron sputtering* utilizando dois alvos mistos com quantidades distintas de MoS<sub>2</sub> e Si, e dessa forma co-depositados simultaneamente. Entretanto, este trabalho apresenta apenas uma avaliação quanto às propriedades tribológicas dos filmes, no qual foi medido o atrito e o desgaste em amostras de duas composições diferentes [13]. Por conseguinte, para uma compreensão abrangente do sistema quanto a suas propriedades seria indicado um estudo mais aprofundado das composições dos filmes, através de caracterizações físicas e químicas, além das mecânicas e tribológicas com filmes possuindo diversas proporções entre seus componentes.

## **2.6 Tribologia: conceitos básicos**

Tribologia é o ramo da ciência que trata do contato entre superfícies que estão em movimento relativo e trata dos fenômenos relacionados com atrito, desgaste e lubrificação [10, 23]. Este conceito foi definido em 1966, mas apenas a palavra é

nova, pois o interesse e envolvimento da humanidade nessa área é mais antigo que a história registrada [27, 28].

O estudo das interações entre as superfícies em contato envolve diversas disciplinas básicas, como física e química indo até a engenharia mecânica e ciência dos materiais e é de extrema importância tecnológica [10].

A diversidade de aplicações que envolvem a tribologia é mostrada na Figura 7, em que se indica a relação entre os diferentes níveis de desgaste e de atrito que devem ser atingidos em diversas aplicações. A combinação de desgaste mínimo com atrito mínimo ocorre em sistemas lubrificados e em revestimentos superficiais, como rolamentos, engrenagens, cames e corredeiras. Aplicações com desgaste mínimo e atrito a níveis máximos requerem materiais resistentes ao desgaste, como os empregados em freios, embreagens, braçadeiras e pneus. Também, casos de desgaste máximo com atrito mínimo presentes em materiais de sacrifício, como em aplicações de filmes de lubrificante sólido, e ainda, desgaste e atrito máximos na intensificação da adesão, como no atrito com o pavimento.

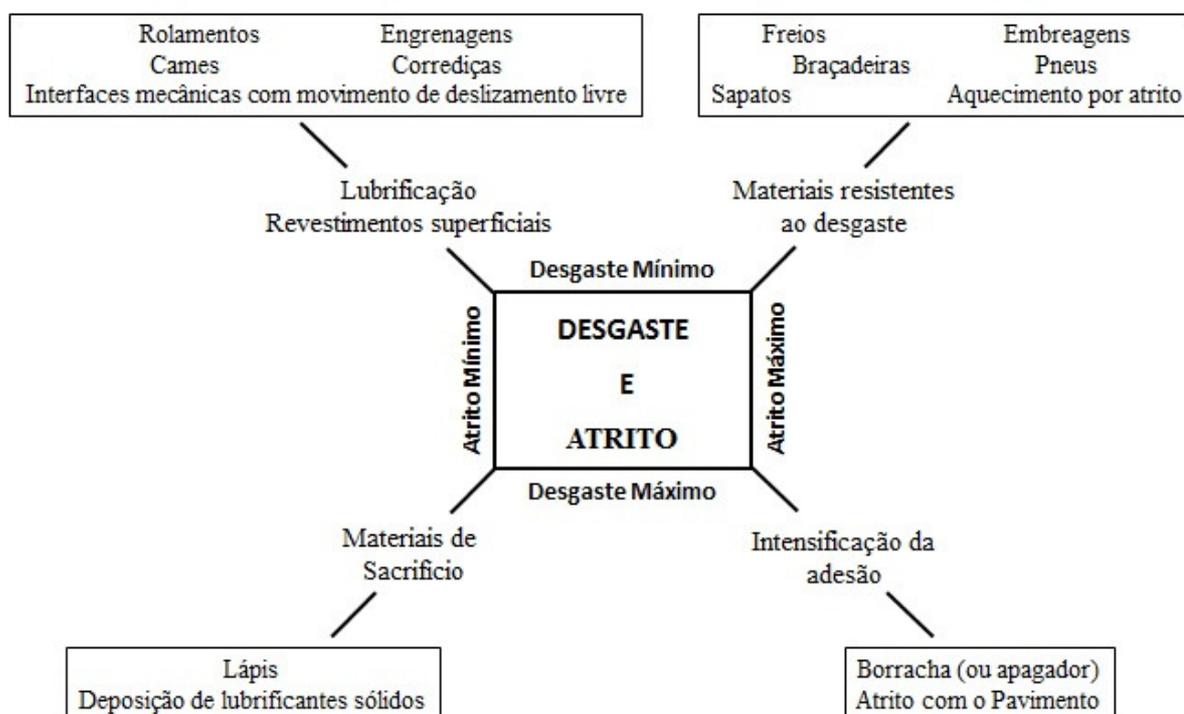


Figura 7 - Objetivos práticos da Tribologia [adaptado de 23]

Os fenômenos tribológicos dependem de diferentes parâmetros que variam conforme cada sistema, ou no caso, tribossistema [10]. O tribossistema ou sistema tribológico é composto basicamente pelo corpo, contracorpo, ambiente em que se encontram e elementos interfaciais existentes na região de contato. A estrutura do sistema tribológico é determinada pela composição, propriedades e interações dos corpos e do ambiente [29]. Em cada tribossistema teremos diferentes entradas, como velocidades, força normal, materiais, lubrificantes, temperatura, geometria e ambiente, e dessa maneira diferentes saídas na forma de atrito e desgaste [10]. Além disso, essas entradas e saídas podem evoluir, pois estão em mudança constante durante o contato entre os corpos, variando assim os mecanismos e valores de desgaste e atrito.

### 2.6.1 Atrito

Atrito pode ser definido como a resistência encontrada por um corpo que se move sobre outro [30], ou ainda, a dissipação de energia entre dois corpos deslizantes [23]. O coeficiente de atrito é definido como a razão entre a força de atrito ( $F_r$ ) e a carga normal ( $W$ ) e é normalmente representado por  $\mu$  [30].

Empiricamente, foram definidas leis para o atrito, as quais ainda hoje são frequentemente aceitas. As duas primeiras Leis do Atrito são atribuídas a Amontons, e a terceira Lei é atribuída a Coulomb:

1ª Lei do Atrito: A força de atrito é proporcional à força normal;

2ª Lei do Atrito: A força de atrito não depende da área aparente de contato,

3ª Lei do Atrito: A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento [30].

Leonardo da Vinci, já havia apresentado trabalhos e conceitos sobre atrito, tratando-o sempre por esfregamento e seus estudos experimentais mostraram que a força de esfregamento é afetada por várias características do contato, como a natureza dos materiais, grau de acabamento das superfícies, presença de um fluido ou outro material interposto entre as superfícies e da pressão aplicada por um corpo contra o outro [31]. Essas evidências têm sido verificadas em inúmeras pesquisas [32]. Por essas contribuições no campo da Tribologia, a duas primeiras Leis do Atrito

também devem ser atribuídas a da Vinci e citadas como Leis de Atrito do Amontons-da Vinci [31].

O coeficiente de atrito muitas vezes parece constante e regular, mas na verdade, praticamente todas as condições de deslizamento produzem níveis de atrito diferentes [28]. Para fins de discussão, e em coerência com o conceito de tribossistema, o atrito deve ser considerado como uma propriedade de um sistema. [32]. Uma das razões para a irregularidade nos valores do atrito são as mudanças contínuas apresentadas pelos materiais que estão em contato. Mesmo no vácuo, quando dois materiais deslizam em contato somente interagindo entre eles, podem haver migrações dos elementos constituintes para as superfícies, modificando-as. Ou ainda, metais que se oxidam em contato com o ar atmosférico criam camadas que alteram o comportamento do atrito [28, 30].

Há vários modelos relevantes que têm colaborado para a evolução na compreensão dos conceitos envolvendo o atrito. Dentre esses modelos, cabe destacar os modelos clássicos de Coulomb, os de Bowden e Tabor, o das Linhas de Campo e o de Suh [28]. Em especial, o modelo de Bowden e Tabor, destaca o papel de interfaces com baixa tensão de cisalhamento no coeficiente de atrito, conforme descrito a seguir.

Bowden e Tabor, reconhecendo a existência de forças interfaciais, propuseram outro modelo baseado na adesão nas interfaces. Exploraram a existência de asperezas, e propuseram que a existência da força de atrito se dá devido à força de adesão entre as asperezas em contato e à força de deformação necessária para que uma aspereza de uma superfície mais dura "sulque" (*plough*) a aspereza da superfície mais mole [28, 30]. Eles mostraram que as propriedades mecânicas da superfície do material também são importantes [32].

A componente de adesão pode ser observada em situações específicas como no contato entre metais que tenham suas superfícies totalmente limpas (sem óxidos ou gases adsorvidos), em ultra alto vácuo ou ainda para metais extremamente dúcteis (ex. In, Au) e são originadas por interações físicas ou químicas das asperezas das superfícies em contato [13, 28, 30].

A força de atrito depende da área real de contato ( $A_c$ ) e esta relação é explicada pelo fenômeno de crescimento de junções entre asperezas (*junction growth*).

Em um caso onde uma força normal é aplicada a um corpo em contato com um contracorpo, a pressão de contato inicial é  $p_0$ . Posteriormente, uma força tangencial ( $F$ ) é aplicada, se não ocorrer alteração em  $W$ , teremos outra pressão no contato ( $p_1$ ) que se relaciona com a tensão de cisalhamento do material ( $\tau$ ) apresentada pela Equação 1 [30]. A alteração na pressão resulta no aumento da  $A_c$ , que se dá pelo crescimento de junções.

$$p_1^2 + a\tau^2 = p_0^2 \quad (1)$$

Onde,  $\tau = F/A_c$  e  $p_1 = W/A_c$ .

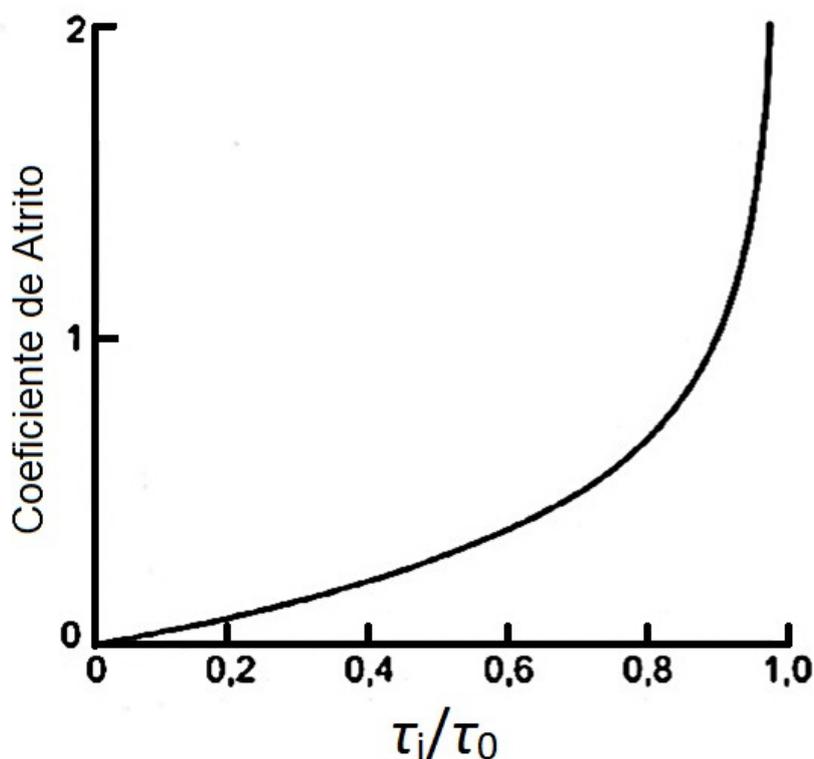
Assim, a área de contato aumenta com o aumento da força tangencial, na razão  $F/W$ . E  $\mu$  aumenta instantaneamente nesse processo.

Sendo a tensão de cisalhamento da interface ( $\tau_i$ ) menor que a tensão de cisalhamento do material volumétrico ( $\tau_0$ ). Assim  $F_{max} = \tau_i \cdot A_{max}$ . e a pressão inicial em relação à tensão de cisalhamento do material se dá por  $p_0 = 2\tau_0$ . O coeficiente de atrito e sua relação com as tensões de cisalhamento são dadas pela Equação 2.

$$\mu = \frac{F_{max}}{W} = \frac{1}{2[(\tau_0/\tau_i)^2 - 1]^{1/2}} \quad (2)$$

Quando a tensão de cisalhamento da superfície e do volume do material são as mesmas ( $\tau_0/\tau_i = 1$ ),  $\mu$  se torna infinito (Equação 2), representando um crescimento de junções ilimitado.

A dependência do coeficiente de atrito às tensões de cisalhamento interfaciais é representada na Figura 8, onde  $\mu$  acompanha a variação da razão  $\tau_i/\tau_0$ .



**Figura 8 - Variação do coeficiente de atrito em função da razão entre a tensão de cisalhamento da interface e do material volumétrico segundo a Equação 2 [adaptado de 30]**

A força de atrito vai ser determinada pela tensão de cisalhamento da superfície e se dá por  $F = A_c \cdot \tau_i$ , e o coeficiente de atrito pode ser estimado por  $\mu = \tau_i / p_0$  [30].

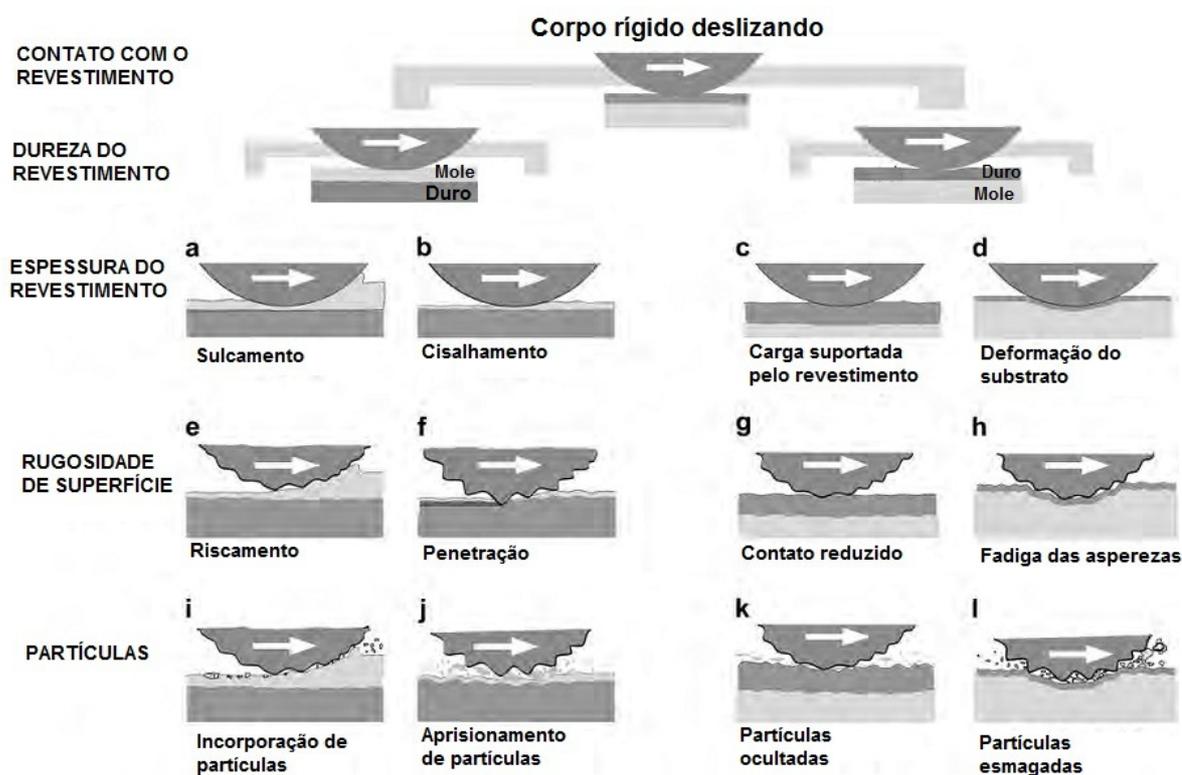
Diversos mecanismos são responsáveis, e estão envolvidos na geração do atrito, estes são dependentes da escala em que está sendo efetuada a análise dos processos: macro, micro ou nano [28], conforme descrito no próximo item.

### **2.6.1.1 Atrito em Macroescala**

Os mecanismos tribológicos macromecânicos descrevem os fenômenos de atrito e desgaste considerando a distribuição de tensões e deformações elásticas e plásticas resultando no processo de formação de partículas e sua dinâmica. O contato de duas superfícies revestidas pode ser definido a partir de quatro parâmetros principais, como a relação entre a dureza do revestimento e a do

substrato, a espessura do revestimento, a rugosidade da superfície e o tamanho e a dureza das partículas formadas no contato [10].

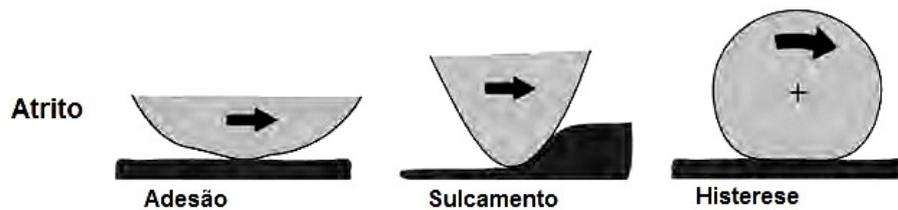
As relações entre estes parâmetros irão resultar em certas condições de contato diferentes, caracterizadas por mecanismos específicos de contato tribológico [10]. A Figura 9 mostra um esquema dos contatos tribológicos típicos em um sistema onde um corpo rígido esférico desliza sobre uma superfície revestida.



**Figura 9 - Esquema ilustrativo dos principais parâmetros que afetam o atrito na macroescala em relação a seus contatos tribológico [adaptado de 10]**

### 2.6.1.2 Atrito em Microescala

A análise da tribologia em microescala deve considerar a tensão e deformação no nível das asperezas, geração e propagação de trincas, remoção de material e formação de partículas [10]. Estes mecanismos micromecânicos são analisados detalhadamente usando a definição básica de atrito e dos mecanismos de desgaste. Para o atrito os mecanismos básicos são: adesão, sulcamento e histerese, representados esquematicamente na Figura 10.



**Figura 10 - Mecanismos micromecânicos básicos do atrito [adaptado de 10]**

A análise de diferentes tipos de contato entre superfícies revestidas indica que os parâmetros dominantes no atrito e desgaste são: cisalhamento, comportamento plástico, elástico e de resistência à fratura, tanto na superfície quanto na camada deformada. Um revestimento fino é normalmente parte desta camada deformada [10]. Dessa forma as propriedades dos materiais (revestimento, substrato e contracorpo) são cruciais para determinar sua resposta no sistema, considerando como principais parâmetros o módulo de elasticidade, a dureza, a resistência à deformação e a resistência à fratura na superfície no revestimento, na interface revestimento substrato e no substrato.

De forma simplificada pode-se citar os parâmetros ou propriedades principais que afetam os três mecanismos básicos de atrito representados na Figura 10 [10].

- O atrito adesivo (*adhesive friction*) é dominado pelo cisalhamento que ocorre na camada superior da superfície ou pelo cisalhamento entre duas superfícies que interagem. O coeficiente de atrito é dado por  $f(\tau_i)$ .
- O atrito por sulcamento (*ploughing friction*) é dominado pelo comportamento elástico e plástico do revestimento e do substrato. O coeficiente de atrito é uma função dependente da dureza e do módulo de elasticidade do revestimento e do substrato e também da espessura do revestimento.
- O atrito por histerese (*hysteresis friction*) é dominado principalmente pelas propriedades elásticas do substrato e também pelas propriedades elásticas do revestimento. O coeficiente de atrito é dado em função do módulo de elasticidade do revestimento e do substrato e pela espessura do substrato [10].

De forma geral, o atrito na microescala pode ser analisado considerando o contato entre as asperezas e tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) da superfície em contato.

Dessa forma, temos que a força de atrito é o produto da tensão de cisalhamento pela área de contato das asperezas ( $Fr = \tau \cdot A_{asp}$ ). Em relação à força normal ( $W$ ), existindo um contato não adesivo (baseado no modelo de Hertz) temos que a  $Fr$  é proporcional a  $W^{2/3}$  e, se o contato for adesivo, então não existirá uma relação linear entre a força de atrito e a força normal [33, 34].

### 2.6.1.3 Atrito em Nanoescala

Na nanotribologia as investigações sobre atrito e desgaste se concentram em fenômenos relacionados à interação entre as moléculas e átomos, como o efeito das forças de Van der Waals e as estruturas cristalinas dos materiais e esses fenômenos estão relacionados normalmente à adesão, atrito interfacial, deformação em escala molecular em superfícies de filmes sólidos ou líquidos, quebra de ligações, transformação e desprendimento de materiais [10].

