

PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Christian Ferreira Mattos

**USO DE MULTICAMADAS DE NbN E MoS<sub>2</sub> PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO E  
DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

Porto Alegre

2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**USO DE MULTICAMADAS DE NbN/MoS<sub>2</sub> PARA PROTEÇÃO  
CONTRA CORROSÃO E DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI  
316L**

**CHRISTIAN FERREIRA MATTOS**  
ENGENHEIRO MECÂNICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Março, 2021**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**USO DE MULTICAMADAS DE NbN/MoS<sub>2</sub> PARA PROTEÇÃO  
CONTRA CORROSÃO E DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI  
316L**

**CHRISTIAN FERREIRA MATTOS**

ENGENHEIRO MECÂNICO

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO HÜBLER

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Março, 2021**

## Ficha Catalográfica

M444u Mattos, Christian Ferreira

Uso de Multicamadas de NbN e MoS<sub>2</sub> para Proteção Contra Corrosão e Desgaste do Aço Inoxidável AISI 316L / Christian Ferreira Mattos. – 2021.

112 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Hübler.

1. Magnetron sputtering. 2. Filme Fino Tipo Multicamada. 3. Nanodureza. 4. Corrosão e Desgaste. 5. Propriedades Mecânicas. I. Hübler, Roberto. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## Uso de multicamadas de NbN/MoS<sub>2</sub> para proteção contra corrosão e desgaste do aço inoxidável AISI 316L

**CANDIDATO: CHRISTIAN FERREIRA MATTOS**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

**DR. ROBERTO HUBLER - ORIENTADOR**

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

**BANCA EXAMINADORA**

*Eduardo Tentardini*

---

**DR. EDUARDO KIRINUS TENTARDINI - PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - UFS**

---

**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - PGETEMA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/politecnica

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.*

***Marthin Luther King***

## DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho aos meus pais e irmãos pois sempre me apoiaram e acreditaram em mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por conceder-me saúde e capacidade para finalizar este trabalho.

O apoio da minha família, em especial, meus pais e irmãos sempre me dando suporte e carinho.

Aos meus amigos, em especial, Alessandro Ramos e Jéssica Pires por ter me ajudado em várias etapas dessa caminhada e em todos os momentos que precisei.

Ao meu orientador Dr. Roberto Hübler vulgo alemão que me proporcionou todo auxílio necessário para elaborar este trabalho. Inclusive gastando 18 discos de corte e 2 dias de trabalho, para usinar uma chapa de aço da melhor qualidade desenterrada do chão de um ferro-velho com 12 mm de espessura e pesando 80 kg.

Ao professor Dr. Carlos Alexandre por disponibilizar o laboratório de materiais e o equipamento para ensaio de desgaste.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria Spohr da Escola de Ciências da Saúde e da Vida pela disponibilidade e concessão da utilização do rugosímetro.

A todos os colegas do NANOPUC que participaram direta e indiretamente, inclusive frisando a essencial colaboração do Técnico de Laboratório André Vargas (Andrezinho) que me deu excelente suporte e ao Arthur Vidor aluno IC mais conhecido como Bilika.

Ao amigo Iuri Araújo Diretor da Transcontrol Ltda, pelo financiamento das amostras de inox 316L.

A CAPES pelo apoio financeiro.



# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE GRÁFICOS</b> .....	<b>16</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>17</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>18</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	<b>19</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>20</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>22</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>28</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	28
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>29</b>
3.1. Filmes Finos .....	29
3.1.1. Formação de um filme fino.....	30
3.1.2. Filmes finos tipo multicamada.....	31
3.2. Técnicas de Deposição.....	33
3.2.1. O processo de Sputtering .....	34
3.2.2. Magnetron Sputtering DC .....	36
3.2.3. Magnetron Sputtering RF .....	38
3.3. Nitreto de Nióbio .....	38
3.4. Dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs).....	44
3.5. Filmes Finos do Tipo Multicamada de NbN/MoS <sub>2</sub> .....	46
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
4.1. Materiais e Métodos .....	48
4.2. Equipamento de Deposição .....	52
4.3. Parâmetros de Deposição e Arranjo dos filmes tipo multicamada.....	54

<b>4.4. Procedimentos de Caracterização</b> .....	<b>55</b>
4.4.1. Difração de Raios X (DRX) .....	56
4.4.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	56
4.4.3. Espectroscopia Raman .....	56
4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.4.5. Análise de Desgaste por Fretting .....	57
4.4.6. Ensaio de IHT .....	60
4.4.7. Ensaio de Corrosão .....	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>65</b>
5.1. Análise DRX dos Alvos .....	65
5.2. Análise DRX dos Filmes Fino Monolíticos .....	67
5.3. Análise DRX dos Filmes Fino Tipo Multicamada.....	68
5.4. MEV e EDS dos Filmes Finos Monolíticos .....	72
5.5. MEV e EDS dos Filmes Finos Tipo Multicamadas .....	74
5.6. Corrosão em Meio Salino .....	77
5.7. Ensaio de Desgaste por Fretting .....	90
5.8. Nano dureza IHT .....	100
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>104</b>
<b>7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>106</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. A – Gás Booster (equipamento com motor de acionamento pneumático utilizado para pressurização de gases). B – Corte da câmara de pressão para visualização da superfície onde ocorre um esforço cíclico.....25
- Figura 2. Bomba hidráulica (equipamento com acionamento do motor pneumático utilizado para pressurização de líquidos). .....26
- Figura 3. Micrografia da seção transversal de um filme fino de NbN, depositado com 300 W, 20 sccm de Ar a e 6 sccm de N<sub>2</sub>.(ALFONSO; OLAYA; CUBILLOS, 2012) .....29
- Figura 4. Sistema esquemático que mostra as possíveis etapas de formação de um filme fino.(TATSCH, [s.d.].....31
- Figura 5. Esquema do arranjo de um filme fino tipo multicamada.....31
- Figura 6. Representação em 2D de alguns fenômenos que podem ocorrer instantes antes da colisão em um processo de sputtering (A). Em (B) o evento de “Sputtering” ocorreu cerca de 10<sup>-13</sup> s depois do impacto. E em (C) mostra a situação da rede atômica em aproximadamente 10<sup>-10</sup> s depois da colisão, quando os átomos já relaxaram.(WILLIAMS, 1979).....35
- Figura 7. Representação esquemática do Processo de Magnetron Sputtering. Adaptado de (“Película fina deposição - tecnologia - Haohai Metal materiais co., Ltd (Haohai titânio)”, [s.d.].....37
- Figura 8. Classificação dos elementos formadores de Nitretos: Grupo A – Nitretos intersticiais, Grupo B – Nitretos covalentes, Grupo C – Nitretos intermediários, Grupo D – Nitretos tipo sal e Grupo E – Nitretos voláteis. Os elementos destacados (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta e W) formam nitretos intersticiais. (ANDREW, 1996).....39
- Figura 9. Estrutura cristalina da fase  $\delta$  – NbN. (SOUZA, 2013). .....42
- Figura 10. Estrutura cristalina da fase  $\delta'$  – NbN.(SOUZA, 2013). .....42
- Figura 11. Diagrama de fases do NbN.(SOUZA, 2013). .....43
- Figura 12. Representação gráfica de duas lamelas do MoS<sub>2</sub>. Os átomos de Mo são as esferas roxas e as esferas amarelas representam os átomos de S. (PARUPALLI et al., 2017).....45