Além das recentes técnicas experimentais como a microscopia de força atômica [28], as técnicas computacionais, por exemplo, a simulação de dinâmica molecular, tem possibilitado o estudo dos processos de adesão, atrito e desgaste por meio da investigação dos mecanismos de contato em escala atômica. No entanto, apenas alguns aspectos dos fenômenos nanofísicos relacionados ao atrito e desgaste têm sido investigados, e as informações são fragmentadas, relacionadas a alguns casos especiais de contatos e materiais. Neste sentido, existem informações de que o atrito no deslizamento se origina de fontes como a energia do som e que o atrito estático pode surgir de moléculas fisicamente adsorvidas [10].

No trabalho de Cannara e colaboradores, em que foram comparados valores de atrito medidos em amostras com hidrogênio e deutério como terminações de cristais de diamante sobre silício, foram observados valores de coeficiente de atrito sempre maiores nas amostras com hidrogênio. Esse resultado foi atribuído à baixa frequência vibracional do deutério quimicamente adsorvido, dessa forma reduzindo a velocidade de dissipação da energia cinética [35].

Uma observação importante é que as Leis do Atrito de Amontons-da Vinci e as evidências experimentais de da Vinci são surpreendentemente bem obedecidas para diferentes materiais, como madeira, cerâmicas e metais e em uma faixa ampla de

escalas de contato, do macro até o nanocontato [28]. No entanto, em nanoescala, os níveis de atrito podem ser muito mais baixos do que aqueles medidos em micro ou macroescala. Há quatro possíveis razões que explicam essa tendência [28]: em nanoescala, (1) as tensões de contato são muito mais elevadas, (2) a dureza dos materiais é maior quando medida numa área de contato pequena e com cargas baixas, (3) a pequena área aparente de contato reduz o número de partículas retidas na interface e minimiza o sulcamento do terceiro corpo e (4), o número de asperezas em contato é menor [10].

## Capítulo III

---

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram obtidos filmes finos compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{MoS}_2$  por meio da técnica de *unbalanced reactive magnetron sputtering*. Foram produzidos filmes com diferentes espessuras, variando-se o tempo de deposição mediante duas estratégias de deposição diferentes: a) um alvo de Si e *pellets* de  $\text{MoS}_2$  e b) dois alvos (Si e  $\text{MoS}_2$ ).

As propriedades físico-químicas destes filmes foram determinadas pela técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), por difração de raios X de incidência rasante (GAXRD) e espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES). As propriedades mecânicas e tribológicas foram determinadas por medidas de indentação instrumentada na escala nanométrica (nanoindentação), a diferentes temperaturas e por esclerometria linear na escala nanométrica, a temperatura ambiente.

Uma descrição mais detalhada sobre essa técnica de caracterização encontra-se nos apêndices B, C, D, E e F.

#### 3.1 Deposição dos filmes finos

Os filmes finos foram depositados sobre substratos de carbono puro e silício monocristalino. Os filmes depositados sobre carbono puro foram utilizados para a análise físico-química por RBS e GDOES, e os depositados sobre silício, para as medidas de nanoindentação, esclerometria linear, GAXRD e GDOES.

Os substratos de carbono foram limpos em solvente orgânico. Os substratos de silício monocristalino foram limpos em solvente orgânico, após imersão em solução de HF 5% durante 10 min, para a eliminação de óxidos da superfície, e em seguida enxaguados com água deionizada.

Os filmes finos foram obtidos por meio da técnica de *reactive magnetron sputtering* (pulverização catódica magnetrônica reativa), utilizando o equipamento do

Laboratório de Engenharia de Superfície e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

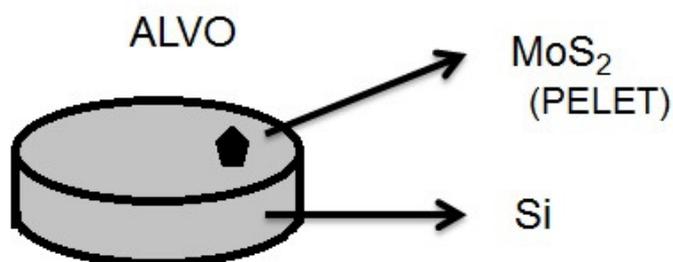
Como já mencionado acima, foram implementadas duas estratégias distintas de obtenção dos filmes e os detalhes são apresentados a seguir:

Os parâmetros para deposição dos filmes com *pellets* sobre o alvo de Si são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Parâmetros de deposição para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com *pellet* de  $\text{MoS}_2$**

PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO – $\text{Si}_3\text{N}_4$ + $\text{MoS}_2$ ( <i>pellet</i> )	
Alvos	Si
Fonte Alvo Si	Radio Frequência (RF)
Potência fonte RF (Densidade de Potência)	150 W (7,5 W/cm <sup>2</sup> )
Potência RF refletida	< 0,5 W
Distância entre o substrato e o Alvo de Si	60 mm
Substratos	Si e C
Temperatura dos Substratos	150°C
Fluxos	N <sub>2</sub> = 1,5 sccm e Ar = 5 sccm
Pressão de Base	4x10 <sup>-7</sup> mbar
Pressão de Trabalho	6x10 <sup>-3</sup> mbar
Tempo total de deposição	de 5 min a 50 min

Na deposição com *pellets* foi utilizada uma quantidade de  $\text{MoS}_2$  de 160 mg sobre o alvo de Si, que ocupou aproximadamente 3% da área do anel do alvo. Assim, a deposição de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{MoS}_2$  ocorreu simultaneamente. Na Figura 11 pode ser observado um esquema de como foi utilizado o alvo para a deposição do filme.



**Figura 11 - Esquema do alvo para a deposição simultânea com pellet**

Os parâmetros para deposição dos filmes com dois alvos podem ser vistos na Tabela 2.

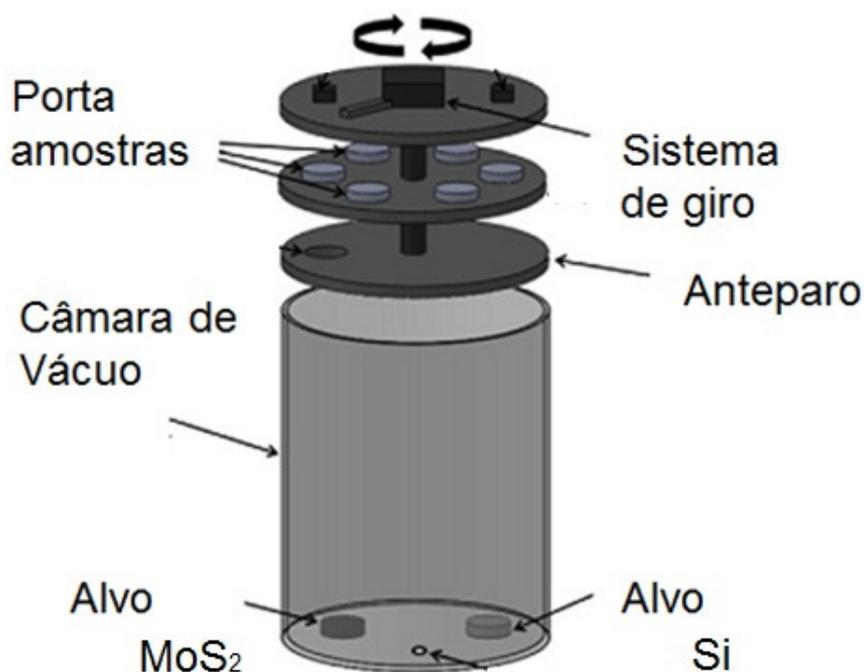
**Tabela 2 - Parâmetros de deposição para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\text{MoS}_2$  utilizando dois alvos**

<b>PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO – <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> + <math>\text{MoS}_2</math> (dois alvos)</b>	
<b>Alvos</b>	Si e $\text{MoS}_2$
<b>Fonte Alvo Si</b>	Radio Frequência (RF)
<b>Fonte Alvo <math>\text{MoS}_2</math></b>	DC
<b>Potência fonte RF (Densidade de Potência)</b>	150 W (7,5 W/cm <sup>2</sup> )
<b>Potência RF refletida</b>	< 0,5 W
<b>Potência fonte DC (Densidade de Potência)</b>	10 W (0,5 W/cm <sup>2</sup> )
<b>Distância entre o substrato e o Alvo de Si</b>	60 mm
<b>Distância entre o substrato e o Alvo de <math>\text{MoS}_2</math></b>	120 mm
<b>Substratos</b>	Si e C
<b>Temperatura dos Substratos</b>	150°C
<b>Fluxos</b>	$\text{N}_2 = 1,5$ sccm e Ar = 5 sccm
<b>Pressão de Base</b>	$4 \times 10^{-7}$ mbar
<b>Pressão de Trabalho</b>	$6 \times 10^{-3}$ mbar
<b>Tempo total de deposição</b>	de 5 min a 50 min
<b>Tempos variáveis sobre o alvo de <math>\text{MoS}_2</math></b>	0, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 2,0, 4,0, 7,0, 10 s

A deposição utilizando os alvos de Si e de  $\text{MoS}_2$  consistiu da deposição consecutiva de camadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  por 80 s e entre elas dispersas pequenas quantidades de  $\text{MoS}_2$  em tempos variáveis (Tabela 2). Para isso foi utilizado o mecanismo de giro do porta amostra disponível no equipamento de deposição utilizado.

Um esquema do equipamento de deposição, com destaque da posição dos alvos e do sistema de giro, pode ser visto na Figura 12.

As amostras com tempos variáveis de 0, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 s sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$  foram depositadas com 17 pares camadas sobre o substrato de carbono para a caracterização por RBS. As amostras com tempos variáveis de 0, 0,5, 2,0, 4,0, 7,0, 10 s sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$  foram depositadas com 35 pares camadas sobre o substrato de silício para a caracterizações mecânicas e tribológicas.



**Figura 12 – Esquema do equipamento de deposição por PVD utilizado, destacando a utilização de dois alvos para a fabricação do filme**

Após uma série de caracterizações de amostras por RBS, a técnica de deposição com dois alvos resultou a melhor opção de deposição pelos seguintes motivos:

- Melhor controle da quantidade de  $\text{MoS}_2$  no filme, pois, na estratégia utilizando *pellets*, a taxa de deposição de  $\text{MoS}_2$  varia com o tempo de deposição, já que o material vai sendo removido do *pellet* e sua área é continuamente alterada durante o processo;
- Maior facilidade na variação da quantidade de  $\text{MoS}_2$  no filme, pois a técnica utilizando *pellets* obriga a substituição do *pellet* de  $\text{MoS}_2$  para a variação da quantidade de  $\text{MoS}_2$  no filme, implicando na abertura da câmara de vácuo para cada amostra.
- Melhor repetitividade da deposição, pois na deposição utilizando dois alvos o controle da quantidade de  $\text{MoS}_2$  na amostra é feito pela mudança do tempo sobre o alvo. Já na deposição utilizando *pellets*, os *pellets* devem ser posicionados manualmente sobre o alvo, e por possuírem geometrias irregulares, podem apresentar mudanças na taxa de deposição conforme a posição de sua colocação sobre o alvo.

- Maior facilidade na deposição da camada de adesão, pois, para esta deposição é necessário que haja um alvo *de Si* sem *pellets* de  $\text{MoS}_2$  sobre ele.

Após a determinação da melhor estratégia de deposição visando a obtenção de filmes finos compósitos com conteúdos variáveis de  $\text{MoS}_2$ , as primeiras amostras de filmes depositadas sobre silício sofreram delaminação, impedindo sua utilização para futuras caracterizações. Este problema foi posteriormente evitado aplicando uma camada intermediária, entre o substrato e o filme, esta camada de adesão é composta por um gradiente de  $\text{SiN}_x$ , partindo de Si puro até alcançar  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A camada de adesão não é necessária quando o substrato é carbono, pois, neste substrato os filmes não apresentaram sinais de delaminação.

Para a obtenção da camada de adesão, em forma de gradiente, durante a deposição foi variado o fluxo de  $\text{N}_2$  na câmara em função do tempo. Os parâmetros utilizados na deposição da camada de adesão estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Parâmetros de deposição utilizados na camada de adesão**

PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO - CAMADA DE ADESÃO	
Alvo	Si
Fonte	Radio Frequência (RF)
Potência fonte RF	150 W (7,5 W/cm <sup>2</sup> )
Potência RF refletida	< 0,5 W
Distância entre o substrato e o Alvo de Si	60 mm
Temperatura dos substratos	150°C
Fluxo de Ar	5 sccm
FLUXOS DE $\text{N}_2$	TEMPO DECORRIDO
0 sccm	Até 32 s
0,3 sccm	Até 60 s
0,6 sccm	Até 88 s
0,9 sccm	Até 116 s
1,2 sccm	Até 144 s
1,5 sccm	Até 200 s

Dessa forma, foram produzidas amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com variação na quantidade atômica de  $\text{MoS}_2$  (filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$ ) utilizando a estratégia de dois

alvos. Após as deposições, as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  foram caracterizadas utilizando as técnicas descritas a seguir.

## **3.2 Caracterização dos filmes**

### **3.2.1 Análise físico-química**

Para a análise da composição química dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  foi utilizada a técnica de RBS no acelerador Tandem de 3 MeV do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O feixe de  $\text{He}^+$  incidido sobre a amostra possuía energia inicial ( $E_0$ ) de 2 MeV. O espectro foi gerado por dois detectores posicionados a um ângulo de  $165^\circ$  em relação ao feixe. Por meio desse espectro foi possível determinar a composição química e a quantidade dos diferentes elementos da amostra, levando em consideração o erro experimental da técnica que fica em torno de 10%.

Para o complemento da análise dos espectros de RBS, também foi utilizado o software de simulação SIMNRA. O software foi alimentado com os parâmetros de análise (ângulo de incidência do feixe de íons, ângulo dos detectores, energia inicial do feixe, ganho dos detectores e energia por canal) e a composição esperada do filme, dessa forma, fazendo com que o espectro simulado se sobreponha ao real, analisando assim a parte de interesse. O objetivo da utilização da simulação é quantificar as áreas dos picos sobrepostos no espectro, de modo que a quantidade de cada elemento presente no filme fosse determinada de forma mais precisa.

A análise de GDOES foi realizada no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala da UCS utilizando o equipamento Horiba GD-Profilier II.

Através desta técnica foram determinadas as intensidades dos sinais dos elementos (Si, N, Mo, O) que compunham as amostras em função da profundidade (tempo de erosão). Estes perfis podem ser utilizados qualitativamente para determinar os componentes do filme, além de exibir informações de homogeneidade e profundidade relativa dos elementos. Quantitativamente, valendo-se de padrões analisados por RBS, os sinais foram utilizados para estimar a quantidade de  $\text{MoS}_2$  em cada uma das amostras.

### 3.2.2 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  foi analisada por meio da técnica de difração de raios X de incidência rasante (GAXRD). Para essa análise foi utilizado um difratômetro de raios X marca Shimadzu, modelo D-6000 localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMAT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Como parâmetros de ensaio utilizou-se uma faixa de ângulo de varredura de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com tempo de integração de 5 s por ponto, rotação da amostra em 12 rpm e incidência rasante de  $2^\circ$ .

### 3.2.3 Dureza

A dureza dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  foi determinada por meio da técnica de nanoindentação. O equipamento utilizado para as medições foi o Nanotest 600 da Micromaterials do Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala da UCS, o qual está equipado com um penetrador de diamante tipo Berkovich.

Nas séries de medidas foram empregados profundidade de indentação de 40 nm, taxa de carregamento de  $0,1 \mu\text{m/s}$ , carga de contato de 0,05 mN e tempo de manutenção na profundidade máxima (*dwell time*) inicialmente de 10 s e 60 s. Para o cálculo da dureza média foi aplicado o método de Oliver e Pharr [36].

A dureza também foi determinada a diferentes temperaturas, temperatura ambiente ( $23^\circ\text{C}$ ),  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , utilizando o dispositivo disponível no equipamento. Para isso, o equipamento foi calibrado quanto à profundidade de indentação a cada temperatura e em cada série de medições utilizando um padrão de sílica fundida como recomendado pelo fabricante.

Após os ensaios iniciais foi definida a utilização do *dwell time* com 60 s, pois sabe-se que os materiais podem exibir um comportamento de indentação que depende do tempo. Esses materiais apresentam variações na área e rigidez de contato, e essas variações se refletem na sua dureza e módulo elástico [37]. Neste trabalho, utilizando o *dwell time* de 60 s e, em especial, a elevadas temperaturas, não houve variação significativa da profundidade máxima de penetração, indicando que a deformação plástica foi independente do tempo ou que a fluência do sistema

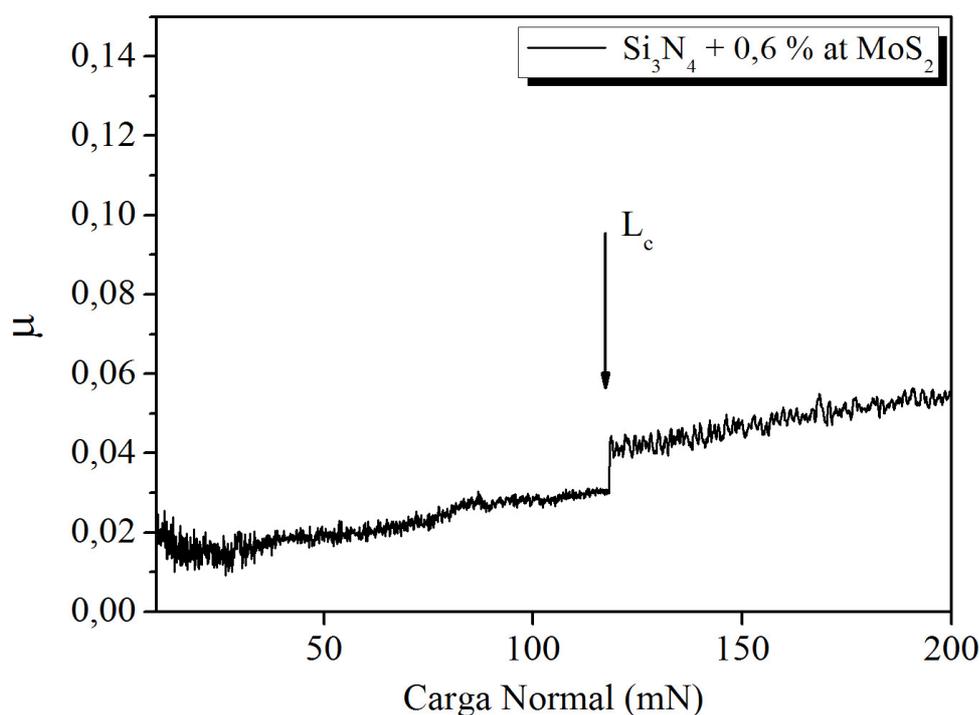
substrato/filme foi desprezível. Nessa condição, os valores de dureza foram mais precisos e exatos que os obtidos com *dwell time* de 10 s.

As amostras aquecidas a 400 °C durante 24h, tempo exigido para a execução dos procedimentos de calibração do equipamento e medição a quente, foram consideradas amostras com tratamento térmico (TT) e essas foram caracterizadas novamente a temperatura ambiente.

### **3.2.4 Adesão do filme ao substrato**

A adesão dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  ao substrato de Si foi determinada utilizando o equipamento Nanotest 600 da Micromaterials, que dispõe, também, de um dispositivo para ensaios de esclerometria linear instrumentada em nanoescala. Para essas medições foi utilizado um penetrador de diamante modelo CON60, fornecido pelo fabricante do equipamento, com formato cônico e ponta esférica de raio 10  $\mu\text{m}$ .

Para a determinação da adesão do filme ao substrato, foram realizados ensaios de esclerometria linear instrumentada com carga crescente. Nesses ensaios foi aplicada uma carga de 0,01 mN nos primeiros 10  $\mu\text{m}$ , incrementada posteriormente até atingir 200 mN, a uma taxa de 0,3 mN/s e velocidade de riscamento de 1  $\mu\text{m/s}$ . A carga crítica ( $L_c$ ) para a falha dos filmes foi determinada, de forma aproximada, a partir da curva de variação do coeficiente de atrito em função da força de penetração (carga normal crescente). Nessa curva, a carga crítica foi definida como sendo o ponto de transição (ou de aumento brusco) do coeficiente de atrito, indicativo do destacamento do filme e da exposição do substrato, conforme mostrado na Figura 13. Os valores de carga crítica correspondem aos valores médios de três repetições de ensaio.