Figura 13. Estruturas do MoS <sub>2</sub> . (“Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces – GFQSI”, [s.d.] ).....	45
Figura 14. Gráfico de dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos tipo multicamada de NbN/MoS <sub>2</sub> .(ZHANG; LIU; LI, 2019). .....	47
Figura 15. Parte 1 tem-se as amostras coladas perpendicularmente no wafer de Si com cola prata e parte 2 em zoom. ....	50
Figura 16. Amostras embutidas em resina de poliéster. ....	51
Figura 17. Amostra com lixamento 400# finalizado e com magnificação de 200x. ...	52
Figura 18. Desenho em Solidworks do sistema de deposição magnetron sputtering. ....	53
Figura 19. Desenho em corte do sistema de deposição magnetron sputtering, exibindo detalhes internos. O círculo azul delimita a região do plasma. ....	54
Figura 20. A parte 1 mostra HFRR – equipamento para ensaio de fricção por fretting e a parte 2 o porta-amostra feito em alumínio.....	57
Figura 21. Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-201. ....	59
Figura 22. Imagem ilustrativa de uma indentação Knoop.(BONFANTE, 2005).....	60
Figura 23. Potenciostato AUTOLAB.....	61
Figura 24. Célula de corrosão. ....	62
Figura 25 - Porta-amostra para corrosão. ....	62
Figura 26 - Parte a da figura indica a amostra após o ensaio de corrosão. Parte b área exposta da amostra no alojamento. ....	63
Figura 27 - Espectro DRX do alvo de NbN.....	66
Figura 28 - Espectro Raman do alvo de MoS <sub>2</sub> .....	66
Figura 29 - Espectro DRX do filme fino monolítico de NbN.....	67
Figura 30 - Espectro DRX do filme fino monolítico de MoS <sub>2</sub> .....	68
Figura 31 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS <sub>2</sub> arranjo Mu1. ....	69

Figura 32 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 arranjo Mu2. .....	70
Figura 33 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 arranjo Mu3. .....	71
Figura 34 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 (Mu1), (Mu2) e (Mu3). .....	71
Figura 35 - MEV do filme fino de NbN. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x .....	72
Figura 36 - EDS do filme fino monolítico de NbN em substrato de Si (100). Área de varredura 1 µm. ....	72
Figura 37 - MEV do filme fino de MoS2. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x. ....	73
Figura 38 - EDS do filme fino monolítico de MoS2 em substrato de Si, área de varredura 1 µm. ....	73
Figura 39 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu1. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x. ....	74
Figura 40 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 (Mu1) em Si, área de varredura 1 µm. ....	75
Figura 41 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu2 em Si. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x. ....	75
Figura 42 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 (Mu2), área de varredura 1 µm. ....	76
Figura 43 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu3. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x. ....	76
Figura 44 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 (Mu3), área de varredura 1 µm. ....	77
Figura 45 - Sequência de corrosão no modo varredura linear em inoxidável 316L não revestido. ....	78
Figura 46 - Curvas de Taffel indicando a taxa de corrosão em mm/ano do aço inoxidável sem revestimento. ....	79

- Figura 47 - MEV com magnificação de 100x das amostra de aço inoxidável sem revestimento. Parte 1 antes da corrosão e parte 2 após 5 varreduras de corrosão. .... 79
- Figura 48 - Sequência de 15 varreduras de corrosão em aço inoxidável 316L revestido com um filme fino de NbN de aproximadamente 1 $\mu$  de espessura. .... 80
- Figura 49 - Sequência de 15 varreduras de corrosão em aço inoxidável 316L revestido com um filme fino de NbN de aproximadamente 1 $\mu$  de espessura. .... 81
- Figura 50 - Imagem obtida do MEV com aumento de 100x da superfície do filme monolítico de NbN. Parte 1 antes da corrosão e parte 2 após 15 varreduras de corrosão. .... 81
- Figura 51 - Curvas de corrosão linear em modo de varredura do filme fino monolítico de MoS<sub>2</sub>. .... 82
- Figura 52 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme monolítico de MoS<sub>2</sub>. .... 83
- Figura 53 - Imagem obtida do MEV com aumento de 100x da superfície do filme monolítico de MoS<sub>2</sub>. Parte 1 antes do ensaio e parte 2 após 15 varreduras de corrosão. .... 83
- Figura 54 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu1. .... 84
- Figura 55 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme fino tipo multicamada Mu1. Em preto amostra 1 (Mu1.1) e em azul amostra 2 (Mu1.2). .... 84
- Figura 56 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento em 100x do filme fino tipo multicamada Mu1. Parte 1 mostrando a superfície antes da corrosão e parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu1.1 e parte 3 após a corrosão da amostra Mu1.2. .... 85
- Figura 57 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu2. .... 86
- Figura 58 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme fino tipo multicamada Mu2. .... 86
- Figura 59 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento em 100x da superfície do filme fino tipo multicamada Mu2. Sendo parte 1 antes da corrosão, a parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu2.1 e a parte 3 após a corrosão da amostra Mu2.2. .... 87

- Figura 60 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu3. .... 88
- Figura 61 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme fino tipo multicamada Mu3. Em preto amostra 1 (Mu3.1) e em azul amostra 2 (Mu3.2). .... 88
- Figura 62 - Imagem da superfície do filme fino tipo multicamada Mu3 . A parte 1 mostra a superfície antes da corrosão, a parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu3.1 e a parte 3 após a corrosão da amostra Mu3.2. .... 89
- Figura 63 - Coeficiente de Fricção do aço inoxidável 316L sem revestimento. Em preto a amostra 1 (IP1) e em vermelho amostra 2 (IP2). .... 91
- Figura 64 - Coeficiente de Fricção dos filmes monolíticos MoS2 (em preto) e NbN (em vermelho). .... 92
- Figura 65 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu1, em preto amostra 1 (Mu1.1) e em vermelho amostra 2 (Mu1.2). .... 93
- Figura 66 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu2, em preto amostra 1 (Mu2.1) e em vermelho amostra 2 (Mu2.2). .... 93
- Figura 67 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu3, em preto amostra 1 (Mu3.1) e em vermelho amostra 2 (Mu3.2). .... 94
- Figura 68 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras de Aço Inoxidável 316L sem revestimento, onde a parte 1 e 2 refere-se a amostra ensaiada 1 e a parte 3 e 4 a amostra 2. .... 96
- Figura 69 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos monolíticos. Parte 1 e 2 correspondem ao NbN e 3 e 4 ao filme de MoS2. .... 97
- Figura 70 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu1.1 e 3 e 4 a amostra Mu1.2. .... 98
- Figura 71 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu2.1 e 3 e 4 a amostra Mu2.2. .... 99
- Figura 72 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu3.1 e 3 e 4 a amostra Mu3.2. .... 100

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Valores da dureza e módulo de Young em GPa para os filmes finos tipo multicamadas e monolíticos. ....	101
---	-----



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Composição química do AISI 316L (% em peso) adaptado de Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR), Vol. 77 – setembro de 2018.	24
Tabela 3.1 Razão nitrogênio/metálico dos nitretos intersticiais (limite intersticial 0,59).(PIERSON, 1996).....	40
Tabela 3.2. Fases do NbN.....	42
Tabela 4.1. Características dos alvos. ....	48
Tabela 4.2. Disposição das camadas com os valores estimados e valores reais obtidos no MEV .....	55
Tabela 5.1. Média dos valores de rugosidade superficial.....	90
Tabela 5.2. Resultados dos cálculos das amostras submetidas ao ensaio de desgaste. ....	95
Tabela 5.3. Resultados dos cálculos da razão H e E. ....	103

## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
m	Metro
µm	Micrometro
Λ	Periodicidade
eV	Elétron-volt
E <sub>c</sub>	Energia Cinética
nm	Nanômetros
η	Eta
ε	Epsilon
δ	Delta
β	Beta
γ	Gama
S	Enxofre
Mo	Molibdênio
Nb	Nióbio
NbN	Nitreto de Nióbio
MoS <sub>2</sub>	Dissulfeto de Molibdênio
N	Nitrogênio
Si	Silício
Ar	Argônio
C	Carbono
O	Oxigênio
Fe	Ferro
Z	Número Atômico
mm	milímetro
E <sub>i</sub>	Energia Inicial
E <sub>s</sub>	Energia final
E <sub>r</sub>	Módulo de Elasticidade Reduzido

## LISTA DE SIGLAS

PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
Mu1	Arranjo multicamada 1
Mu2	Arranjo multicamada 2
Mu3	Arranjo multicamada 3
IP1	Aço Inoxidável sem revestimento 1
IP2	Aço Inoxidável sem revestimento 1
XRD	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
sccm	<i>Standard cubic centimeters per minute</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo
DC	<i>Direct Current</i>
RF	<i>Radio Frequency</i>
DCMS	<i>Direct Current Magnetron Sputtering</i>
RFMS	<i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i>
IBA	<i>Ion Bean Analysis</i>
SE	<i>Secondary Electron</i>
BSE	<i>Backscattering Electron</i>
DCMS	<i>Direct Current Magnetron Sputtering</i>
RFMS	<i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i>
SCE	<i>Saturated Calomelan Electrode</i>
IHT	<i>Instrumented Hardness Tests</i>