**Figura 13 – Evolução do coeficiente de atrito em função da evolução do ensaio de esclerometria linear em carga crescente**

### 3.2.5 Coeficiente de atrito

Para determinação do coeficiente de atrito dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  foram realizados ensaios de esclerometria linear com carga constante, utilizando o mesmo equipamento e dispositivo dos ensaios de aderência, porém com contato entre penetrador e filme elasto-plástico, ou seja, sem ocorrência de falha do filme. Para tanto, a carga de ensaio foi estabelecida a partir dos ensaios com carga constante, sendo seu valor inferior ao da carga crítica. Inicialmente, foi aplicada uma carga de 0,01 mN nos primeiros 10  $\mu\text{m}$ , que foi incrementada posteriormente até 50 mN, a uma taxa de 0,3 mN/s, velocidade de riscamento de 1  $\mu\text{m/s}$  e aplicada por 200  $\mu\text{m}$ . O coeficiente de atrito médio de cada ensaio foi determinado a partir dos valores do período estacionário, em que o coeficiente de atrito apresentou pequenas flutuações ao longo da distância de deslizamento. Todas as medições foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados correspondem às médias das repetições.

## Capítulo IV

---

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Taxa de deposição, estequiometria e espessura do filme fino de $\text{Si}_3\text{N}_4$ puro

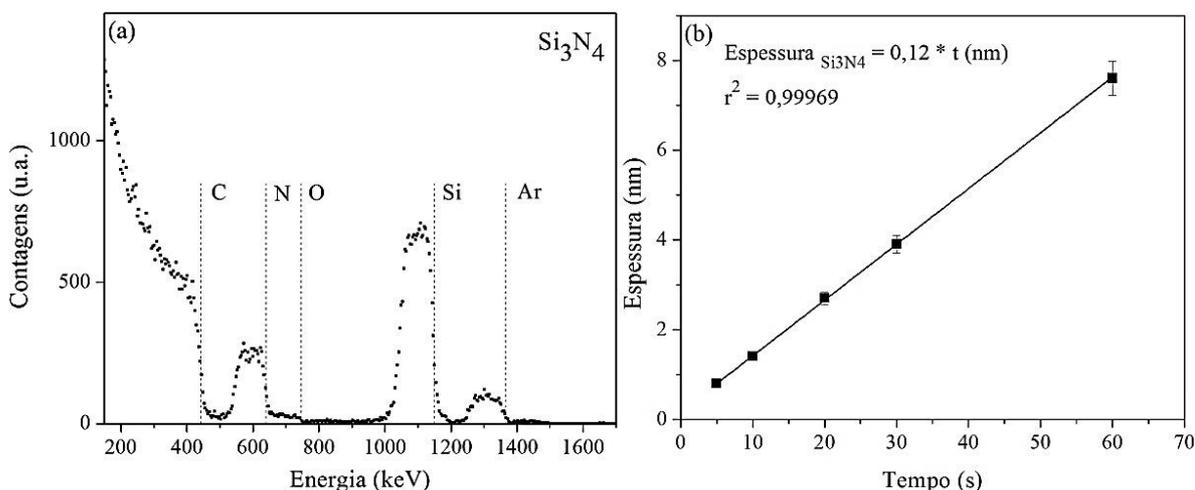
Pela técnica de RBS foram determinadas a estequiometria e a taxa de deposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. O espectro para o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 10 min de deposição pode ser visto na Figura 14(a). Observam-se os picos característicos de Si e N, além de Ar que é inerente ao processo de deposição por PVD utilizando fonte de radio-frequência.

A análise dos espectros indicou que o filme está livre de contaminantes, pois apresenta apenas uma quantidade pequena de oxigênio, que está relacionada à superfície da amostra, além de não apresentar nenhum outro pico que não corresponda aos componentes do filme.

A partir dos espectros de RBS de amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com diferentes tempos de deposição (5, 10, 20, 30 e 60 s), determinou-se a densidade superficial (em átomos·cm<sup>-2</sup>) de Si e N. Por fim, utilizando a densidade de massa (em g·cm<sup>-3</sup>) nominal de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , foi determinada a espessura de cada amostra.

A Figura 14(b) mostra as espessuras do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro em função do tempo de deposição, com base nas quais foi calculada uma taxa de deposição de 0,12 nm·s<sup>-1</sup>.

Com as quantidades de Si e N na amostra foi determinada a razão atômica Si/N, que ficou entorno de 0,75, demonstrando que o filme é estequiométrico.



**Figura 14 - (a) Espectro RBS do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro (b) Taxa de deposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro**

A obtenção de filmes estequiométricos está relacionada à temperatura do substrato utilizada durante a deposição ( $150^\circ\text{C}$ ) e também à pressão parcial de gases utilizada para a deposição. A temperatura foi determinada com base na faixa de temperatura ótima para obtenção de compostos estequiométricos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7].

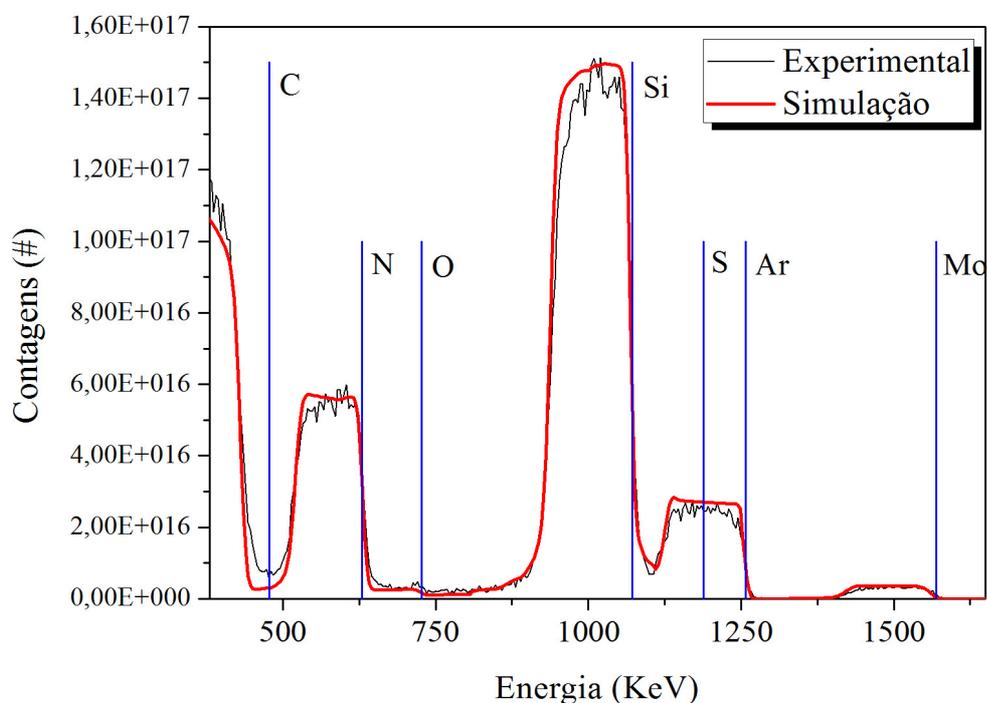
Além disso, a análise de RBS permitiu verificar a quantidade de contaminantes nos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , como oxigênio, a qual é desprezível por estar abaixo da sensibilidade da técnica (menor que  $1 \times 10^{14}$  átomos/ $\text{cm}^2$ ), o que confirma que foi atingido um filme com pureza satisfatória para dar andamento ao trabalho [38].

## 4.2 Análise química dos filmes finos compósitos de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$

Após a análise por RBS das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro, foram depositadas amostras com quantidades variáveis de  $\text{MoS}_2$  sobre substrato de carbono, em intervalos de tempo de 0,3, 0,5 e 1 s sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$ . Estas amostras com  $\text{MoS}_2$  foram analisadas por RBS para determinar a estequiometria e a proporção do composto co-depositado em função do tempo de exposição sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$ .

Analisando os espectros das amostras com  $\text{MoS}_2$ , verificou-se a sobreposição dos picos de Ar e S. Para a determinação da quantidade de S, e conseqüentemente, a determinação da estequiometria do  $\text{MoS}_2$  foi necessária a utilização da simulação. Na Figura 15 pode ser observado o espectro de RBS de uma das amostras com 0,5 s de exposição ao alvo de  $\text{MoS}_2$  entre as camadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Nesta figura, está

apresentado o resultado da simulação através de SIMNRA para o espectro. Destacam-se também os pontos referentes aos elementos pertencentes à amostra.



**Figura 15 – Espectro de RBS de uma amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo  $\text{MoS}_2$  (0,5 s de exposição) e simulação correspondente ao espectro**

Através da simulação foram determinadas as concentrações de cada elemento pertencente à amostra, desse modo, foi obtido o valor da razão Mo/S ( $\sim 0,49$ ) que se mostrou muito próximo do valor teórico para o  $\text{MoS}_2$  estequiométrico (0,5).

Além disso, foi possível quantificar as concentrações atômicas de  $\text{MoS}_2$ , para as três amostras com tempo de exposição ao alvo de  $\text{MoS}_2$  de 0,3, 0,5, 1,0 s entre cada camada, onde, esses valores foram utilizados como padrão para a determinação da quantidade de  $\text{MoS}_2$  nas amostras através da técnica de GDOES. Apenas estas amostras foram analisadas pela técnica de RBS, pois, devem cumprir a condição de possuir uma espessura reduzida (entorno de 100 a 200 nm) para possibilitar a análise. Sabe-se que deve ser considerado o erro experimental da técnica de RBS, que pode apresentar um desvio de até 10% nos valores obtidos.

Para tanto, conhecendo as quantidade de  $\text{MoS}_2$  entre as amostras e verificando que essas são praticamente idênticas, sua média foi utilizada juntamente

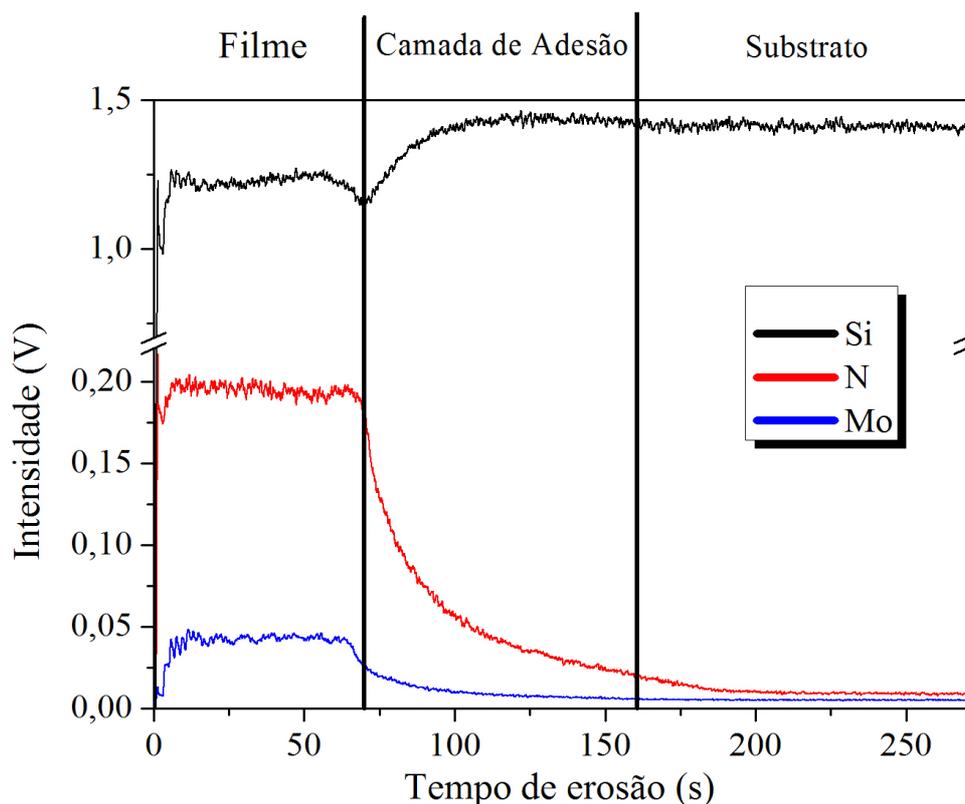
à média das intensidades de sinal de Mo obtidas por GDOES para os cálculos das concentrações de MoS<sub>2</sub> nas outras amostras.

As amostras com tempos maiores de exposição ao alvo de MoS<sub>2</sub> foram depositadas sobre Si utilizando a camada de adesão previamente definida. Esta amostra tem 35 camadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 80 s cada (~10nm), e os tempos de exposição utilizados foram de 0,5, 2, 4 e 7 s. Nelas foram realizadas as caracterizações mecânicas, tribológicas e químicas.

O intuito de depositar amostras com tempos maiores é diferenciar as amostras de forma a não possuírem concentrações semelhantes de MoS<sub>2</sub>, destacando assim o efeito da concentração de MoS<sub>2</sub> nas propriedades das amostras.

Foram avaliadas por GDOES as amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro e com diferentes tempo de exposição sobre o alvo de MoS<sub>2</sub> de 0,3, 0,5, 1, 2, 4, e 7 s determinando, assim, o perfil de concentração dos elementos químicos em função do tempo de erosão das amostras. Dessa forma, montou-se uma correlação entre os resultados de GDOES e aqueles já obtidos por RBS que possibilitou estimar o conteúdo de MoS<sub>2</sub> nos filmes compósitos.

A Figura 16 exibe a intensidade das emissões características de cada elemento da amostra com 7 s de exposição ao alvo de MoS<sub>2</sub> em relação ao tempo de erosão (profundidade).



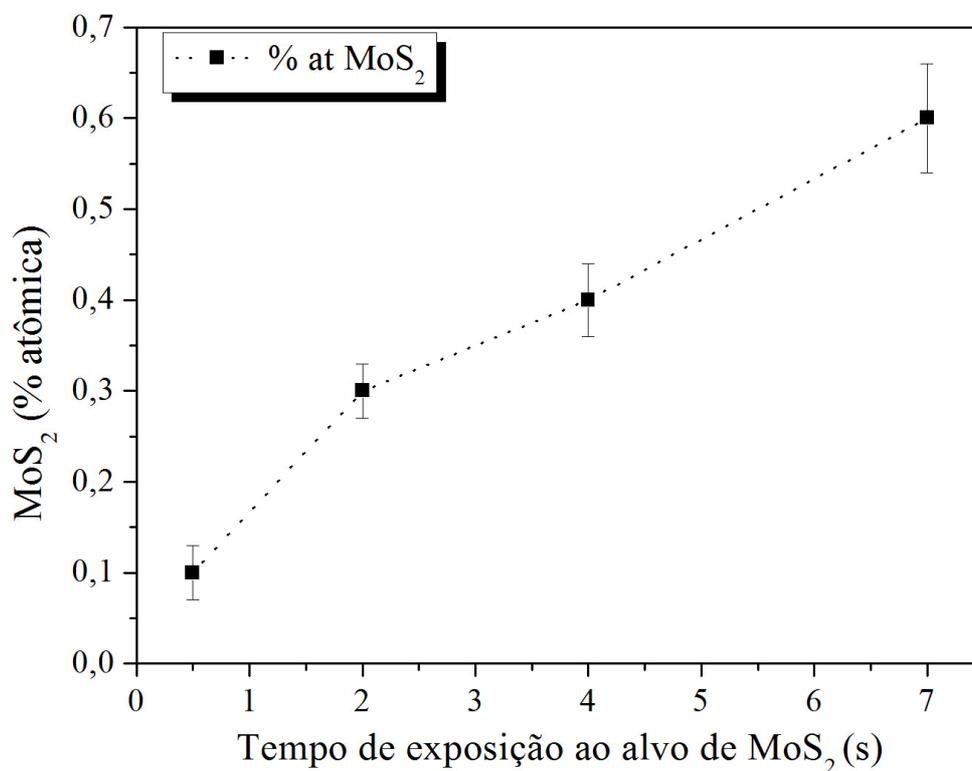
**Figura 16 - Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GDOES para amostras com 7 s de exposição ao alvo de  $\text{MoS}_2$**

Pode-se observar na Figura 16 a evidência da existência do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com Mo pela presença de Si, N e Mo na parte inicial do gráfico, seguida pelo término abrupto do sinal de Mo.

Ainda na Figura 16 pode-se confirmar a existência da camada intermediária (camada de adesão), que é comprovada pela forma do sinal de Si e N após o término do sinal de Mo. Observa-se que o sinal de N diminui gradativamente, da mesma forma que foi adicionado durante o processo de deposição. E, após o sinal de N atingir o mínimo, a permanência do sinal de silício confirma que o substrato foi atingido pela erosão do experimento.

Levando em consideração as quantificações de Mo para as amostras com 0,3, 0,5 e 1 s sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$  obtidas por RBS e a intensidade dos sinais de Mo obtidos por GDOES, e ainda tendo em conta o resultado da simulação do RBS que apresentaram compostos estequiométricos, foi estimada a quantidade de  $\text{MoS}_2$  para as amostras. A Figura 17 apresenta a relação do tempo sobre o alvo de  $\text{MoS}_2$ , com

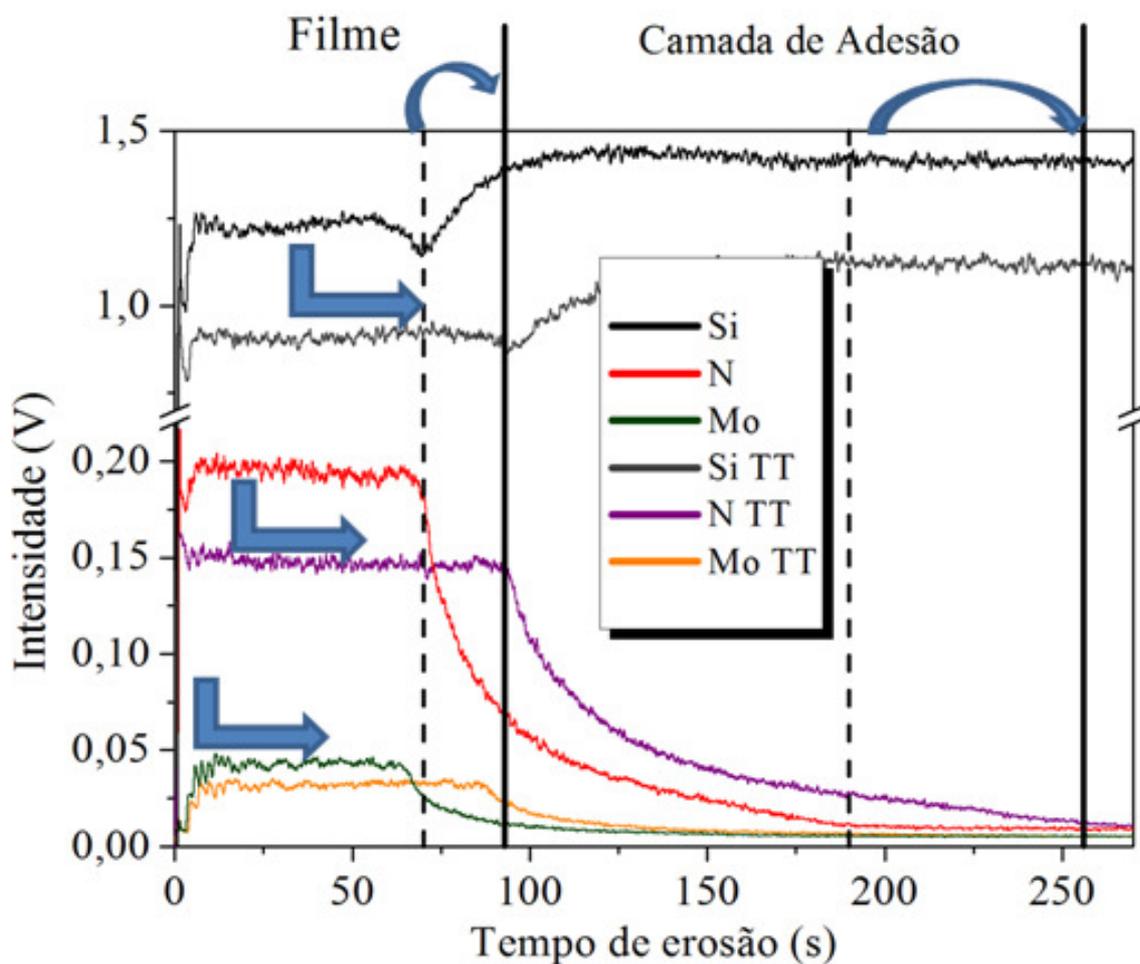
a porcentagem de MoS<sub>2</sub> estimada para as amostras de 0,5, 2, 4 e 7 s de exposição ao alvo de MoS<sub>2</sub> durante a deposição.



**Figura 17 - Relação existente entre o tempo de exposição das amostras ao alvo de MoS<sub>2</sub>, e a extrapolação da % MoS<sub>2</sub> nas amostras em relação as análises de RBS e GDOES**

A partir disso, então, as amostras serão designadas pela sua quantidade estimadas de MoS<sub>2</sub>.