## RESUMO

MATTOS, Christian. **USO DE MULTICAMADAS DE NbN/MoS<sub>2</sub> PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO E DESGASTE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316-L.** Porto Alegre - RS. 2021. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A busca de novas soluções técnicas em recobrimentos de superfícies para aplicações tribológicas na indústria, requer o desenvolvimento de materiais multifuncionais que atendam os desafios. Revestimentos monolíticos podem não ser o suficiente para atender as demandas cada vez mais agressivas do mercado, portanto filme fino do tipo multicamada para revestir superfícies vem sendo um atrativo estudo para muitos pesquisadores. Conceitos para deposição de tais recobrimentos avançados, podem ser sistematicamente desenvolvidos por meio de processos como: PVD – *Physical Vapour Deposition* ou CVD – *Chemical Vapour Deposition*. Neste trabalho, foi proposto estudar a utilização do nitreto de nióbio e dissulfeto de molibdênio (NbN e MoS<sub>2</sub>, respectivamente) para atuar como revestimento protetor. O NbN possui características de boa estabilidade térmica, alto ponto de fusão, propriedades mecânicas como alta dureza, alto módulo de elasticidade e boa resistência ao desgaste. Já o MoS<sub>2</sub> foi escolhido por ser um material conhecido como um ótimo lubrificante sólido podendo ter um grande potencial em aumentar a resistência ao desgaste, atuando também como camada de ligação no sistema de multicamadas. Os filmes finos tipo multicamada foram depositados por meio do processo de *Magnetron Sputtering DC* para o MoS<sub>2</sub> e *Magnetron Sputtering RF* para o NbN, variando as espessuras das camadas, sempre iniciando a deposição com o NbN, e alternando as camadas de tal forma que a superfície de contato seja o MoS<sub>2</sub>. Além disso, não foi realizado o uso de nenhuma camada de adesão aos substratos, sendo eles: vidro, silício (100) e aço inoxidável AISI 316L. As análises de MEV e EDS, aliadas com DRX, permitiram a determinação da periodicidade das camadas, espessura das camadas individuais, cristalinidade e composição química. O ensaio

de desgaste por *fretting* permitiu o cálculo do coeficiente de desgaste e a taxa de desgaste. O teste de dureza IHT possibilitou a determinação de propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e dureza. Com a análise de corrosão foi possível calcular a perda de massa.

Palavras-Chaves: *Magnetron sputtering*; Filme Fino Tipo Multicamada; Nanodureza; Corrosão; Desgaste; Propriedade mecânicas.

## ABSTRACT

MATTOS, Christian. **USE OF NbN / MoS<sub>2</sub> MULTILAYERS FOR CORROSION AND WEAR PROTECTION OF AISI 316-L STAINLESS STEEL**. Porto Alegre. 2021. Master Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

The search for new technical solutions in surface coatings for tribological applications in industry, requires the development of multifunctional materials that meet the challenges. Monolithic coatings may not be enough to meet the increasingly aggressive demands of the market, so thin multilayer film to coat surfaces has been an attractive study for many researchers. Concepts for depositing such advanced coatings can be systematically developed through processes such as: PVD - Physical Vapor Deposition or CVD - Chemical Vapor Deposition. In this work, it was proposed to study the use of niobium nitride and molybdenum disulfide (NbN and MoS<sub>2</sub>, respectively) to act as a protective coating. NbN has characteristics of good thermal stability, high melting point, mechanical properties such as high hardness, high modulus of elasticity and good wear resistance. MoS<sub>2</sub>, on the other hand, was selected because it is a material known as a great solid lubricant and can have a great potential in increasing wear resistance, also acting as a bonding layer in the multilayer system. Thin multilayer films were deposited using the Magnetron Sputtering DC process for MoS<sub>2</sub> and Magnetron Sputtering RF for NbN, varying the thickness of the layers, always initiating deposition with NbN, and alternating as layers in such a way that the surface contact is MoS<sub>2</sub>. In addition, the use of any layer of adhesion to the substrates was not carried out, namely: glass, silicon (100) and AISI 316L stainless steel. The analysis of SEM and EDS, combined with XRD, allows the determination of the periodicity of the layers, thickness of the individual layers, crystallinity and chemical composition. The fretting wear test calculates the wear coefficient and the wear rate. The IHT hardness test enabled the determination of mechanical properties, such as elasticity and hardness modulus and with a corrosion analysis it was possible to calculate the loss of mass.

Key-words: *Magnetron sputtering; nanomultilayered films; IHT; corrosion; wear; mechanical properties.*

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é, na atualidade, o combustível fóssil de maior aplicação comercial, sendo refinado, onde passa por processos na qual são obtidos seus derivados, tais como a gasolina que detém entre todos a maior importância econômica, o óleo diesel, o querosene e o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). Além disso, esses derivados também são usados como matéria-prima na produção de plásticos e borrachas rotineiramente utilizados na sociedade. Vale ressaltar que o petróleo move atualmente até 13% do PIB brasileiro (Dados da ANP).

Metais e ligas como o aço inoxidável, e.g. AISI 316L são amplamente utilizados nas indústrias de petróleo, gás e produtos químicos por sua resistência à corrosão, custo-benefício e facilidade de fabricação. A composição química da classe AISI 316L é mostrada na Tabela 1. (SRUJAN MANOHAR; RAMA RAO; SANDILYA, 2018)

Tabela 1.1 Composição química do AISI 316L (% em peso) adaptado de Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR), Vol. 77 – setembro de 2018.

	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>N</b>
<b>Mín.</b>	-	-	-	-	-	16.0	2.0	10.0	-
<b>Máx.</b>	0.03	2	0.75	0.45	0.03	18.0	3.0	14.0	0.10

O aço inoxidável é usado onde são necessárias as propriedades do aço como: resistência à corrosão, excelente ductilidade e excelente soldabilidade. Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, altas temperaturas (até 1.150° C) e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de alternativas que dificilmente são conseguidas com outros materiais. Porém não é totalmente à prova de ambientes severos com baixo oxigênio, alta salinidade ou má circulação de ar.



Constantemente é necessário fazer uso de pressurização de gases ou líquidos em uma plataforma de extração de petróleo. Quando se trata de equipamentos que necessitam ser imergidos até o terminal superior do poço de petróleo (local onde são instalados diversos dispositivos destinados a extração), é necessário realizar uma compensação de pressão, pelo fato da pressão de coluna d'água exercida sobre um dado equipamento, ou sistema. Exemplos de equipamentos que são utilizados para elevar a pressão são: Gás Booster quando se trata de pressurização de gases (inclusive CO<sub>2</sub> no estado supercrítico) e bomba quando se trata de líquidos. A Figura 1A representa um gás "booster" e a 1B mostra um corte da câmara de pressão onde é possível identificar a parede interna. Já a Figura 2 mostra uma bomba hidropneumática. Normalmente estes equipamentos são pneumáticos e trabalham de forma cíclica, tendo alto índice de desgaste mecânico nas paredes das câmaras de pressurização, fabricadas geralmente com aço inoxidável 316L sem nenhum tipo de tratamento superficial. A manutenção ocorre pela contagem de número de ciclos especificado pelo fabricante (cerca de 1 milhão de ciclos) gerando assim, grande custo mensal às empresas do ramo de óleo e gás.