Também foram realizados ensaios de GDOES para as amostras após sofrerem tratamento térmico a 400°C (TT), a Figura 18 exibe a intensidade das emissões características de cada elemento da amostra com 7 s de exposição ao alvo de MoS<sub>2</sub> em relação ao tempo de erosão (profundidade) para a própria sem e com TT.

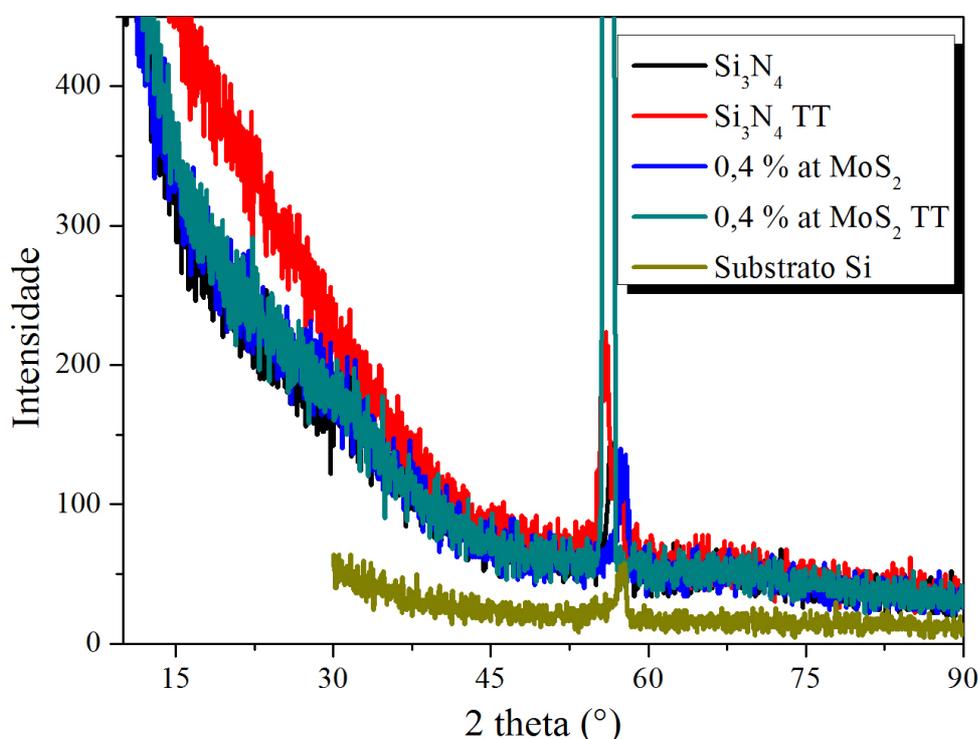


**Figura 18 - Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GDOES para amostras com 7 s de exposição ao alvo de MoS<sub>2</sub>, com e sem TT.**

Avaliando as intensidades dos sinais dos elementos para a amostra com TT, pode ser observada uma queda na intensidade dos sinais, acompanhada pelo aumento do período de existência do sinal. Este comportamento apresenta evidência da difusão dos elementos para o interior da amostra, confirmada pela relação de áreas sob as curvas, as quais permanecem idênticas, quando considerado um erro de 5% nos valores.

### 4.3 Estrutura Cristalina

Foram analisadas por difração de raios X as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com  $\text{MoS}_2$  com 0,4% at de  $\text{MoS}_2$ , sem e com TT. Para nível de comparação, o substrato de Si também foi analisado. Na Figura 19 podem-se observar os difratogramas dessas amostras. Apenas pode ser identificado o pico correspondente ao substrato, este, presente nessas amostras, pois parte do substrato fica exposto no ponto onde as amostras foram fixadas na câmara de deposição por PVD, ou ainda, este pico pode ser intensificado por alguma diferença de espessura entre as amostras.



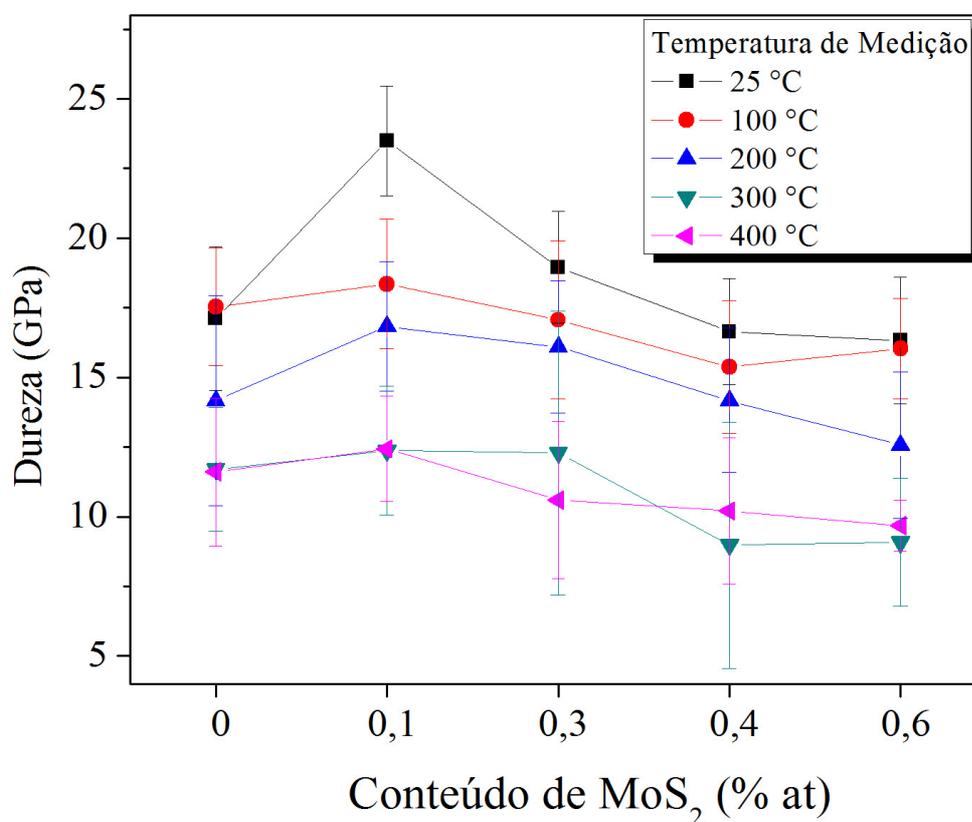
**Figura 19 - Difratograma das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 0,4% at  $\text{MoS}_2$  sem e com TT a 400°C, e também do substrato de Si sem filme**

Não são percebidos outros picos além do pertencente ao Si monocristalino do substrato e, dessa maneira, os filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$  depositados comportam-se como um material amorfo e/ou estão constituídos por cristais de tamanho reduzido (na ordem de alguns nanômetros).

#### 4.4 Nanoindentação

A dureza por nanoindentação a altas temperaturas foi determinada para as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro (0% at de  $\text{MoS}_2$ ) e com  $\text{MoS}_2$  (0,1; 0,3; 0,4 e 0,6% at de  $\text{MoS}_2$ ).

Na Figura 20 são mostrados os valores de dureza dos filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$  para diferentes conteúdos  $\text{MoS}_2$  e temperaturas de medição.



**Figura 20 - Dureza dos filmes  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoS}_2$  para diferentes conteúdos de  $\text{MoS}_2$  e temperaturas de medição**

Em relação ao efeito da adição de  $\text{MoS}_2$  no  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a análise dos valores médios de dureza mostrados na Figura 20 indicou (1) que os filmes com 0,1 e 0,3% at de  $\text{MoS}_2$  apresentaram maior dureza média que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e (2) que a dureza média diminuiu com o aumento da quantidade de  $\text{MoS}_2$  dentre os filmes com  $\text{MoS}_2$ .

Em relação ao efeito da temperatura, e ainda considerando os valores médios, observou-se uma queda nos valores de dureza com o aumento da temperatura de medição, havendo duas faixas distintas de valores de dureza em relação à

temperatura de medição, abaixo dos 200 °C e acima dos 300 °C. Esses dois grupos de valores de dureza estão ligados à temperatura de deposição dos filmes (150 °C), temperatura intermediária entre essas faixas. A temperatura de deposição interfere diretamente na dureza dos filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como já demonstrado por outros autores [7].

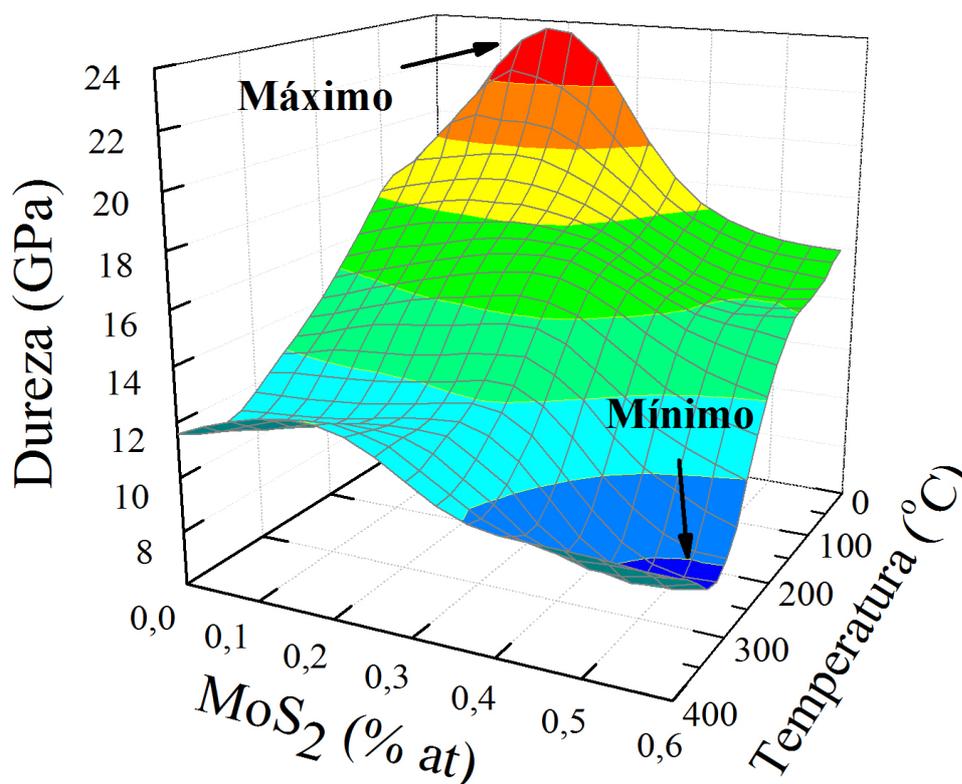
A queda de dureza em função do aumento da temperatura de 25 °C para 400 °C é um efeito esperado para a maior parte dos materiais [39]. A diminuição da dureza está ligada principalmente a movimentação de discordâncias, que pode ser ativada termicamente nesta faixa de temperatura (25 °C a 400 °C), já que outros efeitos nos contornos de grão são percebidos apenas a temperaturas maiores que 1000 °C em materiais cerâmicos [20].

Analisando a Figura 20, nota-se que a diminuição da dureza média em função da concentração de MoS<sub>2</sub>, não é exibida de forma considerável por estes filmes. Isso pode ocorrer, pois as amostras não possuem entre si grandes variações na quantidade de MoS<sub>2</sub>. Porém, em outros trabalhos com filmes de TiN-MoS<sub>2</sub> com diferenças maiores (3, 7 e 10% em peso de Mo+S) na quantidade de MoS<sub>2</sub> entre as amostras, detectou-se a diminuição [40]. Esse comportamento pode ser considerado natural, pois o MoS<sub>2</sub> tem dureza de 4 GPa, consideravelmente menor que a do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que permanece entorno de 17 GPa a temperatura ambiente e, obedecendo a regra das misturas, a incorporação de MoS<sub>2</sub> deve propiciar a obtenção de valores menores de dureza nos revestimentos [40].

Ainda na Figura 20, avaliando os valores levando em consideração a barra de erro, pode ser notado que não ocorre variação considerável na dureza em função da quantidade de MoS<sub>2</sub> nas amostras, exceto para a menor quantidade de MoS<sub>2</sub> (0,1% at.) e a temperatura ambiente, a qual possui dureza significativamente maior em relação ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Essa diferença, que se demonstra maior em relação ao exibido pelas outras amostras, pode estar relacionada a mudanças estruturais peculiares, que funcionam como mecanismo de endurecimento, como em certos revestimentos superduros (*super-hard coatings*) onde grãos cristalinos pequenos (da ordem de 3 a 10 nm) são incorporados em uma matriz amorfa, restringindo o movimento de discordâncias e a propagação de trincas, proporcionando, portanto um aumento de dureza [2]. Além disso, o revestimento com conteúdo de 0,1 % at

em  $\text{MoS}_2$  não obedece a regra das misturas quanto a dureza, apresentando um valor maior que o valor de dureza do elemento mais duro presente na mistura.

O efeito simultâneo da quantidade de  $\text{MoS}_2$  e da temperatura de medição nos valores de dureza pode ser observado, também, na Figura 21, que representa uma superfície de resposta tridimensional ajustada aos valores experimentais de dureza dos filmes.

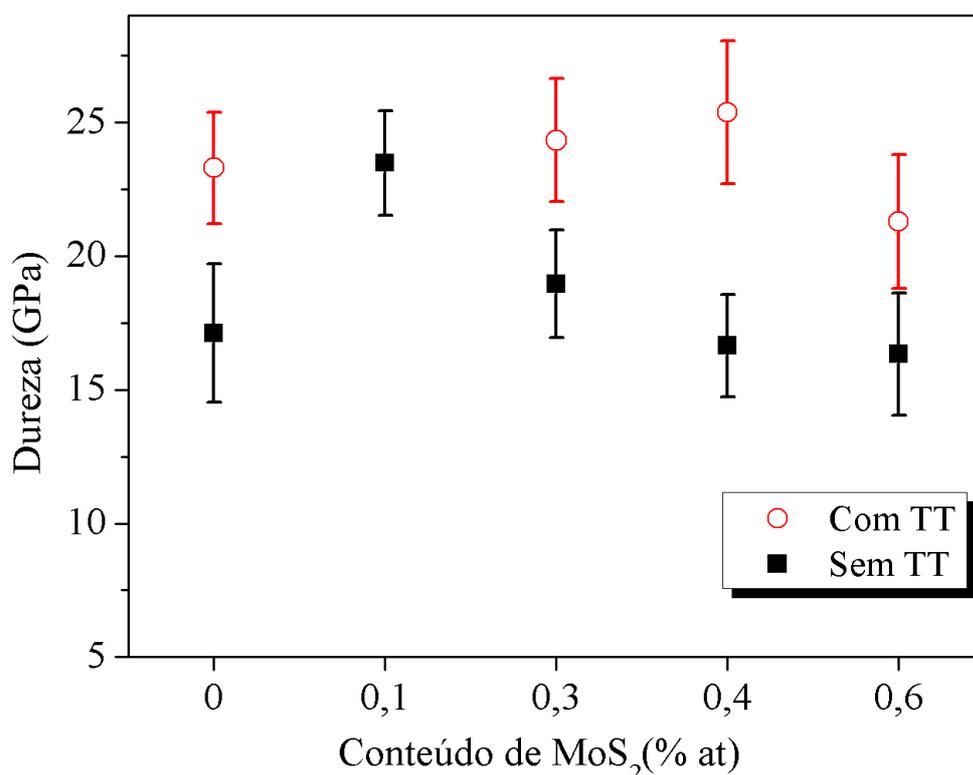


**Figura 21 – Relação de Dureza X quantidade de  $\text{MoS}_2$  X temperatura de medição das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com  $\text{MoS}_2$**

Observa-se mais facilmente na Figura 21, como já destacado anteriormente na análise da Figura 20, que os valores mínimos de dureza foram obtidos para os valores máximos de  $\text{MoS}_2$  (0,6% at) e para a faixa de temperatura de medição mais alta (300 e 400°C). Foram obtidos valores máximos de dureza para a combinação de menores % at de  $\text{MoS}_2$  e temperaturas menores (ambiente). Além disso, nota-se que a temperatura apresentou um efeito maior na diminuição da dureza, na faixa de 200°C a 400°C, em relação à quantidade de  $\text{MoS}_2$ .

Durante o processo de medição, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 400°C (temperatura máxima de medição), permaneceram por um

período de 24 horas nesta temperatura para serem medidas e após foram resfriadas até a temperatura ambiente. Posteriormente, foram novamente submetidas à nanoindentação a temperatura ambiente. Os resultados de dureza após esse processo de tratamento térmico (TT) estão apresentados na Figura 22, juntamente com os resultados sem tratamento térmico.

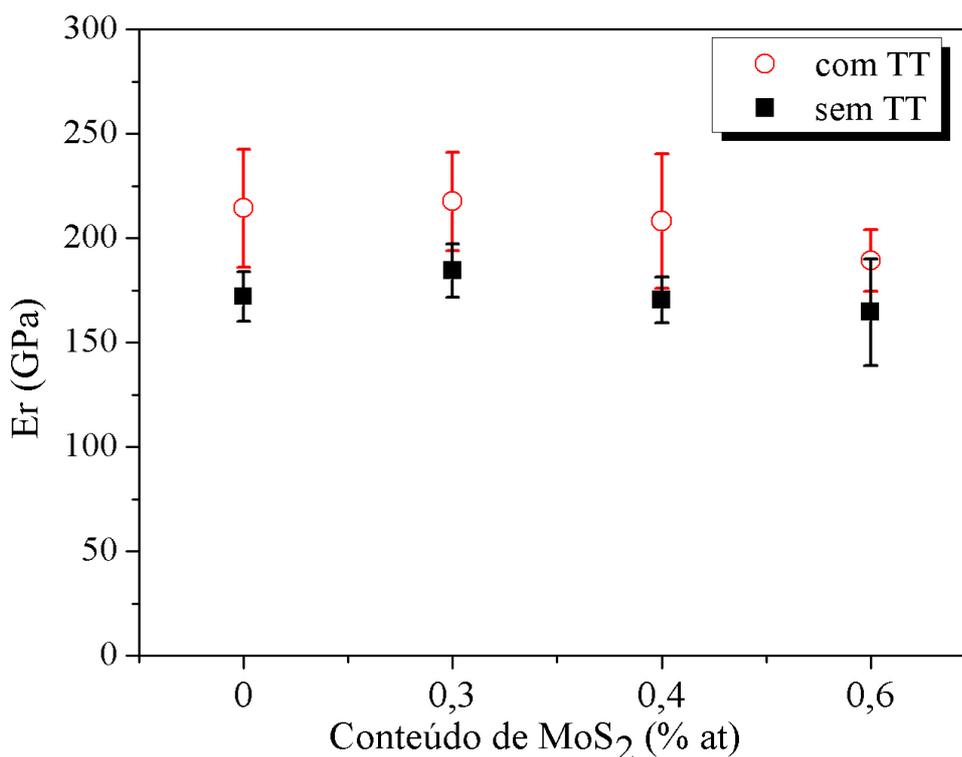


**Figura 22 - Resultados de dureza a temperatura ambiente para as amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro e com MoS<sub>2</sub> em quantidades variáveis de 0,3, 0,4 e 0,6% at antes e após tratamento térmico a 400 °C**

Na Figura 22 observa-se um aumento significativo na dureza das amostras após TT. Esse aumento pode estar relacionado à difusão dos elementos químicos para o interior do filme, uma vez que as medições por GDOES indicaram uma mudança das concentrações dos elementos químicos. O efeito da difusão produz um aumento da espessura e dureza do filme, dessa forma, minimizando efeitos provenientes do substrato (mais mole) e aumentando a capacidade de suportar carga do filme. Outra relação que é feita na literatura para este comportamento é que a mudança de dureza está relacionada a variação nas tensões residuais do filme. O revestimento de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositado por *sputtering* tem suas tensões internas compressivas, e após ser submetido a aquecimento ocorrem modificações graduais

nas tensões que se tornam atrativas, alterando também significativamente a dureza para valores maiores (quando aquecidas até 800°C, neste caso rapidamente) [41].

Da análise de nanoindentação também foram obtidos os valores do módulo reduzido ( $E_r$ ) para os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$ , a temperatura ambiente, antes e após o tratamento térmico, os quais são mostrados na Figura 23.