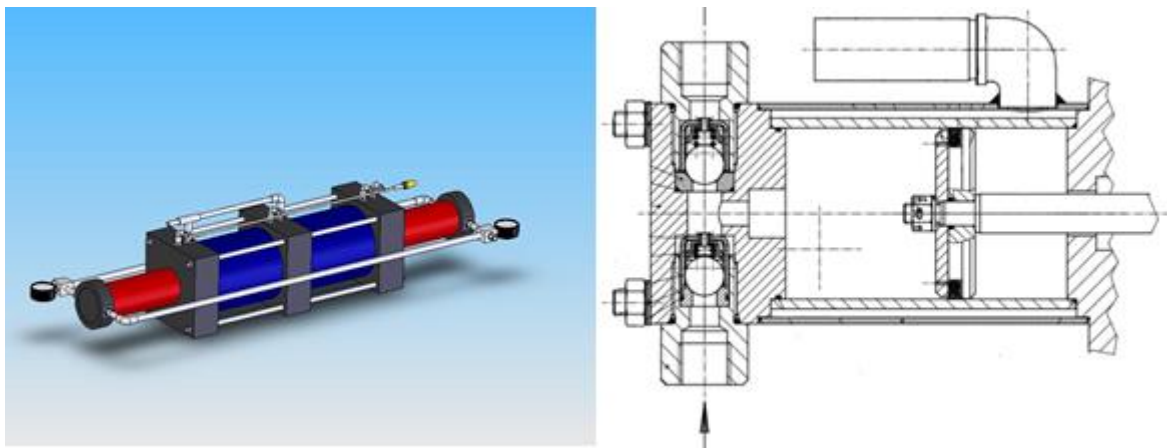


Figura 1. A – Gás Booster (equipamento com motor de acionamento pneumático utilizado para pressurização de gases). B – Corte da câmara de pressão para visualização da superfície onde ocorre um esforço cíclico. (MAXIMATOR, 2015)

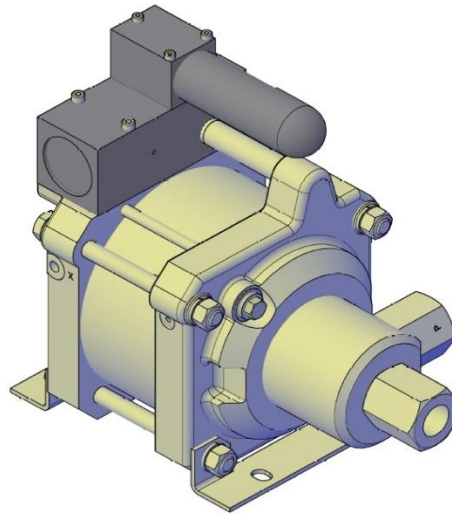


Figura 2. Bomba hidráulica (equipamento com acionamento do motor pneumático utilizado para pressurização de líquidos). (MAXIMATOR, 2015)

Por vários anos, revestimentos do tipo filmes finos com elevada dureza foram considerados cruciais na produção de partes mecânicas e ferramentas, devido suas boas propriedades de dureza e resistência ao desgaste. Revestimentos de nitretos são frequentemente utilizados por apresentar resistência ao desgaste, corrosão e erosão. Porém, com um ambiente industrial cada vez mais competitivo e tecnológico, filmes monolíticos podem não ser mais completamente satisfatórios. (ZHANG; LIU; LI, 2019).

Revestimentos do tipo filmes finos na forma de multicamadas mostraram vários graus de aprimoramento na dureza e propriedades mecânicas, muitas vezes excedendo características dos materiais individuais envolvidos (OLIVER; PHARR, 1992; PAPP et al., 2013; STRAPASSON et al., 2011)

Portanto, filmes finos tipo multicamada, tem sido um grande atrativo para pesquisas de revestimentos protetores, sendo depositado por PVD. As camadas de dois ou mais materiais, com espessuras na ordem de poucos nanômetros, são depositados periodicamente até atingir a espessura desejada do revestimento. O nitreto de nióbio (NbN) e o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) têm sido empregados isoladamente como revestimentos protetores e possuem características promissoras para aplicação em revestimento de superfícies na forma de multicamadas.

Esses filmes podem exibir não apenas maior dureza devido ao efeito de super dureza, mas também melhores propriedades em relação aos filmes monolíticos devido à formação de compósitos laminados, como tenacidade à fratura, estabilidade térmica, desgaste e resistência à corrosão (HE et al., 2018; LIU et al., 2008). As melhorias significativas na dureza e resistência ao desgaste dos filmes, bem como na oxidação e resistência à corrosão, já foram relatadas previamente usando diversos tipos de multicamadas, como por exemplo: AlN / BN (XU et al., 2008), TiN / CrN (SRINIVASAN; KULKARNI; ANAND, 2007; SU et al., 2008), CrAlN / ZrO<sub>2</sub> (LI et al., 2013) e MoN<sub>x</sub> / SiN<sub>x</sub> (ZHANG et al., 2013).

Os filmes de nitreto de nióbio (NbN) são atraentes em aplicações mecânicas devido à sua boa expansão térmica compatível com os aços de ferramenta amplamente utilizados. Boas propriedades mecânicas, juntamente com inércia química, resistência ao desgaste, alto ponto de fusão, estabilidade térmica e alta condutividade elétrica, tornam o filme NbN um material adequado para revestimento protetor (MAMUN et al., 2012; SINGH; KRISHNAMURTHY; SURI, 2012; ZHANG et al., 2016).

O dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) com estrutura hexagonal compactada (hcp) possui aplicação significativa no campo da lubrificação sólida, especialmente na redução do atrito e desgaste mecânico (CHEN; LIU; SHEN, 2018; JIAO et al., 2018; RAJENDHRAN et al., 2018). A notável propriedade lubrificante do MoS<sub>2</sub> o torna um bom candidato como componente a ser incorporado em camadas de filmes finos do tipo multicamada. Portanto, a combinação de NbN e MoS<sub>2</sub> deve ser um candidato promissor com excelentes propriedades mecânicas e tribológicas para aplicação na área de óleo e gás.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é depositar filmes finos do tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> em aço inoxidável AISI 316L variando o comprimento de modulação (L) pelo processo de pulverização catódica (*magnetron sputtering*), para agir como revestimento protetor principalmente contra corrosão e desgaste.

### 2.1. Objetivos Específicos

Obter filmes finos tipo multicamada com variação das espessuras por meio do processo de “*magnetron Sputtering*”;

Caracterizar composição e estrutura do NbN e MoS<sub>2</sub> monolíticos e dos filmes tipo multicamada;

Avaliar a capacidade protetiva dos revestimentos tipo multicamada através da, dureza, módulo de elasticidade, resistência a corrosão e análise de fricção por fretting, comparando com o substrato sem revestimento.

Relacionar as alterações nos comprimentos de modulação nas propriedades finais dos revestimentos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma contextualização do estado da arte dos filmes finos e multicamadas. Também serão apresentadas as técnicas de deposição e caracterização dos revestimentos que se pretende utilizar neste trabalho.

#### 3.1. Filmes Finos

Filmes finos podem ser definidos como um revestimento composto por uma fina camada na forma de película, que abrange uma grande variedade de materiais que podem ser depositados sobre um substrato com espessuras que variam de alguns nanômetros ( $10^{-9}$  m) até micrômetros ( $10^{-6}$  m). A Figura 3 mostra a micrografia eletrônica de um filme fino de nitreto de nióbio (NbN) depositado sobre um substrato de silício.

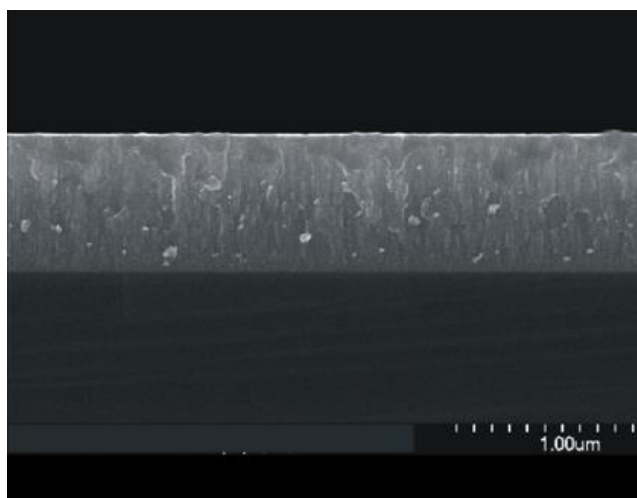


Figura 3. Micrografia da seção transversal de um filme fino de NbN, depositado com 300 W, 20 sccm de Ar a e 6 sccm de N<sub>2</sub>.(ALFONSO; OLAYA; CUBILLOS, 2012)

A tecnologia no tratamento de superfícies por meio da deposição de filmes finos vem sendo aprimorada nas últimas décadas, tornando-se um ramo promissor para o desenvolvimento de áreas como: optoeletrônica, microeletrônica, indústria metalmeccânica, indústria aeroespacial e automobilística entre outras (HÜBLER R., 1994). Recentemente tem sido reportadas aplicações em novos setores como: medicina, odontologia, materiais para decoração e indústria alimentícia. (STRAPASSON, 2010).

Filmes finos não são só interessantes pela sua espessura, mas também pelo fato da razão entre a área da superfície e o volume do filme ser grande, tornando as propriedades de superfície muito importantes. Tendo em vista que ao menos a superfície do material *bulk* terá as características do filme depositado, é possível desenvolver novas aplicações para materiais comuns, anteriormente possível apenas com materiais nobres. Por este motivo, a deposição de filmes finos é uma das técnicas mais utilizadas atualmente para modificar propriedades superficiais de uma peça ou componente mecânico, sem alterar o substrato.

### 3.1.1. Formação de um filme fino

Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos. Entretanto, em qualquer uma delas existem duas etapas básicas de formação, a nucleação e o crescimento.

Quando átomos se chocam contra a superfície de um material, ele perde energia para esta. Estes átomos adsorvidos podem se difundir na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos ou ainda podem ser re-evaporados. Portanto, filmes são formados pela condensação de átomos ou moléculas sobre um substrato, gerando pequenos aglomerados que iniciam a formação de núcleos espalhados aleatoriamente sobre a superfície. Forças de atração fazem a interação entre os átomos adsorvidos e a superfície. Estes migram sobre a superfície interagindo com outros átomos e, à medida que esta interação aumenta, ocorre a formação dos núcleos (nucleação). (TENTARDINI, 2004).

Com o passar do tempo de deposição ocorre a coalescência dos núcleos, e as grandes ilhas crescem (crescimento), capturando átomos adsorvidos e juntando-se com outras grandes ilhas formando um filme contínuo. A Figura 4 mostra estas etapas de formação.

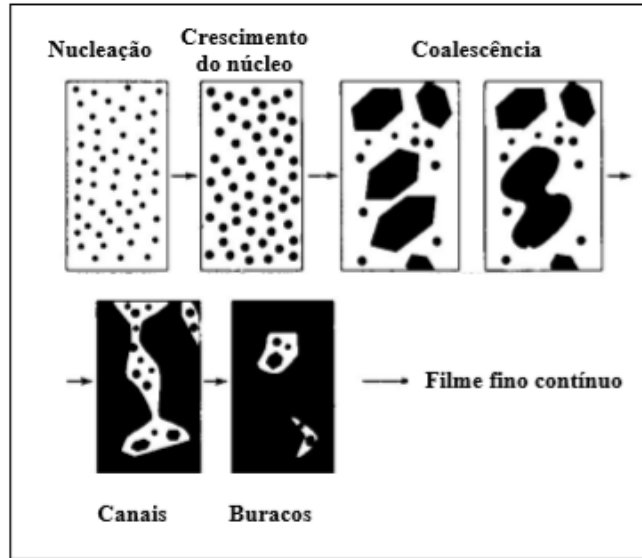


Figura 4. Sistema esquemático que mostra as possíveis etapas de formação de um filme fino.(TATSCH, [s.d.])

### 3.1.2. Filmes finos tipo multicamada

Uma estrutura multicamada tem diversas camadas de diferentes materiais empilhadas uma sobre a outra (a soma das espessuras do conjunto de duas camadas é denominado comprimento de modulação ( $\Lambda$ ), conforme Figura 5), com interface distinta entre as camadas adjacentes. Dentro da camada única, a composição é geralmente homogênea. A distribuição da estrutura multicamada e/ou a combinação das espessuras são maneiras de melhorar a resistência de filmes finos, através de mecanismos como: deflexão de fissuras na interface entre as camadas e estrutura dúctil nas camadas ligantes. (ZHANG et al., 2005)

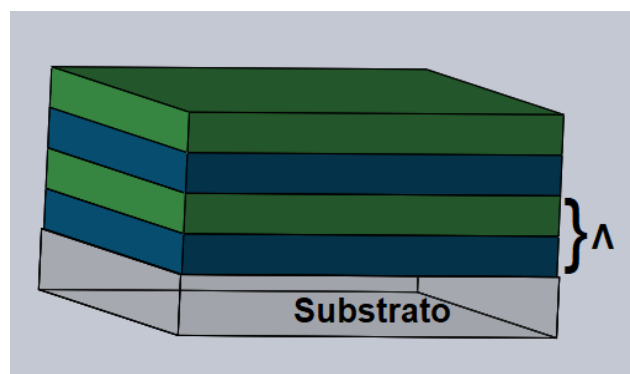


Figura 5. Esquema do arranjo de um filme fino tipo multicamada.

A seleção de materiais desempenha um papel importante na estrutura da multicamada. Alguns materiais que têm potencial para serem usados em deposição de múltiplas camadas, tem-se materiais de ligação covalente que possuem alta dureza e resistência a altas temperaturas, materiais de ligação metálica possuem boa aderência e resistência mecânica e materiais iônicos têm estabilidade e inércia química.

Existem muitas aplicações para uso de multicamadas, a maioria abordando melhorar propriedades mecânicas, como rigidez, tenacidade e resistência à fadiga. Os compostos de revestimento (i.e. materiais de engenharia de superfície) são projetados para melhorar especificamente funções tribológicas, elétricas, ópticas, eletrônicas, químicas e magnéticas. Portanto, é natural selecionar um material (*bulk*) para atender às demandas de rigidez, resistência, custo etc. e, em seguida, adicionar outro material (revestimento). Essa camada superficial ou revestimento é portador de praticamente todas as outras propriedades funcionais. A aplicação de revestimentos em ferramentas e elementos de máquinas é, portanto, uma maneira muito eficiente de melhorar a condição de atrito superficial e resistência ao desgaste.

A seguir estão dispostos alguns exemplos de sistemas de filmes finos do tipo multicamada, envolvendo cerâmico/cerâmico e cerâmico/metálico.

Trabalhos com filmes cerâmico/cerâmico mostraram bons resultados de propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza, se comparados com os revestimentos monolíticos. Na literatura, estas multicamadas têm sido depositadas por processos PVD, assim como: “*Magnetron Sputtering*”, “*Cathodic arc*” e “*Unbalanced Magnetron Sputtering*”, em substratos de Aço rápido M2 HSS, Aço inoxidável 316 e Tungstênio polido, sendo que em sua maioria, as multicamadas são compostas por nitretos formados por reação do N gasoso. Muitos autores depositam multicamadas para obter super rede de dureza (HOVSEPIAN et al., 2005), que são revestimentos produzidos com comprimento de modulação com espessura da ordem de poucos nanômetros obtendo valores de dureza próximo ao diamante. Muitos pesquisadores reportam resultados satisfatórios dos filmes finos tipo multicamada para diversas aplicações: TaN/TiN (NORDIN et al., 2000), ZrN/TiN (ULRICH et al., 2004), TiN/TiAlN (HSIEH et al., 1998), TiAlN/VN (LEWIS et al., 2004), TiN/ TiCN/TiAlN (PRENGEL et al., 2001).



Revestimentos envolvendo o NbN tiveram ótimos resultados relacionados à corrosão e propriedades mecânicas como: Dureza, módulo de elasticidade e baixa rugosidade, NbN/AlN (WEN et al., 2013), CrN/NbN (HOVSEPIAN et al., 2005).

Revestimentos tipo multicamada de cerâmico/metal também são constante objeto de estudo entre pesquisadores. As deposições foram feitas sobre substratos de aço rápido M2 HSS e Ti6Al-4V. Tais filmes mostraram boas propriedades de adesão ao substrato, resistência ao desgaste e dureza (BERGER et al., 1999), (YANG; SEO; ZHAO, 2004), esta última referência estuda também super rede de dureza. Resultados relevantes foram apresentados em (TAVARES et al., 2000), mostrando que o MoS<sub>2</sub> possibilitou melhora na tenacidade do filme fino, além de ter baixo coeficiente de atrito.