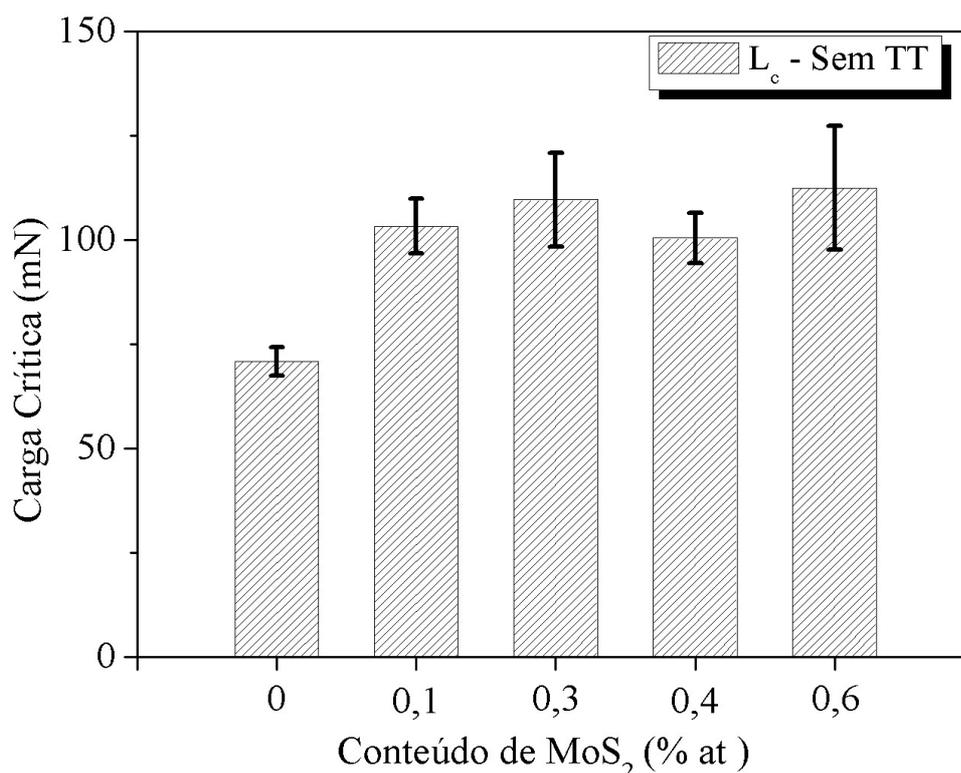


**Figura 23 - Resultados de módulo reduzido obtido por nanoindentação a temperatura ambiente para as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem e com diferentes conteúdos  $\text{MoS}_2$  antes e após TT a 400 °C**

Na Figura 23 observa-se a mesma tendência de variação dos valores antes e após o TT, e levando em consideração a barra de erro, temos valores semelhantes para as duas condições. Mas, observa-se também um aumento geral da média do módulo reduzido, dando margem a uma abordagem relativa a variação das tensões internas do filme, já reportados por outros autores em outros sistemas correlacionando mudanças das tensões a mudanças do módulo dos filmes [42].

#### 4.5 Carga crítica ( $L_c$ )

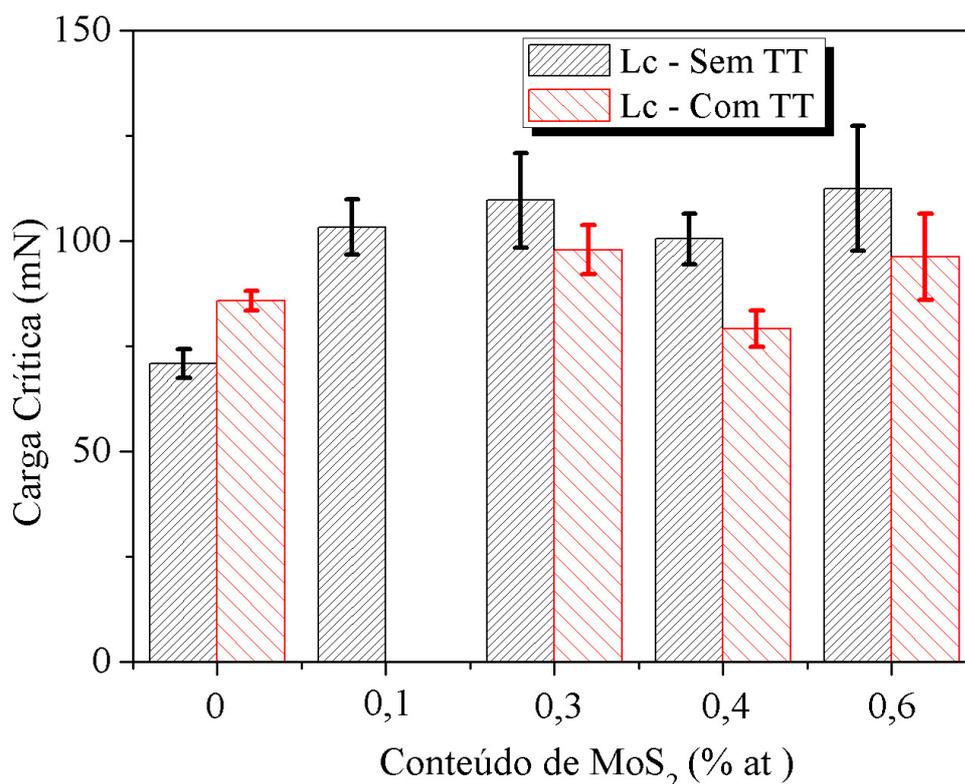
Os valores médios de  $L_c$ , obtidos por esclerometria linear, de cada filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  são apresentados na Figura 24.



**Figura 24 - Valores de carga crítica determinada pela análise dos resultados de esclerometria linear para as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com e com diferentes conteúdos  $\text{MoS}_2$**

Observando os resultados apresentados na Figura 24 vê-se que as amostras que contêm  $\text{MoS}_2$ , tem maior valor de carga crítica comparada com a amostra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. Essa diferença de carga crítica pode estar relacionado à diminuição da fragilidade devido à incorporação de um material mais mole de  $\text{MoS}_2$  na matriz dura e frágil ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), ou ainda, pela incorporação de grãos pequenos de  $\text{MoS}_2$  na matriz amorfa ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), restringindo o movimento de discordâncias e a propagação de trincas, aumentando assim a adesão do revestimento ao substrato.

Também foram determinados os valores de  $L_c$  para as amostras após o tratamento térmico e estes valores são mostrados na Figura 25.



**Figura 25 - Valores de carga crítica determinada pela análise dos resultados de esclerometria linear para as amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sem e com diferentes conteúdos MoS<sub>2</sub> antes e após TT**

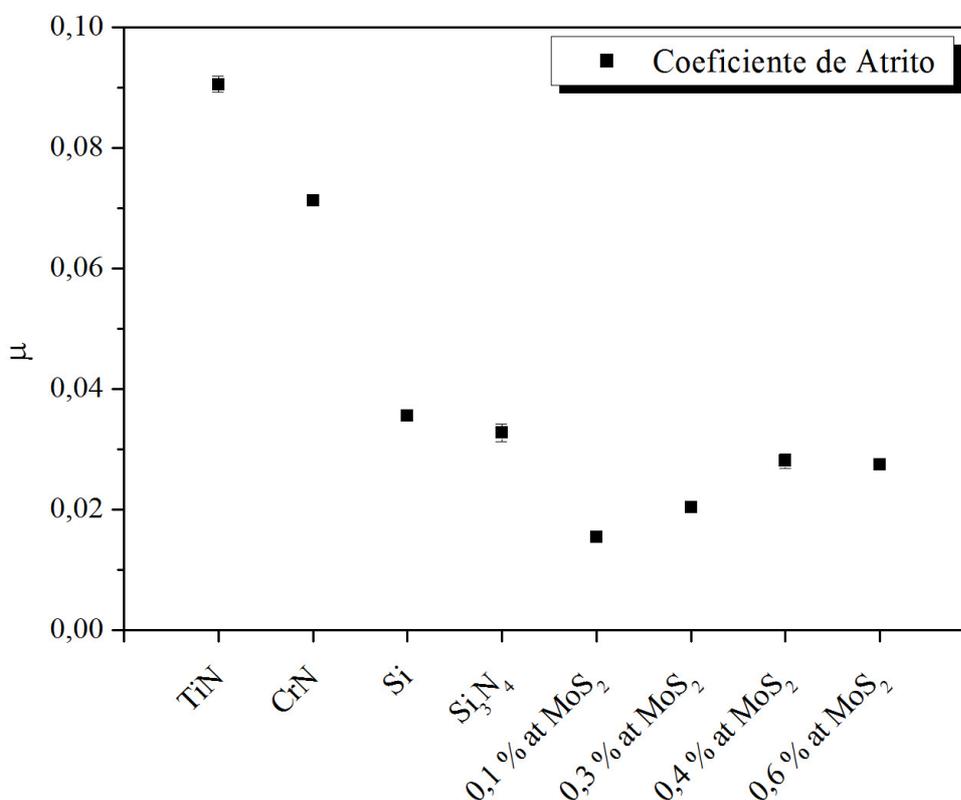
Analisando os resultados apresentados na Figura 25, após o TT percebe-se um aumento na  $L_c$  para a amostra de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro aproximando-se dos valores das amostras que possuem MoS<sub>2</sub>. Para as amostras com MoS<sub>2</sub>, não ocorre variação significativa dos valores de  $L_c$ , apenas uma redução na média dentro do erro, com exceção da amostra que possui 0,4% at MoS<sub>2</sub>, a qual apresentou queda no valor de carga crítica.

A diminuição da média dos valores de  $L_c$  para as amostras com MoS<sub>2</sub> e principalmente a diminuição do valor de  $L_c$  para a amostra com 0,4% at MoS<sub>2</sub> após TT, pode ser correlacionada ao aumento na dureza dos filmes após TT, e a diminuição na concentração de MoS<sub>2</sub> nas amostras. Neste sentido, a difusão, favorecida pelo TT proporciona um aumento da espessura e dureza do filme, porém, a difusão também modifica a distribuição do MoS<sub>2</sub> na amostra, diminuindo sua concentração. Dessa forma, o efeito do aumento da dureza, atrelado a diminuição da componente mole (MoS<sub>2</sub>) é mais pronunciado do que o aumento da espessura,

favorecendo a fragilização do revestimento, ocasionando a diminuição do valor de  $L_c$  do filme [43].

#### 4.6 Coeficiente de atrito ( $\mu$ )

As medições do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) foram realizadas nos mesmos filmes dos ensaios de aderência ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com 0,1, 0,3, 0,4 e 0,6% at de  $\text{MoS}_2$ ). Para comparação, o coeficiente de atrito do silício puro (substrato) e dos filmes de CrN e TiN depositados sobre Si, também foi determinado. Os resultados das medições são apresentados na Figura 26.



**Figura 26 - Coeficiente de atrito médio em função das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sem e com diferentes conteúdos  $\text{MoS}_2$  e das amostras de referência**

Na Figura 26, observa-se que os valores de  $\mu$  para os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo ou não  $\text{MoS}_2$  são consideravelmente menores que os de TiN e CrN. As amostras de TiN e CrN foram escolhidas como padrão de comparação pois são filmes extensivamente estudados e com aplicação industrial, em função disso, mais conhecidos. Trabalhos na literatura já obtiveram menor coeficiente de atrito em

filmes de CrN, em comparação aos de TiN [44]. Para as amostras de Si e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro observam-se valores de  $\mu$  próximos, de 0,036 e 0,033 respectivamente. Todas as amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com MoS<sub>2</sub> apresentaram menor coeficiente de atrito que o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, porém este aumentou na medida em que foi adicionada uma maior quantidade de MoS<sub>2</sub>. O valor mínimo de  $\mu$  foi obtido para a amostra com 0,1% at de MoS<sub>2</sub> com  $\mu=0,015$ , 55% menor que a amostra de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, e esta amostra também apresentou a maior dureza (23,5 GPa), 37% maior que a amostra de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro (Figura 22 ).

Considerando que não houve desgaste (ou formação de resíduos de desgaste) durante a medida do atrito, foram aplicados alguns conceitos da teoria de contato para explicar os resultados de coeficiente de atrito apresentados acima.

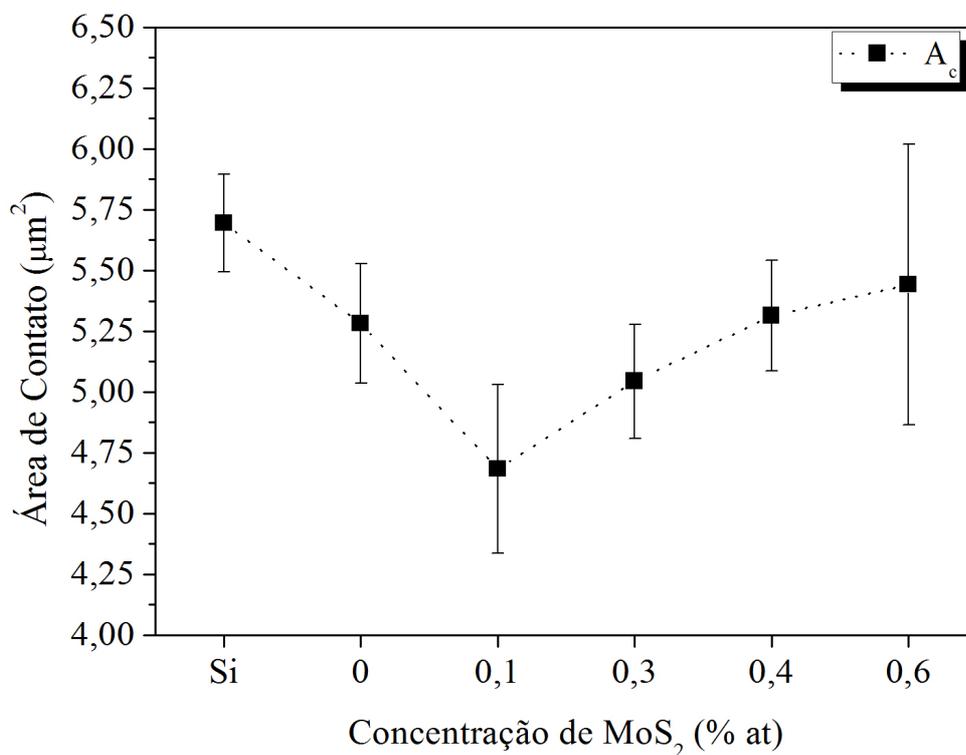
O ensaio utilizado na medição do coeficiente de atrito pode ser representado como um contato entre uma aspereza esférica rígida (ponta do indentador de diamante) e um plano de um substrato elastoplástico (Si) revestido com um filme elástico (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub>), para o qual aplicou-se o modelo de contato de Hetz para a determinação da área real de contato ( $A_c$ ) sob contato elástico, usando a Equação 3.

$$A_c = \pi \left( \frac{3Wr}{4E_r} \right)^{2/3} \quad (3)$$

onde,  $W$  é a força normal aplicada no ensaio (50 mN),  $r$  é o raio do indentador utilizado (10  $\mu$ m) e  $E_r$  é o módulo reduzido obtido no ensaios de nanoindentação.

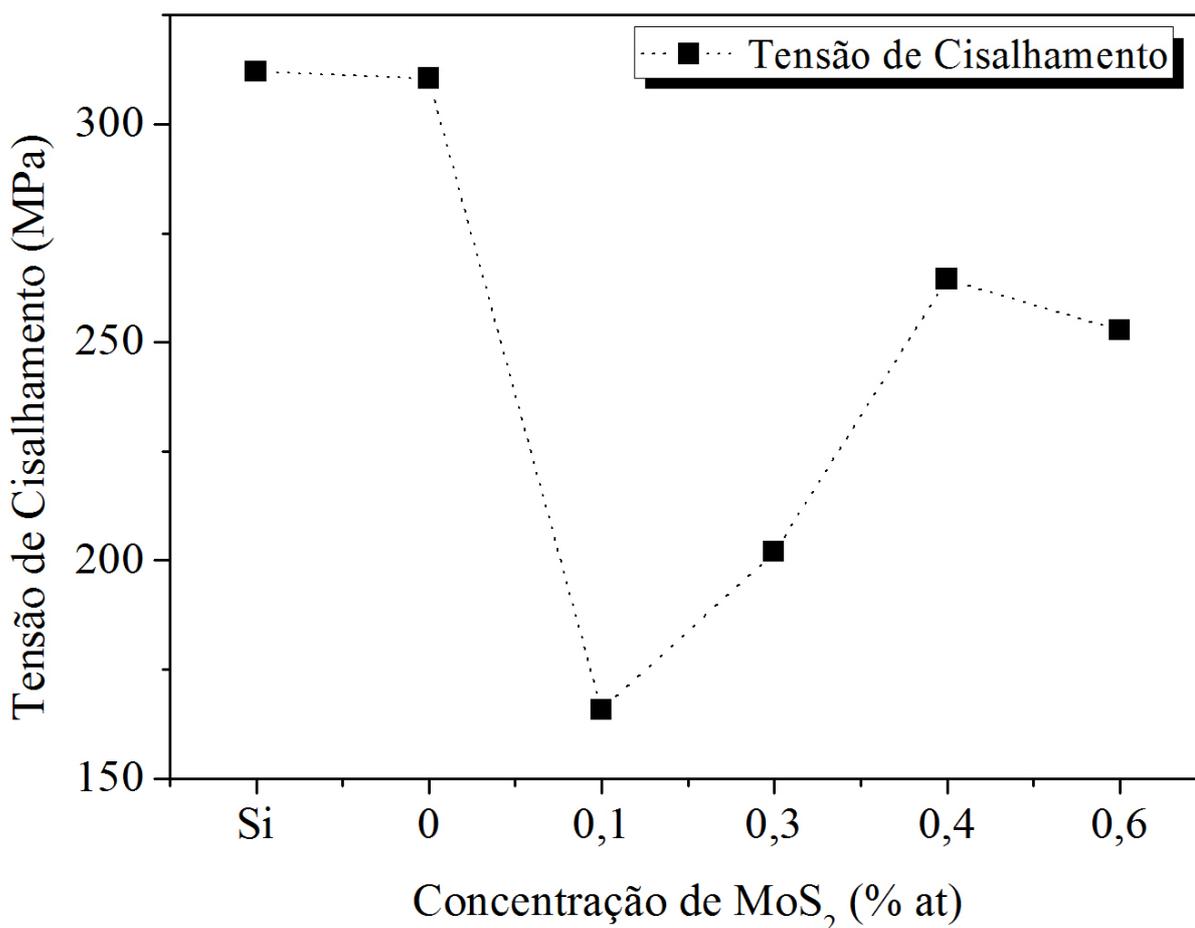
De acordo com o modelo de Bowden e Tabor [45], a força de atrito ( $F_r$ ) pode ser expressa como  $F_r = \tau.A_c$ ,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento das junções de asperezas e  $A_c$  é a área real de contato. Desta forma, os valores de  $A_c$  calculados e os experimentais de  $F_r$  foram usados para calcular a tensão de cisalhamento  $\tau$  e explicar a tendência no coeficiente de atrito mostrada na Figura 26. A variação do coeficiente de atrito está relacionada com a variação tensão de cisalhamento da interface de contato que, por sua vez é determinada pela presença de um filme (óxido, contaminante, tribofilme) [30].

O valores calculados da área real de contato para as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\text{MoS}_2$  são apresentadas na Figura 27 e os da tensão de cisalhamento, calculada a partir de  $F_r = \tau \cdot A_c$  são apresentadas na Figura 28.



**Figura 27 - Área de contato calculada em função do teor de  $\text{MoS}_2$**

Na Figura 28 e Figura 27, observa-se que os valores  $\tau$  e  $A_c$  apresentam um mínimo, semelhantemente ao exibido pelo  $\mu$  (Figura 26).

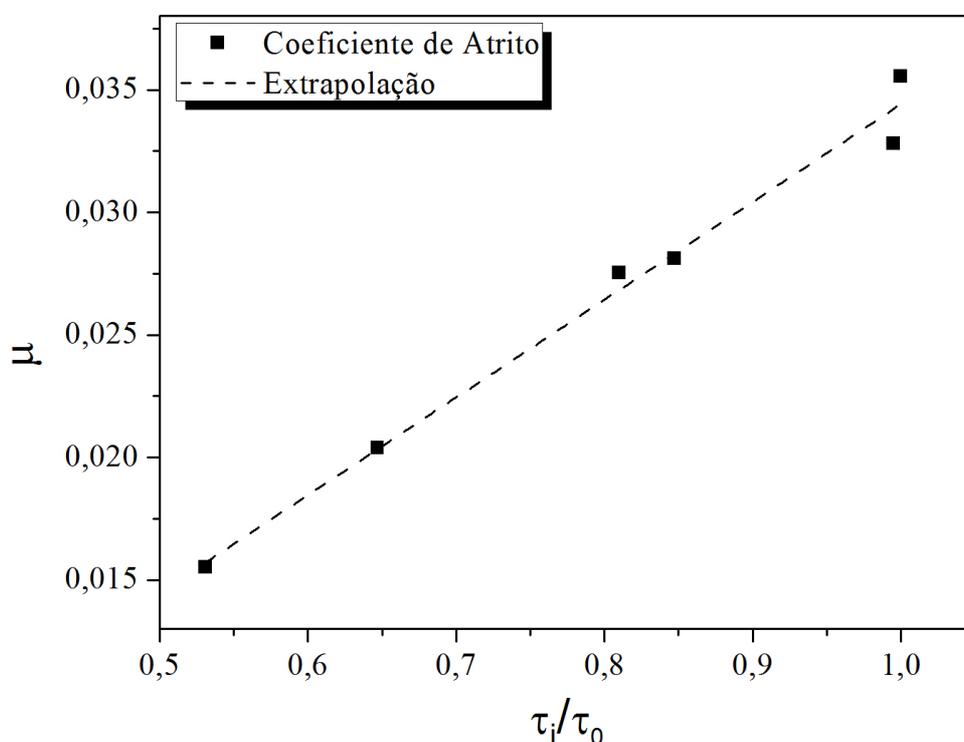


**Figura 28 - Tensão de cisalhamento calculada em função do teor de MoS<sub>2</sub>**

Analisando a Figura 27 e a Figura 28 que apresentam respectivamente os valores de  $A_c$  e de  $\tau$  para as amostras, observa-se que, ao ocorrer a variação da tensão de cisalhamento, também ocorre a variação do atrito. Para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, observam-se valores maiores para  $\tau$  e conseqüentemente um maior valor de  $\mu$ . Para a amostra com 0,1% at MoS<sub>2</sub> tem-se a menor  $A_c$  e o menor  $\tau$  caracterizando portanto o valor mínimo de  $\mu$  dentre todas as amostras, já para a amostra com 0,3% at de MoS<sub>2</sub> já ocorre um aumento de  $\tau$  e de  $A_c$  portanto  $\mu$  aumentou em relação a amostra com 0,1% at MoS<sub>2</sub>. Já, para as amostras com 0,4 e 0,6% at de MoS<sub>2</sub> observa-se um aumento da  $A_c$  juntamente com o aumento da % de MoS<sub>2</sub> nas amostras, e  $\tau$  aumenta, mas mantendo-se próximos, dessa forma,  $\mu$  aumenta com % at MoS<sub>2</sub>.