Consoante o que foi descrito acima, revestimentos de filme fino do tipo multicamada tem sido uma área de pesquisa muito estudada e promissora. A combinação de materiais diferentes tipicamente pode trazer propriedades e características superiores ao material monolítico como: dureza, módulo de elasticidade, tenacidade, resistência ao desgaste, propriedades tribocorrosivas, coeficiente de fricção, entre outras.

### **3.2. Técnicas de Deposição**

Inicialmente, as diferentes técnicas se dividiam em dois grupos: deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD). O primeiro são técnicas que utilizam tipicamente câmaras com alto ou moderado vácuo e consistem em transportar um material vaporizado desde a fonte (alvo) até o substrato compondo, assim, um filme fino. Já na deposição por CVD, a geração de um filme se dá por uma reação química nas proximidades do substrato, ou seja, os substratos são colocados em uma câmara (reator), que não necessita obrigatoriamente estar em vácuo, onde são injetados os reagentes químicos na forma de gases e por elevação da temperatura a reação química ocorre formando o filme fino que é depositado no substrato.(HÜBLER R., 1994).

Atualmente, tendo em vista que várias técnicas compilam processos físicos e químicos simultaneamente, é mais comum caracterizá-las em grupos como: técnicas assistidas por plasma, na qual, independente da origem do filme fino ser química ou física, a deposição é sempre assistida por um plasma. Da mesma maneira as técnicas

que utilizam feixe de íons podem ser de natureza química ou física, desde que envolvam o uso do feixe de íons, entre outras.

Dentre diversas técnicas de deposição destaca-se a de desbaste iônico, conhecida como “*Sputtering*”. Consiste em bombardear a superfície do material alvo através do impacto de um feixe de íons de um gás, normalmente inerte. Tal técnica, será melhor detalhada na próxima seção, porém uma análise de outras técnicas podem ser encontradas em (VOSSEN; KERN, 1991)

### 3.2.1. O processo de Sputtering

Quando átomos, íons ou moléculas colidem com um sólido, alguns fenômenos podem ocorrer, os quais dependem da natureza do material sólido, do íon incidente (massa, carga) e principalmente da energia cinética das partículas.(TENTARDINI, 2004).

Geralmente quando se trata de partículas massivas com energia cinética ( $E_c$ )  $< 5$  eV, às partículas sofrem preferencialmente retroespalhamento, mas também ocorrerão fenômenos como: adsorção, acomodação e transferência de momentum linear.

Se a energia da partícula for muito maior que 100 eV, as partículas incidentes em sua maioria irão penetrar no material, dando início a um fenômeno conhecido como implantação iônica.

No entanto, se a energia ( $E_c$ ) da partícula estiver entre esses valores, alguns processos podem ser iniciados. Uma pequena porção das partículas incidentes sofrem retroespalhamento em colisão com átomos da superfície, mas em sua maioria ocorre o freiamento das partículas que colidem com átomos e elétrons do sólido.

Seguindo o conceito de Harrison, o primeiro íon inicialmente colide com ao menos três átomos da superfície simultaneamente (a menos que o íon colida exatamente em um ponto simétrico da superfície).

A Figura 6A mostra alguns fenômenos que podem ocorrer instantes antes da colisão. Os átomos atingidos, ou seja, átomo 1, tende a se dirigir para o interior do sólido. Observa-se que a colisão do primeiro íon com o átomo 2, transfere um pequeno montante de energia fazendo com que átomos da rede sejam empurrados para novas posições, podendo originar uma colisão em cascata, gerando assim, a possibilidade

de ejeção de átomos da superfície. Tais átomos são principalmente responsáveis pelo processo de *sputtering*.

Na Figura 6B o evento de “*Sputtering*” ocorreu cerca de  $10^{-13}$  s depois do impacto. O átomo 3 foi *ejetado* pelo impacto do átomo 2, e a maioria dos átomos no local foram deslocados significativamente de seus locais iniciais na rede.

A Figura 6C, mostra a situação da rede atômica em aproximadamente  $10^{-10}$  s depois do impacto, quando os átomos já relaxaram e voltaram as suas posições de equilíbrio. O primeiro íon foi implantado e o átomo 3 foi *ejetado* (ambos saíram da imagem). O átomo 7 sofreu difusão de superfície. O átomo 4 tornou-se um intersticial e o átomo 5 após o início de uma sequência de colisões desocupou seu local deixando uma lacuna.

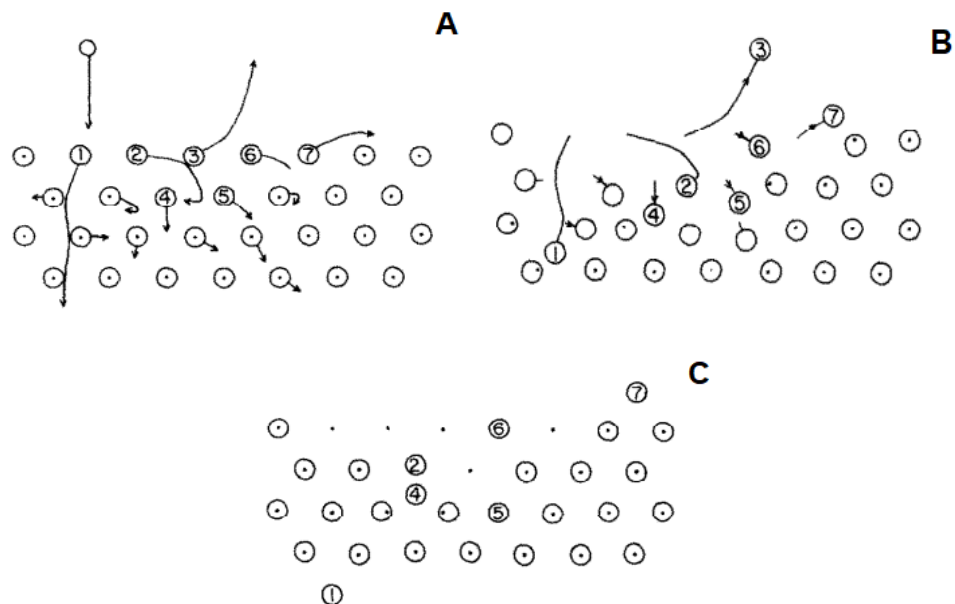


Figura 6. Representação em 2D de alguns fenômenos que podem ocorrer instantes antes da colisão em um processo de *sputtering* (A). Em (B) o evento de “*Sputtering*” ocorreu cerca de  $10^{-13}$  s depois do impacto. E em (C) mostra a situação da rede atômica em aproximadamente  $10^{-10}$  s depois da colisão, quando os átomos já relaxaram. (WILLIAMS, 1979).

Contudo, é notório que, colisões que causam ejeção de átomos são em sua maioria às de baixa energia, envolvendo alguns eV até cerca de 100 eV. Essa energia é dividida entre dois ou mais pares de colisões, e o átomo *ejetado* sofre mais perda de energia na quebra das ligações e em processos inelásticos, dessa forma é

compreensível às partículas de baixa energia terem maior eficiência. (WILLIAMS, 1979).

O processo de “*Sputtering*” é a ejeção de átomos por meio de um bombardeamento de um alvo sólido, com partículas energizadas, normalmente íons de um gás nobre como argônio (Ar). A ejeção resulta das sucessivas colisões entre a partícula incidente e/ou de átomos refratados com átomos da superfície. Maiores detalhes podem ser obtidos em artigos de revisão, os quais estão disponíveis na literatura. (CARTER, 1968)(MAISSEL; GLANG, 1970)(BEHRISCH; ECKSTEIN, 2007)(BARAGIOLA, 2004).

Entretanto, este processo é limitado pela baixa taxa de deposição, baixa eficiência de ionização pelo plasma e altos efeitos de aquecimento do substrato (KELLY; ARNELL, 2000). Estas limitações levaram ao desenvolvimento de novas técnicas, entre elas pode-se citar as que foram utilizadas neste trabalho, *Magnetron sputtering* utilizando fonte de corrente contínua (DCMS) e *Magnetron sputtering* utilizando fonte de rádio frequência (RFMS).

Uma ampla variedade de materiais que podem ser depositados por “*Magnetron Sputtering*”. Isso se dá, devido ao fato de poder ter a flexibilidade de trabalhar com fontes de tensões de corrente contínua (DC) e radio frequência (RF).

### 3.2.2. Magnetron Sputtering DC

Para esta técnica utiliza-se uma câmara de vácuo que possui dois eletrodos, em um deles localiza-se o alvo com potencial negativo (cátodo) que será o material fonte para o filme a ser depositado. Os valores de tensão que a fonte de corrente contínua (DC) necessita para gerar este potencial negativo, variam na faixa de 500 a 5000 V. Em oposição à superfície bombardeada está o porta amostra (onde é fixado o substrato) em potencial de terra.

No momento que se aplica uma tensão negativa no alvo, os elétrons livres no gás serão acelerados em direção ao porta amostras e, no caminho, colidirão com átomos e moléculas presentes na câmara ionizando os mesmos. Quando a pressão dentro da câmara tiver valores próximos de 1 Pascal, o efeito de “*Sputtering*” começa a surgir. Este fenômeno ocorre pela formação de uma descarga luminescente chamada de plasma.

O plasma é um gás ionizado em baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com número igual de íons positivos e elétrons. Os íons positivos produzidos nesta descarga são acelerados em direção ao alvo chocando-se contra sua superfície, arrancando átomos ou moléculas por transferência de momento linear. As partículas ejetadas do alvo viajam dentro da câmara de vácuo na direção do substrato, formando o filme fino. (STRAPASSON, 2010).

Para permitir que o plasma possa ocorrer em valores seguros de tensão e em pressões mais baixas são introduzidos os “*Magnetron*” (ímãs) junto ao cátodo, os quais atuam no confinamento dos elétrons próximos a superfície do alvo. Com o uso de “*Magnetron*” aumenta substancialmente a probabilidade de ocorrer ionização já que os elétrons permanecerão mais tempo livres na câmara. O aumento da eficiência de ionização resulta em um plasma mais denso na região do alvo, que leva a um aumento no bombardeamento iônico do alvo, resultando em altas taxas de sputtering e, conseqüentemente, altas taxas de deposição no substrato. Um esquema representativo pode ser visto na Figura 7.

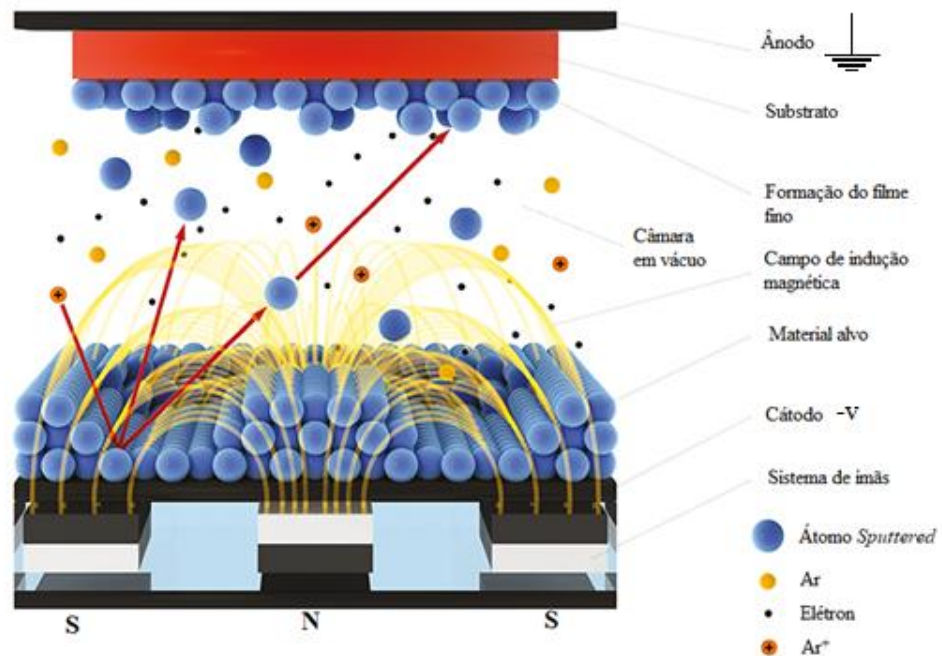


Figura 7. Representação esquemática do Processo de Magnetron Sputtering. Adaptado de (“Película fina deposição - tecnologia - Haohai Metal materiais co., Ltd (Haohai titânio)”, [s.d.]).

A técnica de DC-Sputtering é largamente utilizada por possibilitar a utilização de uma grande variedade de materiais e um bom controle de deposição. No entanto,

por necessitar de bombardeamento iônico no alvo, só é possível usar alvos de materiais condutores, pois os isolantes acumulariam carga e tornariam a existência do plasma impossível.

### 3.2.3. Magnetron Sputtering RF

De forma semelhante ao DCMS, esta técnica também utiliza praticamente os mesmos mecanismos para formar um filme fino, como mostrado na seção acima e na Figura 7. Entretanto, agora o processo é dito “*Magnetron Sputtering*” pulsado ou “*RF-Sputtering*”. Neste caso, ao invés de uma fonte DC é utilizado uma fonte de rádio frequência para formar um plasma.

O processo de pulverização por RFMS permitiu a produção de filmes altamente isolantes, particularmente óxidos como a alumina. Os revestimentos de óxido podem ser produzidos pela pulverização reativa por RFMS de um alvo metálico em uma atmosfera controlada de oxigênio. Assim como, em uma atmosfera de nitrogênio formam-se nitretos. A radiofrequência gerada pode variar de poucos KHz até alguns MHz.(KELLY; ARNELL, 2000).

### 3.3. Nitreto de Nióbio

Nitretos são compostos formados pelo Nitrogênio em conjunto com elementos de menor ou igual eletronegatividade, ou seja, que estejam à sua esquerda na tabela periódica.

Nitretos refratários são materiais com inúmeras aplicações na indústria, em especial a indústria metal mecânica, além de serem de grande interesse da comunidade científica. Muitas dessas aplicações são recentes embora alguns desses nitretos sejam conhecidos a mais de 100 anos.

Sendo assim, dependendo do elemento ligante os nitretos formados podem ser classificados em 05 categorias (Figura 8), dependendo da sua estrutura eletrônica e do tipo de ligação em: Intersticiais, covalentes, intermediários, tipo sal e voláteis.

Quando se combina o nitrogênio com metais, de tal forma que a diferença de eletronegatividade e raio atômico são grandes, o nitrogênio tende a acomodar-se nos interstícios da rede cristalina do metal. As ligações eletrônicas geralmente são metálicas, porém algumas ligações covalentes e iônicas podem se formar, dando a

esse tipo de nitreto características como alta condutividade elétrica e térmica, como os metais e alto ponto de fusão e inércia química, como as cerâmicas.(PIERSON, 1996).

No entanto, quando esta diferença é pequena o nitreto formado é essencialmente covalente, nesta incluem-se os do Grupo B (B, Al, Ga, In e Tl), e são compostos não metálicos. Os metais de transição, Grupo C, formam os nitretos intermediários que se decompõem rapidamente e são quimicamente instáveis (Co, Mn, Fe, Ni, Te e Re). Finalmente os nitretos formados a partir dos metais alcalinos têm características puramente iônicas. (PIERSON, 1996).