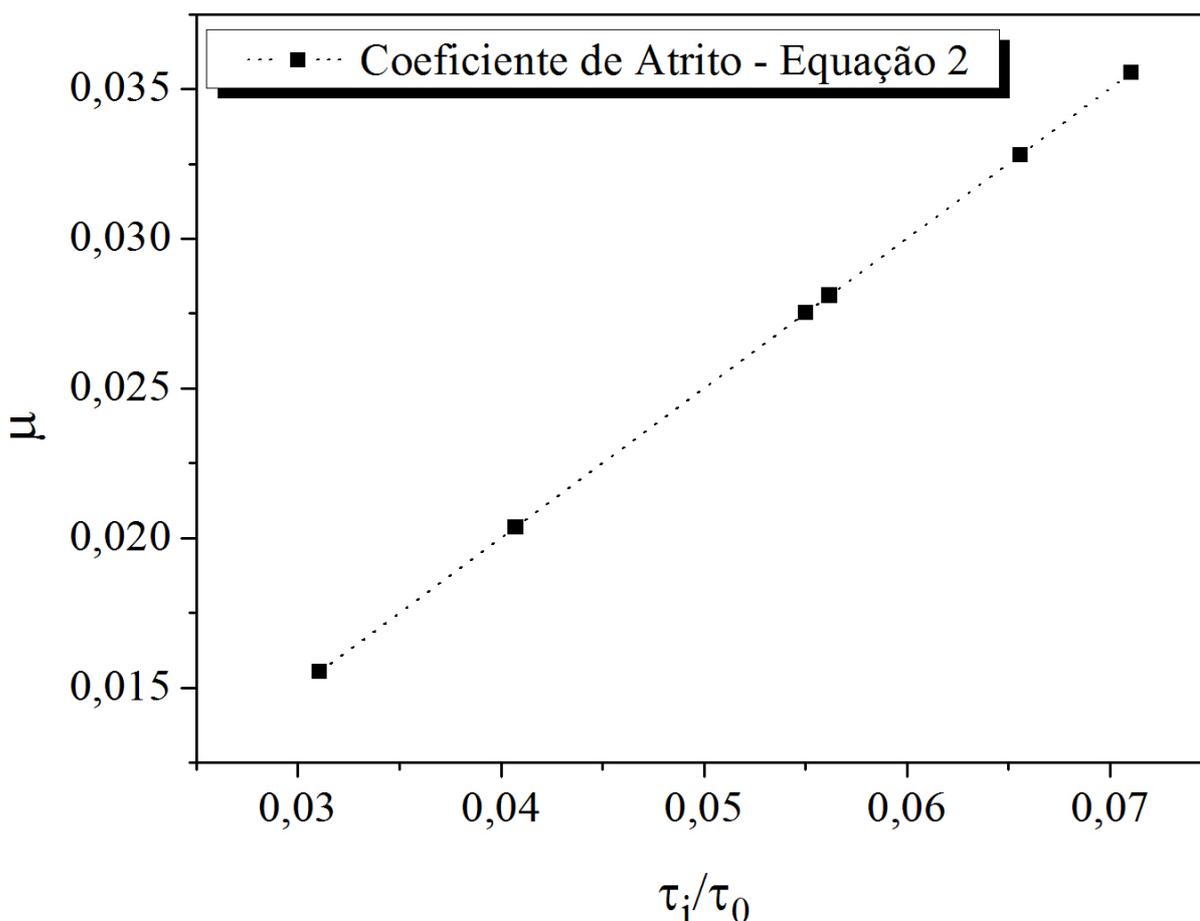
A teoria do crescimento de junções [30] mostra também uma relação das tensões de cisalhamento da interface de contato, ou de um filme depositado, ( $\tau_i$ ) e do material *bulk*, ou substrato, ( $\tau_0$ ) com o coeficiente de atrito. Quando a  $\tau_i/\tau_0=1$  o coeficiente de atrito tende ao infinito, e o crescimento de junções é ilimitado. Já quando as interfaces têm ligações mais fracas,  $\mu$  diminui rapidamente com a queda no valor de  $\tau_i/\tau_0$  [30]. Essa teoria sugere que para redução do atrito se utilize um material com baixa tensão de cisalhamento entre duas superfícies, que é o princípio subjacente aos mecanismos lubrificantes.

Assim, foram calculados os valores de  $\tau_i/\tau_0$  utilizando a tensão de cisalhamento dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  ( $\tau_i$ ) calculados (Figura 28) em relação a tensão de cisalhamento do substrato de Si ( $\tau_0 = F_r \cdot A_c$ ) e correlacionados com os respectivos valores de  $\mu$ . Esses valores são apresentados na Figura 29. A nível de comparação, os valores de  $\tau_i/\tau_0$  também foram calculados através da Equação 2 para os seus respectivos valores de  $\mu$  e são exibidos na Figura 30.



**Figura 29 – Variação do coeficiente de atrito em função da relação de tensão de cisalhamento do filme sobre a tensão de cisalhamento do substrato**

Observa-se na Figura 29 que a variação de  $\mu$  com a razão  $\tau_i/\tau_0$  dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  estudados não apresentou a mesma tendência dos valores teóricos apresentados na Figura 8, exibindo uma tendência linear possivelmente relacionada aos baixos valores de  $\mu$  obtidos.

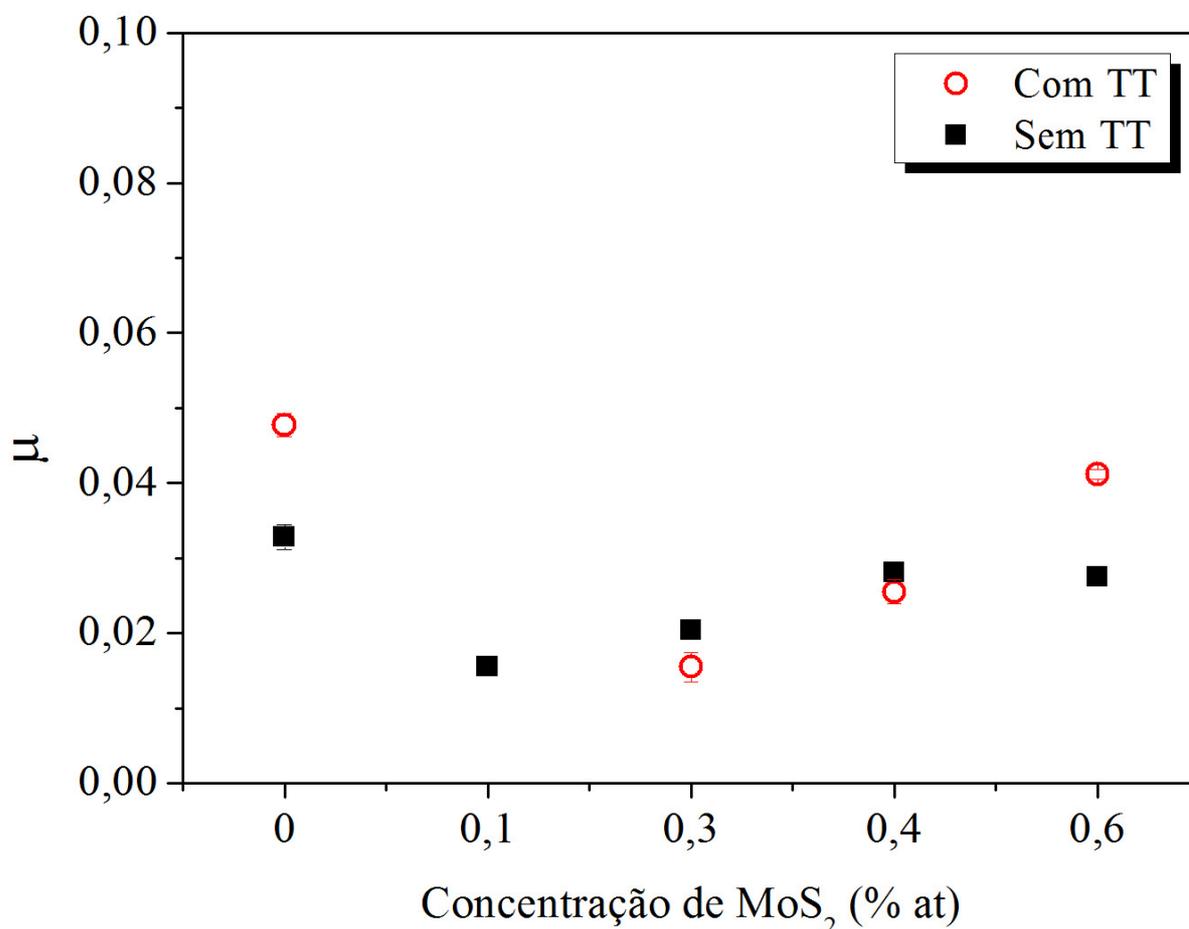


**Figura 30 - Variação do coeficiente de atrito em função da relação de tensão de cisalhamento do filme sobre a tensão de cisalhamento do substrato calculada através da Equação 2**

No entanto, a Figura 30 que apresenta os valores calculados através da Equação 2, demonstra apenas o início da curva de  $\tau_i/\tau_0$  relacionando-a a curva teórica presente na Figura 8. Ocorrendo dessa forma um ajuste inicial da curva pela sua dependência dos valores de  $\mu$  que não são suficientemente grandes para completar a curva.

Os valores de coeficiente de atrito das amostras com TT são apresentados na Figura 31. Observa-se um aumento do coeficiente de atrito para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro, que

pode estar ligado ao aumento da rugosidade do filme após TT já observado por outros autores [9]. O valor de  $\mu$  para a amostra com 0,1% at de MoS<sub>2</sub> não é apresentado pois ocorreu delaminação na amostra após o tratamento térmico.



**Figura 31 - Coeficiente de atrito médio em função da amostra com e sem TT**

Ainda na Figura 31 o  $\mu$  para a amostra contendo 0,3% at MoS<sub>2</sub> diminuiu após o TT. Essa redução ocorre na amostra com a menor quantidade de MoS<sub>2</sub> analisada, e, as amostras apresentam uma tendência de aumento do  $\mu$  com o aumento da quantidade de MoS<sub>2</sub>, semelhante a apresentada antes do TT. Em todas as amostras após TT houve diminuição da área de contato em relação as amostras antes do TT.

Essa variação do  $\mu$  pode estar relacionada à difusão dos elementos para o interior do filme, evidenciada pela análise de GDOES, a qual proporciona uma diminuição da concentração de MoS<sub>2</sub> na superfície da amostra. Essa diminuição da

concentração influencia diretamente nas propriedades dos filmes e pode estar também ligada a mudanças nas tensões internas do filme [41].

## CAPÍTULO V

---

### 5 CONCLUSÃO

Foram depositados filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e com baixas e diferentes quantidade de  $\text{MoS}_2$  sobre substratos de carbono e silício por meio da técnica de *reactive magnetron sputtering* por meio da co-deposição por alvos de Si e  $\text{MoS}_2$  separados e individuais.

Os filmes compostos de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  apresentaram os elementos químicos característicos (Mo, S, Si, N, Ar) e quantidades pequenas de oxigênio, sem a presença de outros contaminantes. Foram obtidos filmes estequiométricos, com razão Si/N  $\sim 0,75$  para o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e Mo/S  $\sim 0,5$  para o  $\text{MoS}_2$  e com porcentagens atômicas de  $\text{MoS}_2$  entre 0,1 e 0,6 % at. Além disso, os filmes compostos são amorfos e apresentam homogeneidade na distribuição dos elementos químicos em perfil.

A dureza dos filmes compostos de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  atinge os valores mínimos para as amostras com maior quantidade de  $\text{MoS}_2$  (0,6% at) nas maiores temperaturas de medição (300 e 400 °C). O valor máximo de dureza é atingido na temperatura ambiente com o filme composto por  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 0,1% at de  $\text{MoS}_2$ . Além disso, a dureza depende mais fortemente da temperatura do que da quantidade de  $\text{MoS}_2$ . Após tratamento térmico, todos os filmes apresentam aumento nos valores de dureza.

Filmes compostos de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  apresentam maior aderência ao substrato de Si do que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro. A quantidade de  $\text{MoS}_2$  não afeta a carga crítica para a falha do filme. Entretanto, uma homogeneização nos valores de carga crítica entre filmes com e sem  $\text{MoS}_2$  é observada após tratamento térmico.

O coeficiente de atrito dos filmes compostos de compostos de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoS}_2$  chega a ser 55% menor do que o do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mas aumenta para quantidades maiores de  $\text{MoS}_2$ . Após o tratamento térmico, a tendência do coeficiente de atrito não se modifica, substancialmente.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como sugestão para trabalhos futuros que possam vir a dar continuidade ao presente trabalho, podem-se listar os seguintes itens:

- Análise das amostras através de microscopia eletrônica de transmissão visando avaliar a existência de nanoagregados de MoS<sub>2</sub>.
- Deposição de novas amostras com outras concentrações de MoS<sub>2</sub>.
- Deposição dos filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub> sobre outros substratos, como aços, para testes tribológicos em escala macro e micro.

## CAPÍTULO VI

---

### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Xu, J.; et al; Microstructure and properties of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-structured multilayer films, **Thin Solid Films**, v.414, p.239–245, 2002.
- [2] Voevodin, A. A.; Zabinski, J.S.; Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, **Composites Science and Technology**, v.65, p.741–748, 2005.
- [3] Voevodin, A. A.; et al; Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Recent Advances in Hard, Tough, and Low Friction Nanocomposite Coatings, **Tsinghua Science and Technology**, v.10, p.665-679, 2005.
- [4] Bell, T.; Surface engineering: past, present and future. **Surface Engineering**, v.6, p.31-34, 1990.
- [5] Musil, J.; Hard and superhard nanocomposite coatings, **Surface and Coatings Technology**, v.125, p.322–330, 2000.
- [6] Yao, Zh.Q.; et al; Composition, structure and properties of SiN<sub>x</sub> films fabricated by pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering, **Beam Interactions with Materias & Atoms**, v. 240, p.741-751, 2005.
- [7] Aguzzoli, C.; et al; Physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films annealed in O<sub>2</sub>, **Journal of Applied Physics**, v.107, 2010.
- [8] Derflinger , V.; et al; New hard/lubricant coating for dry machining, **Surface and Coatings Technology**, v.113, p.286–292, 1999.
- [9] Filla, J. Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films, **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.4528–4531, 2011.
- [10] Holmberg, K., Matthews. A.; **Coatings tribology: contact mechanisms, deposition techniques and application**. 2 ed, 2009.

- [11] Hui, Z.; et al; The effect of Ti content on the structural and mechanical properties of MoS<sub>2</sub>-Ti composite coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering system, **Physics Procedia**, v.18, p.234–239, 2011.
- [12] Barshilia, H.C.; Deepthi, B.; Rajam, K.S.; Deposition and characterization of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CrAlN/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coatings prepared using reactive DC unbalanced magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.9468 – 9475, 2007.
- [13] Guang-Neng, D.; You-Bai, X.; Tribological Behaviour and Sem Wear Observation of Co-Sputtered MoS<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Films, **Mechanical Properties / Materials Design**, Elsevier, p.601, 1991.
- [14] Mattox, D. M.; **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- [15] Martin, P. M., **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 3<sup>a</sup> Edição. Elsevier, 2010.
- [16] Bunshah, R. F. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. 2<sup>a</sup> Edição. New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [17] Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. Springer, 2004.
- [18] Zh.Q. Yao; et al; Studies of the composition, tribology and wetting behavior of silicon nitride films formed by pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.242, p.33–36, 2006.
- [19] Dante, C.R., Kajdas C. K.; A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry, **Wear**, v.288, p.27-38, 2012.
- [20] Riedel R. **Handbook of Ceramic Hard Materials**, WILEY-VCH, Weinheim, 2000.
- [21] Paul D. Fleischauer, Jeffrey R. Lince. A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS<sub>2</sub> solid film lubricants. **Tribology International**, v.32, p.627–636, 1999.

- [22] Lansdown, A. R. Molybdenum Disulphide Lubrication. **Tribology Series**, v.35, Elsevier, 1999.
- [23] G. W. Stachowiak e A. W. Batchelor. **Engineering Tribology**. 3a Ed, 2005.
- [24] Gangopadhyay, S.; et al. Pulsed DC magnetron sputtered MoS<sub>x</sub>-TiN composite coating for improved mechanical properties and tribological performance, **Surface & Coatings Technology**, v.203, p.3297–3305, 2009.
- [25] Strapasson, G. et al; Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS<sub>2</sub> nanocomposite thin films, **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.3810-3815, 2011.
- [26] Diserens M., Patscheider J., Levy F.; Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon, **Surface and Coatings Technology**, v.108–109, p.241–246, 1998.
- [27] Jost, H. P. Tribology – Origin and future, **Wear**, v.136, p.1-17, 1990.
- [28] B. Bhushan. **Modern tribology handbook**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press. 2001. (The mechanics and materials science series)
- [29] K. H. Zum Gahr. Microstructure and wear of materials. **Tribology Series**. v. 13. Elsevier: Amsterdam, 1987.
- [30] I. M. Hutchings. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Edward Arnold. 1992.
- [31] Sinatora, A. e Tanaka, D.K. As Leis do Atrito: da Vinci, Amontons e Coulomb. Revista **ABCM Engenharia**. v. 12, n. 1, 2007.
- [32] Larsen-Basse, J. Basic Theory of Solid Friction in: **ASM Handbook v. 18: Friction, lubrication, and wear technology**. [Materials Park, OH]: ASM International, 1992.
- [33] Yifei Mo, Kevin T. Turner, Izabela Szlufarska. **Friction laws at the nanoscale**, **Nature**, v.457, 2009.
- [34] Yifei Mo, Izabela Szlufarska. **Roughness picture of friction in dry nanoscale contacts**, **Physical Review B**, v.81, 2010.

- [35] Cannara R. J. et al. Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies. **Science**, v. 318, n. 5851, p.780-783, 2007.
- [36] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [37] T. Chudoba, F. Richter. Investigation of creep behaviour under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results. **Surface and Coatings Technology**, v.148, p.191–198, 2001.
- [48] Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A.; **Backscattering Spectrometry**, New York, San Francisco, London: Academic Press, 1978.
- [39] Fischer-Cripps, A. C. **Nanoindentation, Mechanical Engineering Series**, Edward Brothers Inc, 2002.
- [40] Haider, J. et al. Deposition and characterization of hard-solid lubricant coating by closed-field magnetron sputtering. **Surface & Coating Technology**, v. 200, p. 1080-1083, 2005.
- [41] Wu, P. H.; et al. Mechanical property characterization of sputtered and plasma enhanced chemical deposition (PECVD) silicon nitride films after rapid thermal annealing, **Sensors and Actuators A**, v.168, p.117–126, 2011.
- [42] Karlsson, L. Hultmanb, L. Sundgrenb,J.; Influence of residual stresses on the mechanical properties of  $TiC_xN_{1-x}$  ( $x=0, 0.15, 0.45$ ) thin films deposited by arc evaporation, **Thin Solid Films**, v.371 p.167-177, 2000.
- [43] Burnett P. J., Rickerby D. S. The Relationship Between Hardness and Scratch Adhesion, **Thin Solid Films**, v.154, p.403-416, 1987.
- [44] A. Ozturk, et al Comparative tribological behaviors of TiN–, CrN– and MoN–Cu nanocomposite coatings, **Tribology International**, v.41, p.49–59, 2008.
- [45] Bowden, F.P., Tabor, D.; **Friction and Lubrication of Solids. Part I**. Oxford, p.321, 1950.
- [46] Ali-Oettinger, S. Rotatable rotatables. Revista **PV Magazine**. v. 10, 2010.
- [47] SprouL, w. D. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings, **Vacuum**, v.51, n.4, p.641-646, 1998.

- [48] B. D. Cullity e S. R. Stock. **Elements of X-Ray Diffraction**. New York, Prentice Hall, 2001.
- [49] Callister, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5 ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.
- [50] Fox-Rabinovich G.S., et al. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings, **Surface & Coatings Technology**, v.200, p.5738–5742, 2006
- [51] Bouzakis, K.D. et al. Correlation between PVD coating strength properties and impact resistance at ambient and elevated temperatures. **Surface & Coatings Technology**, v.205, p.1481–1485, 2010.
- [52] Wilson, G.M. Saied, S.O. Field, S.K. Mechanical and physical properties of C and C–Cr sputter coatings measured at the nano-scale, **Thin Solid Films**, v.515, p.7820–7828, 2007.
- [53] Horiba Scientific, GD-PROFILER 2 User manual, p.73, 2010.
- [54] MOLCHAN, I. S. *et al.* The concept of plasma cleaning in glow discharge spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p 734-741, 2009.

## 8 APÊNDICE A

### Deposição física de vapor (PVD)

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a deposição de filmes finos, dentre elas, destacam-se as de deposição física de vapor (PVD). Neste conjunto de técnicas existem certas variáveis que determinam a nucleação, cinética de crescimento, e a evolução da microestrutura dos filmes, dessa forma determinando suas propriedades físicas. Como principais variáveis podem ser listadas: o material do filme, a taxa de deposição, a energia cinética das espécies incidente na superfície de crescimento do filme, a temperatura de deposição, o fluxo ou existência de contaminantes, o substrato, a limpeza da superfície do substrato, a cristalinidade e a orientação do filme [16].

As técnicas de deposição por PVD podem ser subdivididas em dois grupos: Evaporação térmica e por pulverização catódica (*Sputtering*) [17].

O processo de evaporação térmica consiste na evaporação do material a ser depositado através do aquecimento deste, estando em uma câmara de vácuo a baixa pressão. Existem diversas variações deste processo principalmente no modo de aquecimento e geometria do equipamento [17].

O processo de *sputtering* também é realizado em uma câmara de vácuo onde o material é vaporizado, e transportado da fonte até o substrato onde ocorre o crescimento do filme. Neste processo, a superfície do alvo (material a ser depositado) é bombardeada por íons, e, através da transferência de momento, os átomos do alvo são ejetados (o material é vaporizado) e, estes átomos se depositam sobre o substrato [14, 16 17].

Normalmente as câmaras de vácuo, para o processo de *sputtering*, são evacuadas até uma pressão de base de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  Torr, para minimizar a quantidade de contaminantes na câmara, diminuindo ao máximo a pressão parcial de oxigênio e vapor de água. O processo de deposição ocorre em pressões em torno de  $10^{-4}$  Torr [16].

Neste processo o gás usualmente utilizado é o argônio, por ser um gás nobre de grande inércia química e por possuir uma massa atômica elevada propiciando significativa transferência de momento [14].

De forma simplificada, um sistema de deposição por *sputtering* consiste na utilização de dois eletrodos planos, um cátodo (alvo) e um ânodo (o substrato) dentro de uma câmara de vácuo. Na câmara existe um fluxo de gás, tipicamente argônio, este é ionizado, pela aplicação de uma diferença de potencial (tensão DC) entre o cátodo e o ânodo, criando uma descarga luminescente, o plasma. O potencial negativo é aplicado ao alvo que provocará seu bombardeamento pelos íons. O plasma pode estar confinado próximo ao alvo, ou em todo o espaço entre o alvo e o substrato [14, 17]. A baixa pressão na câmara durante o processo de deposição é necessária, para que o livre caminho médio seja suficientemente grande, a fim de que as partículas vaporizadas no alvo alcancem o substrato. A Figura 32 mostra o esquema de uma deposição por *sputtering*.

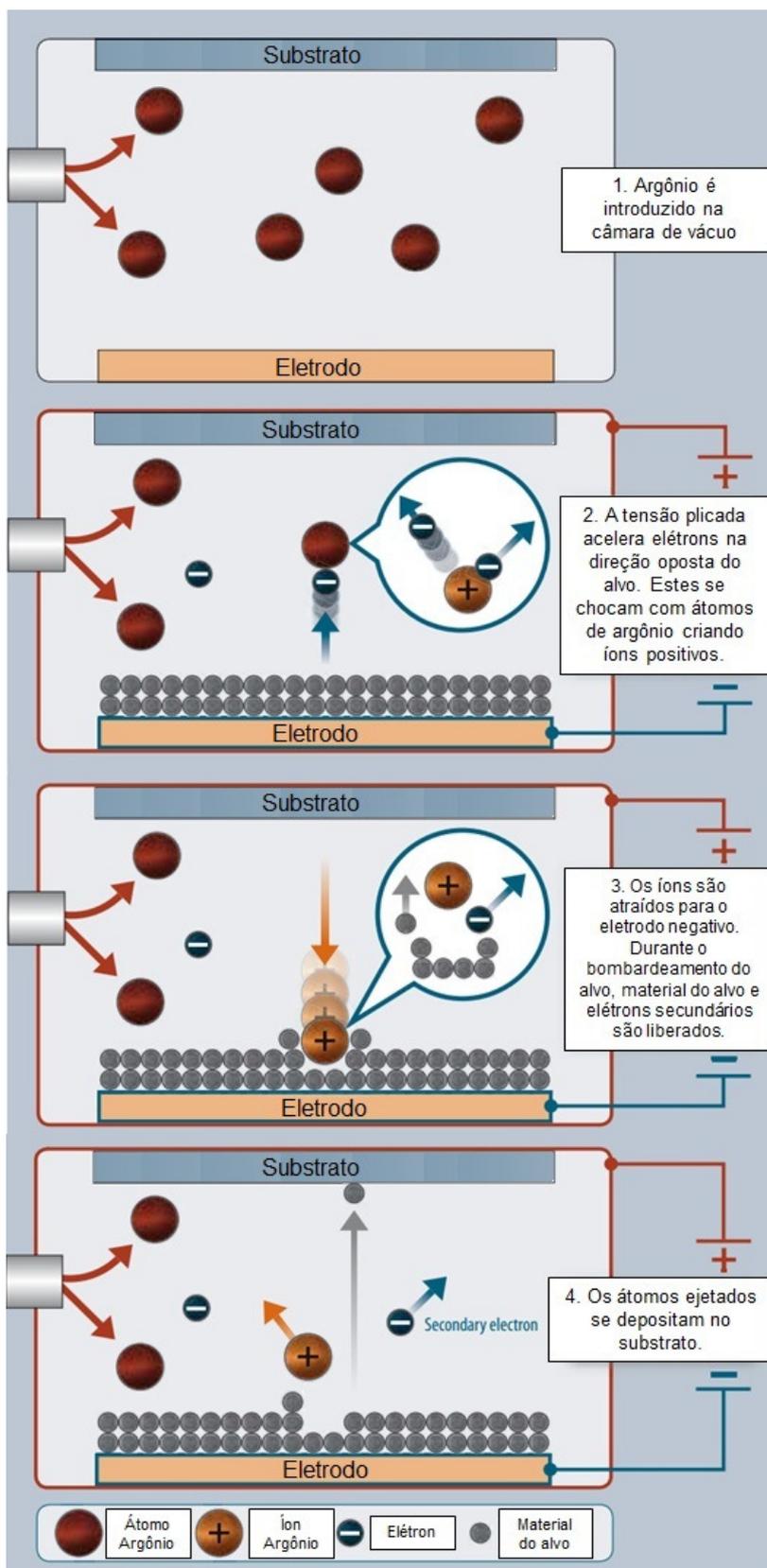


Figura 32 - Esquema de deposição por *sputtering* [adaptado de 46]

A fonte de pulverização (alvo) pode ser constituída de apenas um elemento, uma liga, uma mistura ou um composto de diversos materiais que serão vaporizados conforme sua composição em massa [14]. Também podem ser empregados diversos alvos simultânea ou individualmente para a fabricação de um determinado revestimento. Normalmente fontes DC são utilizadas para alvos metálicos e fontes RF ou pulsadas para semicondutores ou materiais isolantes elétricos [16].

A pulverização catódica como descrita é um processo ineficiente, pois a ionização do gás não é bem controlada e a taxa de deposição se torna muito baixa. Para sanar este problema a técnica sofreu diversos melhoramentos desde sua concepção [46]. Atualmente, dentre as diversas técnicas que utilizam o conceito de *sputtering* como base, pode-se destacar o *magnetron sputtering*.

Na técnica de *magnetron sputtering* são utilizados imãs para a geração de um campo magnético perpendicular, o qual confina os elétrons do plasma próximos ao alvo atuando como uma armadilha. Dessa forma os elétrons acompanham o campo magnético efetuando um movimento espiralado, aumentando seu caminho e assim aumentando a probabilidade de ionização do gás [46]. A Figura 33 mostra a representação esquemática do campo magnético gerado sobre o cátodo.

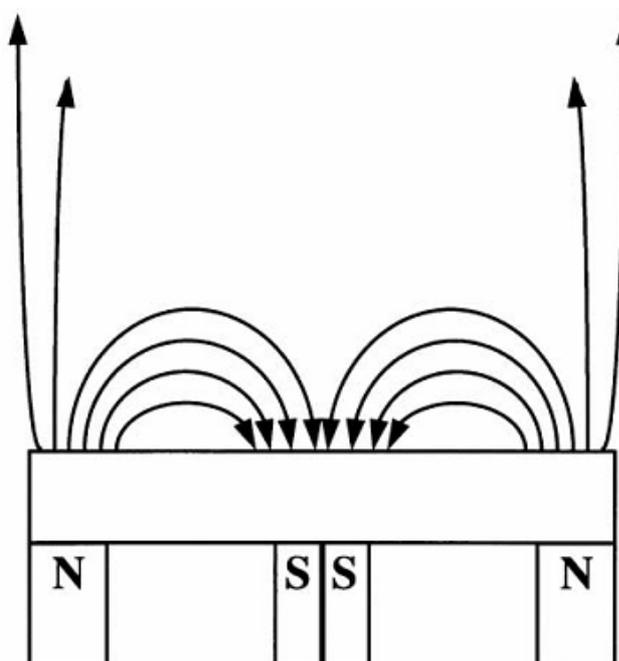


Figura 33 – Esquema do campo magnético em um alvo de deposição por *unbalanced magnetron sputtering* [47]

O campo magnético do *magnetron* pode ser formado por imãs permanentes ou eletroímãs, ou ainda uma combinação dos dois. Em *magnetrons* planares os imãs se localizam no seu interior, mas em outras configurações pode ser externos ao alvo [14].

A principal vantagem da configuração de pulverização catódica magnetrônica é que um plasma denso é formado perto do cátodo a uma pressão mais baixa (maior livre caminho médio), de modo que os íons podem ser acelerados a partir do plasma para o cátodo sem perda de energia devido a colisões. Isto permite uma elevada taxa de pulverização com um potencial mais baixo do que no alvo com a configuração de diodo DC [14].

A eficiência do processo utilizando *magnetron sputtering* é consideravelmente maior. No entanto, como o plasma não é uniforme sobre a superfície do alvo, isso pode levar a um consumo não homogêneo do alvo [46]. Além disso, o padrão de deposição se torna dependente da posição do substrato em relação ao alvo [14].

O desenvolvimento da técnica utilizando campo magnético revolucionou o processo de pulverização catódica expandindo o leque de aplicações possíveis, exibindo as taxas de deposição relativamente altas, possibilidade de utilização de grandes áreas de deposição e baixo aquecimento do substrato [16].

Outra variante do processo de pulverização catódica, também utilizada com pulverização catódica magnetrônica é o processo de deposição reativa (*reactive magnetron sputtering*). Neste processo são utilizados gases reativos dentro da câmara.

O gás reativo pode estar no estado molecular (por exemplo:  $N_2$  ou  $O_2$ ) ou podem ser ativados para formar uma espécie mais quimicamente reativa ou para que sejam mais facilmente adsorvidos. Tipicamente os gases reativos têm massas baixas, não sendo eficazes sozinhos para promover *sputtering*, por este motivo utiliza-se uma mistura do gás reativo e argônio para o processo de deposição [14].

## 9 APÊNDICE B

### **Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)**

A técnica de RBS consiste na medição da energia de partículas retroespalhadas de um feixe monoenergético incidido sobre uma amostra. Normalmente o feixe utilizado é de  $\text{He}^+$  com uma energia entre 1 e 3 MeV.

Ao penetrarem no material da amostra, as partículas do feixe sofrem colisões com os átomos da amostra. Durante estas colisões, os íons incidentes perdem energia. A redução de energia que a partícula retroespalhada sofre depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo com que ela colidiu. Isto permite identificar os elementos químicos existentes na amostra.

Tendo identificado o átomo, pode-se calcular através da probabilidade de ocorrerem das colisões entre as partículas a quantidade de átomos existentes de cada tipo. Para isso é necessário saber o número total de partículas detectadas para um certo número de partículas incidentes. A relação existente entre estas duas quantidades é dada pela seção de choque e pelo espalhamento.

Também, sabendo que quando um íon se move no interior da matéria este perde energia pela interação com elétrons e forças nucleares, esta perda de energia é proporcional à distância percorrida e influencia a energia após o espalhamento. Dessa forma é possível estabelecer uma escala de profundidade pelo valor da energia das partículas detectadas e estabelecer um perfil da distribuição atômica em profundidade dos átomos na amostra.

Conhecendo a densidade do filme é possível determinar também sua espessura.

A análise de RBS permite qualificar um material quanto à sua composição química de acordo com algumas limitações. É preciso entender o que está sendo analisado para uma correta interpretação do espectro. É comum o aparecimento de distorções nos espectros pela presença de contaminantes superficiais ou ainda elementos com número atômico muito grande tornem os elementos leves de difícil quantificação [38].

Para identificar qualitativamente os átomos se leva em consideração o fator cinemático ( $K$ ), que depende da energia inicial do feixe ( $E_0$ ) e da energia após o espalhamento ( $E$ ), Equação 4.

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (4)$$

Mas, para a identificação do elemento da amostra, conhecemos  $E$  e  $E_0$  e devemos calcular o valor de  $K$  pela Equação 5 [38]:

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (5)$$

Onde:  $M_1$  – Massa atômica da partícula incidente,  $M_2$  – Massa atômica da partícula do alvo, e,  $\theta$  – Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento (ângulo do detector).

O valor para o fator cinemático também pode ser encontrado tabelado em diversos livros de análise de materiais por feixe de íons em função do íon utilizado e do ângulo de detecção.

A quantificação do espectro RBS, embora possa ser feita absolutamente, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que esta sendo submetida à técnica.

Neste trabalho foi utilizado um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por unidade de área, conseguimos determinar a quantidade de cada elemento na amostra e com a densidade do material que está sendo analisado, conseguimos estimar a espessura do filme depositado.

Para determinar a quantidade de átomos de cada elemento na amostra utiliza-se a Equação 6.

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2} \quad (6)$$

Onde:

$Q_A$  – densidade de átomos da amostra;

- $Q_{Bi}$  – densidade de átomos do padrão de Bismuto;  
 $A_A$  – área do pico da amostra no espectro;  
 $N_A$  – contagens utilizadas para formar o espectro da amostra;  
 $N_{Bi}$  – contagens utilizadas para formar o espectro do padrão de Bi;  
 $A_{Bi}$  – área do pico do Bismuto no espectro (canal x #);  
 $Z_{Bi}$  – Número atômico do Bismuto,  
 $Z_A$  – Número atômico do elemento da amostra.

Tendo em mãos os valores das densidades atômicas de cada elemento da amostra, pode determinar as estequiometrias analisando a proporção de átomos entre os elementos formadores de compostos.

Além disso, com as densidades atômicas, pode-se calcular a espessura do filme caso a sua densidade seja conhecida, através da Equação 7.

$$Espessura = \frac{Q_A}{Q_T}$$

$$Q_T = \frac{N_a \cdot \rho_{AB}}{M_A} \quad (7)$$

Onde:

- $Q_A$  – densidade de átomos da amostra (átomos/cm<sup>2</sup>);  
 $N_a$  – número de Avogadro (em átomos/mol),  
 $M_a$  – massa do átomo (g/mol),  
 $\rho_{AB}$  – densidade do filme (g/cm<sup>3</sup>) [38].

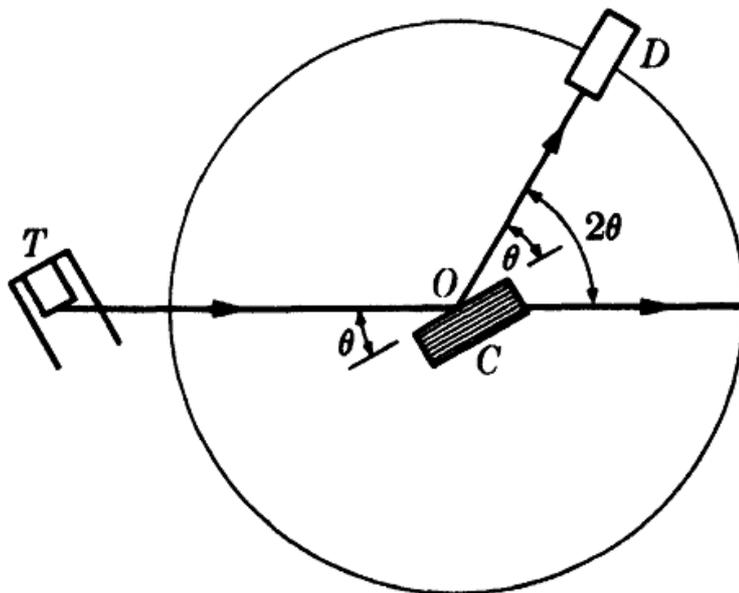
Desta forma então se obtêm os elementos constituintes da amostra, sua quantidade e também a espessura do filme.

## 10 APÊNDICE C

### Difração de Raios X de incidência rasante (GAXRD)

A técnica de difração de raios X baseia-se na interação de radiações eletromagnéticas do tipo raios X, as quais são incididas sobre a amostra, estas interagem com elétrons e íons arranjados na estrutura cristalina no material, e dessa interação ocorre a emissão de raios X pelos elétrons da amostra. Se a interação for construtiva, ocorrerá difração; para que isso ocorra a lei de Bragg deve ser respeitada e o posicionamento dos átomos na célula unitária deve permitir que ocorra interferência construtiva.

A intensidade da radiação difratada é determinada em função da posição angular em relação ao feixe incidente. Estas informações são coletadas e formam um difratograma com picos de intensidade em ângulos de incidência específicos, os quais são correspondentes às estruturas cristalinas presentes na amostra analisada. A Figura 34 apresenta o esquema de funcionamento de um difratômetro, onde T representa a fonte de radiação, C representa a amostra e D o detector de raios X. O ângulo de incidência é  $\theta$  e o ângulo de detecção é  $2\theta$  e o eixo de referência é no ponto O que representa o ponto de incidência do feixe de raios X na amostra.



**Figura 34 - Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X [adaptado de 48]**

Para medidas em filmes finos ou camadas superficiais de um material, é utilizada a difração de raios X de incidência rasante. Neste tipo de análise, o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos ( $\theta$ ) que podem variar de 1 a 10 graus, fazendo com que a penetração do feixe seja menos profunda. As interações ocorrem em regiões superficiais, permitindo obter informações sobre esta região do material [48].

## 11 APÊNDICE D

### Nanoindentação

A indentação instrumentada é a técnica onde são monitoradas as cargas e o deslocamento de um indentador continuamente durante o trajeto de penetração e afastamento deste em uma amostra, através de uma instrumentação de alta resolução. Quando estes ensaios são feitos em escala nanométrica são denominados ensaios de nanoindentação.

Os dados de carga e deslocamento podem ser utilizados para extrair as informações necessárias sem a necessidade de visualização da impressão remanescente após o ensaio.

Além do valor da dureza do material, o ensaio de nanoindentação pode fornecer também o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o coeficiente de encruamento, e a tenacidade à fratura, entre outras propriedades.

Os principais parâmetros para o ensaio de nanoindentação são:

- Tipo de indentador,
- Carga máxima ou profundidade máxima,
- Velocidade de indentação,
- Carga inicial,
- Tempo de manutenção na carga máxima.

Geralmente, os ensaios de nanoindentação são compostos por quatro etapas, conforme mostrado na Figura 35. O ciclo consiste na aplicação da carga com uma taxa pré-estabelecida até o valor máximo. Esta é mantida constante por um intervalo de tempo determinado, permitindo assim a acomodação do material (fluência ou *creep*). Posteriormente, a carga é retirada de forma controlada até um valor entorno de 10% da carga máxima, para avaliar o efeito da oscilação térmica do equipamento (*Thermal drift*). Na última etapa, a carga é removida por completo e o indentador é afastado da amostra [37, 39].

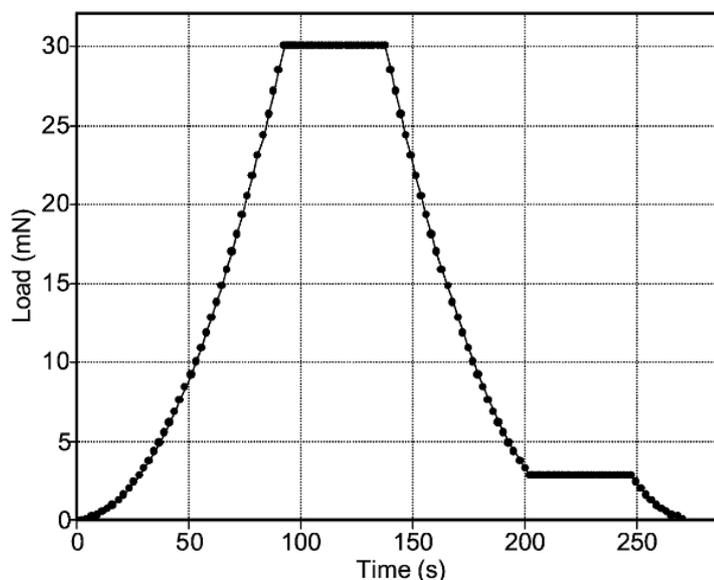


Figura 35 - Exemplo de um ciclo de indentação [adaptado de 37]

Os resultados desta técnica geram uma curva de carga por deslocamento (Figura 36). Da análise desta curva, usualmente pelo método desenvolvido por Oliver e Pharr obtêm-se os resultados de dureza ( $H$ ) e módulo elástico reduzido ( $E_r$ ) [36].

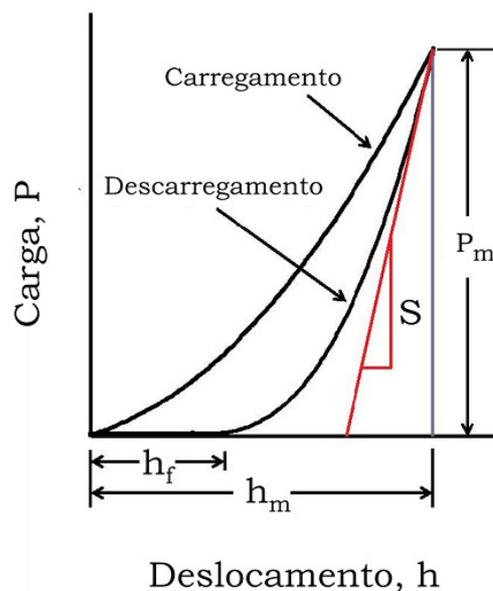
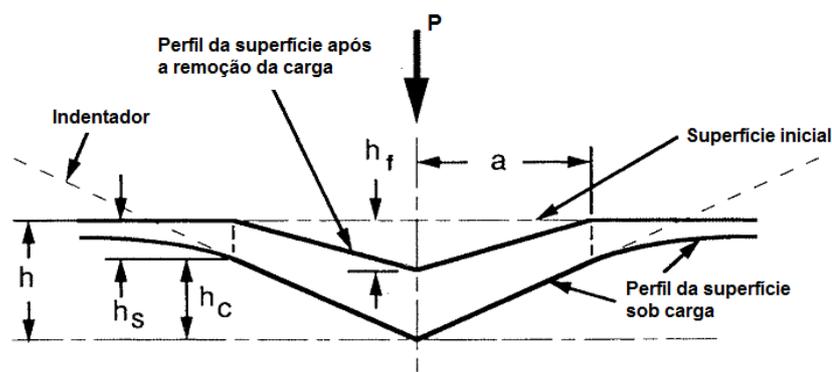


Figura 36 - Representação esquemática da carga por deslocamento para um experimento de indentação [adaptado de 36]

Onde:

$h_f$  – profundidade da impressão residual,  
 $h_m$  – profundidade de penetração máxima,  
 $P_m$  – carga máxima,  
 $S$  – rigidez de contato.

A Figura 37 representa a seção transversal da indentação em uma amostra com comportamento elasto-plástico, exibindo os parâmetros utilizados na análise dos resultados.



**Figura 37 - Representação esquemática de uma indentação exibindo as variáveis utilizadas para análise [adaptado de 36].**

Onde:

$h_f$  – profundidade da impressão residual,  
 $h_c$  – profundidade de contato,  
 $h_s$  – profundidade de depressão da amostra ao redor do indutor ( $h_s = h - h_c$ );  
 $h$  – profundidade máxima de penetração no indutor durante o ensaio.

Dessa forma, a dureza é determinada pela carga máxima ( $P_m$ ) dividida pela área de contato ( $A$ ) sob essa carga (Equação 8). É a pressão média que um material pode suportar sob uma determinada carga [36].

$$H = \frac{P_m}{A} \quad (8)$$

A área de contato depende da profundidade de contato ( $h_c$ ) a qual depende da geometria do indutor. Para uma ponta piramidal perfeita, do tipo Berkovich, a

área de contato é dada por  $A=24,5h_c^2$ . E, a profundidade de contato é determinada por  $hc = h_{\max} - \varepsilon \frac{P}{S}$ .

No ensaio de nanoindentação, o módulo de elasticidade é calculado a partir do módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ) o qual, depende da rigidez de contato ( $S$ ) e da área de contato projetada ( $A$ ).

Para um indentador ideal, a rigidez do contato é calculada por meio da Equação 9. Este cálculo corresponde à derivada da curva carga-deslocamento (Figura 36) no ponto de carga máxima.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (9)$$

O módulo de elasticidade reduzido é composto pelos efeitos das deformações do penetrador e da amostra durante o contato, dessa maneira, o módulo de elasticidade é determinado pela relação mostrada na Equação 10 [36].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (10)$$

Onde:

$\nu$  – coeficiente de Poisson da amostra,

$\nu_i$  – coeficiente de Poisson do indentador, e,

$E_i$  – módulo de elasticidade do indentador.

O módulo de elasticidade é uma medida da capacidade de recuperação da forma original do material (elasticidade) após este sofrer uma deformação e é uma medida da rigidez do material [49].

## 12 APÊNDICE E

### Nanoindentação a alta temperatura

De forma geral, a dureza dos materiais diminui com o aumento da temperatura, e, esta avaliação, além de avaliação da fluência do material pode ser feita com um equipamento apropriado [39].

A nanoindentação a alta temperatura necessita de um aparato especial, o qual propicia o aquecimento da amostra e do indentador de forma controlada e contínua durante o processo de medição.

O equipamento utilizado para as medições é o Nanotest 600 da MicroMaterials que possui uma unidade especial para medições a diversas temperaturas (*Hot Stage Unit*). Esta unidade permite a medição em uma faixa de temperatura que chega até 550°C. A Figura 38 exhibe os principais componentes deste equipamento, e a Figura 39 apresenta a imagem real do

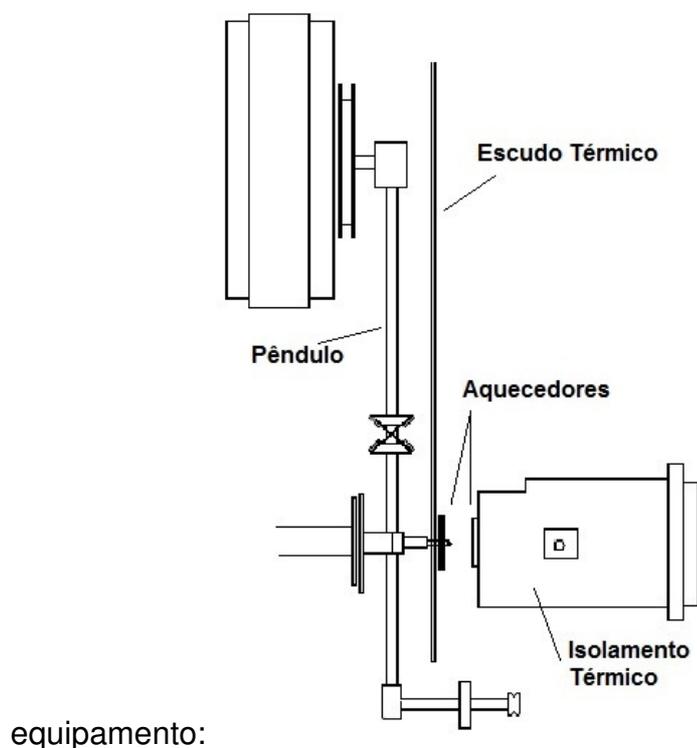
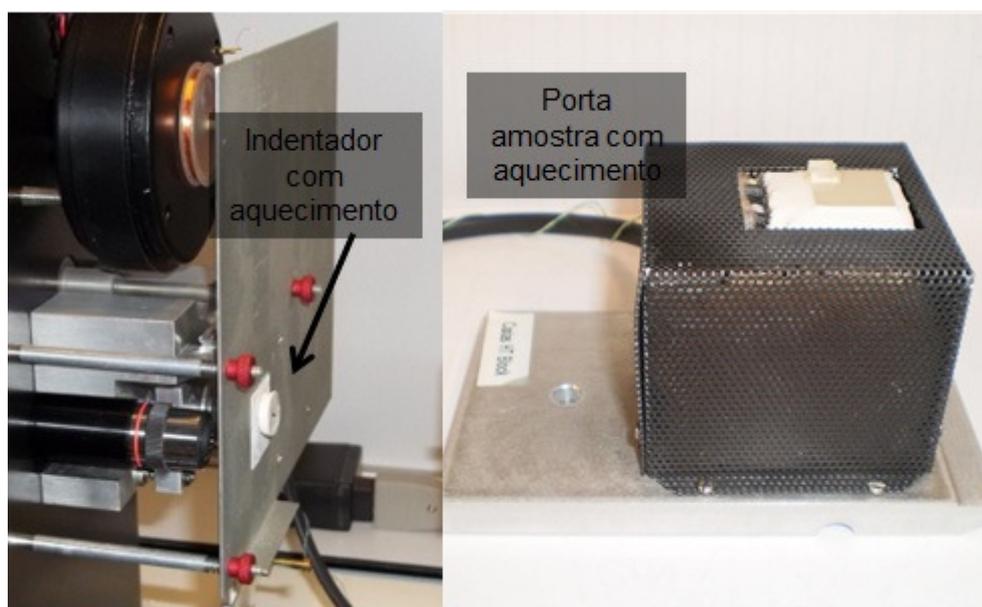


Figura 38 - Esquema da

configuração para medição em alta temperatura do Nanotest 600



**Figura 39 - Imagens dos componentes do equipamento Nanotest 600: indentador com aquecimento e porta amostra com aquecimento**

A técnica de nanoindentação realizada a diferentes temperaturas é aplicada principalmente para explorar a relação entre as propriedades mecânicas medidas a temperatura ambiente e temperaturas elevadas com a resistência em uma aplicação final.

No estudo de Fox-Rabinovich et al (2006), foram investigadas as propriedades de filmes de TiAlN e AlCrN, onde foram medidas as durezas e módulos de elasticidade dos filmes a diversas temperatura, além de resistência ao impacto. Estes resultados foram comparados com a resistência ao desgaste de ferramentas de corte revestidas com estes filmes. O objetivo do estudo era determinar um conjunto de propriedades que poderiam ser responsáveis pela melhoria da vida útil de ferramentas em aplicações específicas.

Alguns dos resultados deste estudo foram a ocorrência de diminuição da dureza com o aumento da temperatura, sendo este efeito mais intenso para os revestimento de TiAlN e menos para os de AlCrN. O índice de plasticidade dos revestimentos aumentou e a razão H/E diminuiu com o aumento da temperatura. E, os valores destas propriedades nestes revestimentos a temperatura ambiente são diferentes, mas passam a ser mais próximos com o aumento da temperatura [50].

A técnica de nanoindentação a altas temperaturas também foi utilizada por Bouzakis e colaboradores (2010) para determinar as propriedades de revestimentos

de TiAlN, e seus resultados foram confirmados através de simulações. Então foram calculadas as curvas de tensão deformação a várias temperaturas e foram realizados também testes de impacto. Com os resultados, a resistência a fadiga do filme em relação à temperatura foi estimada e a correlação em função da temperatura entre o limite de elasticidade e a resistência a fadiga, determinados por diferentes métodos experimentais e analíticos exibiram uma convergência impressionante segundo os autores [51].

## 13 APÊNDICE F

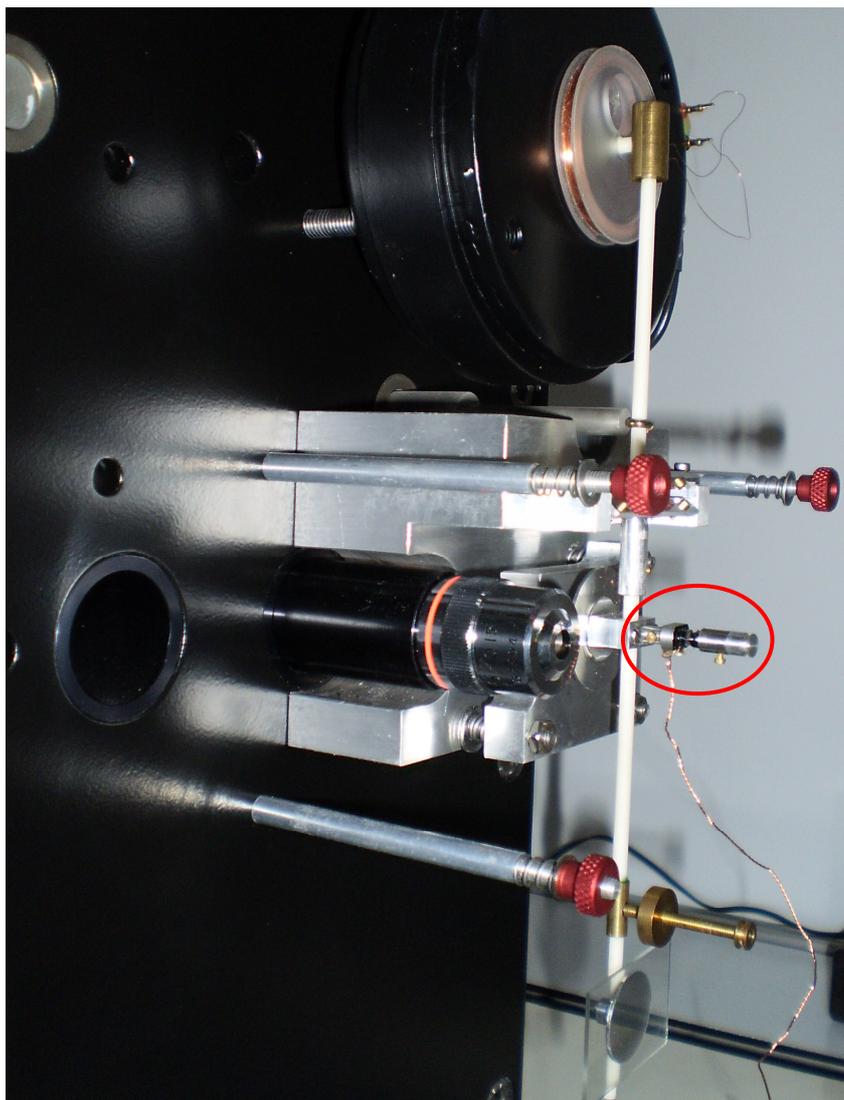
### Medição de atrito em Nanoescala

A medição do atrito em nanoescala pode ser realizada com o equipamento de nanoindentação o qual deve possibilitar a adição de uma célula de carga como a apresentada na Figura 40. Esta célula será responsável pela medição da força de atrito durante o deslizamento. O ensaio é realizado na forma de um teste de riscamento (esclerometria linear) o qual pode ou não utilizar uma força capaz de gerar desgaste ou riscamento na amostra.

O Nanotest 600 da Micromaterials possibilita a adição de uma célula de carga e através do controle via software, permite o controle preciso deste tipo de medição. Neste ensaio, os seguintes parâmetros podem ser controlados:

- Velocidade de ensaio,
- Carga de contato,
- Taxa de aplicação da carga,
- Comprimento da trilha,
- Número de riscamentos, e
- Repetições sobre a mesma trilha.

Além desses parâmetros, podem-se utilizar diferentes tipos de indentadores. Normalmente utiliza-se um indentador de formato cônico.



**Figura 40 - Imagem do equipamento Nanotest 600 com a célula de carga instalada (detalhe)**

Esta técnica de medição da força de atrito foi utilizada por Wilson e colaboradores [52] onde revestimentos de C e C-Cr foram caracterizados física e mecanicamente à nanoescala. Estes utilizaram um nanoindentador da Micromaterials para realizar as medições de atrito e desgaste empregando um diamante tipo cônico modelo CON90. Os parâmetros de ensaio foram: velocidade  $5 \mu\text{m/s}$ , carga de contato inicial  $0,15 \text{ mN}$  por  $30 \mu\text{m}$  e  $100 \text{ mN}$  por  $70 \mu\text{m}$  [52].

Neste trabalho, Wilson e colaboradores obtiveram resultados de desgaste em escalas nano e micro, quando comparados demonstraram ser coincidentes em baixas cargas e obtiveram valores diferentes a altas cargas. Este resultado pode ser explicado pela diferença de mecanismos de desgaste existentes entre os dois testes

e pela maior pressão na área de contato nos testes em nanoescala. Já os valores de atrito para os testes foram semelhantes em todas as condições [52].

Também através desta técnica foram avaliados filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidados por Filla e colaboradores onde foi utilizado um indentador do tipo Berkovitch e cargas de 5, 10 e 20 mN por uma distância de 300  $\mu\text{m}$  a uma velocidade de 1  $\mu\text{m/s}$ . Os resultados das medições comprovaram que a presença de óxido na superfície do filme diminui o coeficiente de atrito, mesmo para superfícies que sofreram aumento na rugosidade [9].

## 14 APENDICE G

### Glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES)

A técnica de GDOES consiste na vaporização de uma amostra por *RF magnetron sputtering*. As partículas vaporizadas entram no plasma onde são excitadas por colisões com elétrons energéticos ou por colisões com átomos de gás excitado. Estes átomos da amostra agora excitados, tem um elétron de sua camada externa deslocado para um nível de energia mais alto, e em seguida, o elétron retorna para o seu nível de energia original, assim liberando energia na forma de fóton. Esses fótons são característicos de cada elemento, e são transformados em um sinal óptico, o qual mede a composição do material pulverizado [53]. A Figura 41 apresenta um esquema do princípio de funcionamento do equipamento de GDOES.

Sua utilização é voltada para a determinação dos átomos presentes em uma amostra, tanto na superfície quanto em um perfil de profundidade. Com esta técnica, pode-se determinar os elementos presentes na amostra, suas concentrações, se há revestimentos ou tratamentos superficiais aplicados na amostra, a homogeneidade da amostra em profundidade, dentre outras características [54].

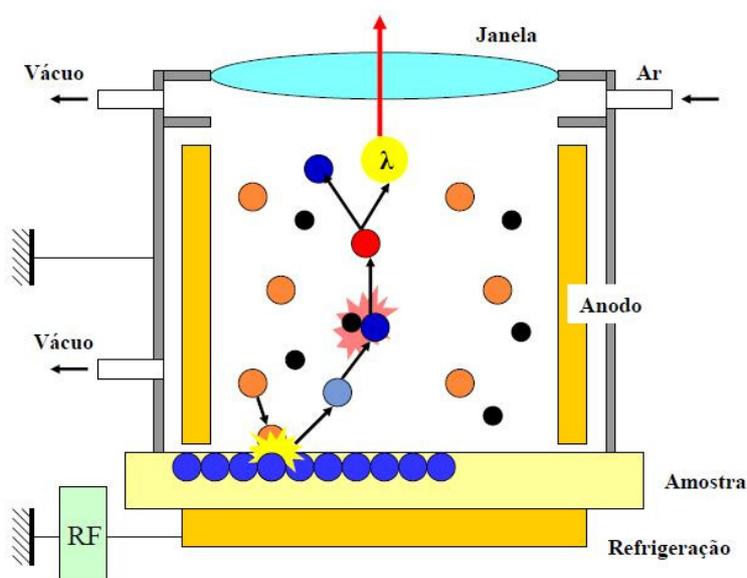


Figura 41- Representação esquemática do princípio de funcionamento de um equipamento de GDOES [adaptado de 53]