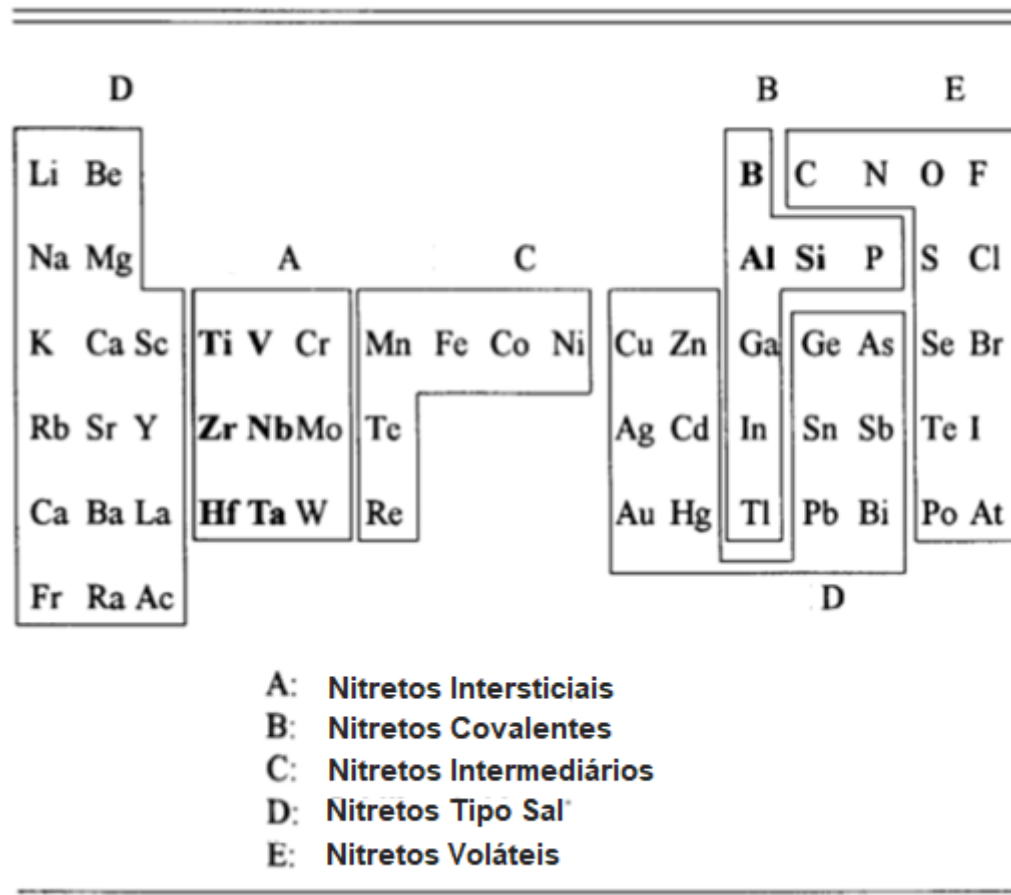


Figura 8. Classificação dos elementos formadores de Nitretos: Grupo A – Nitretos intersticiais, Grupo B – Nitretos covalentes, Grupo C – Nitretos intermediários, Grupo D – Nitretos tipo sal e Grupo E – Nitretos voláteis. Os elementos destacados (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta e W) formam nitretos intersticiais. (ANDREW, 1996).

Nitretos refratários, este termo define materiais com o ponto de fusão acima de 1800°C e com alto grau de estabilidade química, além disso são conhecidos por

possuírem resistência ao desgaste e alta dureza. Estes nitretos somente podem ser intersticiais e covalentes, encontrados no Grupo A e Grupo B mostrados em negrito na Figura 8, respectivamente.

Segundo a literatura (PIERSON, 1996) as propriedades físicas e químicas dos nitretos estão diretamente relacionadas com a diferença de eletronegatividade entre os elementos formadores, diferença de raio atômico e natureza da ligação química entre os átomos.

Como sabe-se, o nitrogênio é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica com exceção do oxigênio e flúor. E como no caso dos carbonetos, a diferença de eletronegatividade desempenha um papel importante na estrutura e na ligação química do nitreto refratário. Em específico, o NbN tem uma eletronegatividade de 1.4, que é significativamente menor comparada com o N.

No caso dos nitretos intersticiais, a razão do raio do nitrogênio e o metal de base deve ser menor que 0,59 como mostra a Tabela 3.1. O nitrogênio apresenta um raio atômico de 0,074 nm contra 0,1456 nm do Nb.

Tabela 3.1 Razão nitrogênio/metal dos nitretos intersticiais (limite intersticial 0,59).(PIERSON, 1996).

<b>Grupo IV</b>	<b>Grupo V</b>	<b>Grupo VI</b>
TiN – 0,504	VN – 0,553	CrN – 0,584
ZrN – 0,463	NbN – 0,508	MoN – 0,534
HfN – 0,467	TaN – 0,508	WN – 0,531

A estrutura de um nitreto de metal de transição é geralmente diferente do metal hospedeiro. O nióbio puro tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) como mostra a Tabela 3.2. A maioria dos metais de transição possui uma estrutura CCC que não pode acomodar geometricamente os átomos de nitrogênio em seus interstícios e, para formar um nitreto, o metal geralmente muda para uma estrutura compactada (CFC ou HCP) onde os locais octaédricos são grandes o suficiente.(PIERSON, 1996)



Tabela 3.2 Estrutura cristalina e o parâmetro de rede dos metais do grupo V. Adaptado de (PIERSON, 1996)

<b>Metais do Grupo V</b>		
<b>Metal</b>	<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Parâmetro De Rede</b>
Vanádio (VN)	CCC	a – 0.3024
Nióbio (Nb)	CCC	a – 0.3300
Tântalo (Ta)	CCC	a – 0.3306

O nitreto de nióbio é conhecido por apresentar várias fases estáveis e metaestáveis. Em contraste com os nitretos metálicos do grupo IV, onde a fase cúbica é homogênea em uma ampla faixa de conteúdo de nitrogênio, o sistema NbN cristaliza em várias fases (BENKAHOUL et al., 2004). Levinskiy (YU.V. LEVINSKY, [s.d.]) relatou diagramas de duas fases. O primeiro diagrama isobárico menciona as fases sólidas  $\beta$  – Nb<sub>2</sub>N,  $\delta$  – NbN,  $\gamma$  – Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>,  $\epsilon$  – NbN. O segundo diagrama isobárico estabelecido em 102 Pa é muito mais simples e contém  $\beta$  – Nb<sub>2</sub>N e  $\gamma$  – Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Recentemente, Lengauer et al. (LENGAUER et al., 2000) relatou a presença de fases sólidas  $\beta$  – Nb<sub>2</sub>N,  $\delta$  – NbN,  $\gamma$  – Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>,  $\eta$  – NbN no diagrama de fases NbN.

A fase  $\beta$  – Nb<sub>2</sub>N apresenta estrutura hexagonal simples e é obtida com atmosferas de deposição pobres em nitrogênio. Sua coloração é acinzentada metálica assim como o nióbio puro. A fase  $\gamma$  – Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, com estrutura do tipo tetragonal de corpo centrado também é obtida por baixas pressões de nitrogênio e apresenta coloração acinzentada. A fase  $\delta$  – NbN possui estrutura CFC, como mostra a Figura 9, com átomos de nióbio no centro de cada face do cubo. A fase  $\epsilon$  – NbN, apresenta estrutura hexagonal compacta e com alguma frequência coexiste com a fase  $\delta$  – NbN. Há referências de uma fase  $\eta$  – NbN tal como apresentada, em 2000, em um diagrama isobárico, (LENGAUER et al., 2000). Essa fase parece surgir para altas pressões parciais de nitrogênio com estrutura hexagonal compacta. E ainda foi relatado (SOUZA, 2013) a fase  $\delta'$  – NbN se forma com estrutura hexagonal simples, tal como mostrado na Figura 10, com átomos de nitrogênio no interior do hexágono. Esta fase é considerada uma fase de transição entre as fases  $\delta$  – NbN e  $\eta$  – NbN.

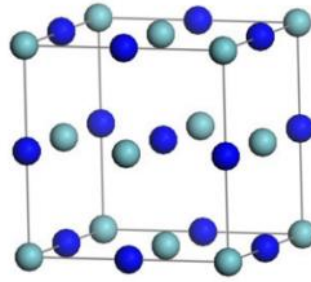


Figura 9. Estrutura cristalina da fase  $\delta$  – NbN. (SOUZA, 2013).

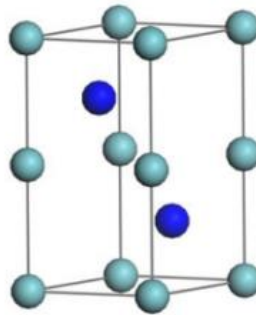


Figura 10. Estrutura cristalina da fase  $\delta'$  – NbN.(SOUZA, 2013).

Existem ainda outras fases metaestáveis (e.g. um estado metaestável corresponde a qualquer estado do sistema que difere do equilíbrio mais estável), encontradas mais raramente observada, na Tabela 3.3, onde as fases estão relacionadas com a quantidade de nitrogênio em % (peso).

Tabela 3.2. Fases do NbN.

Fases	Símbolo de Pearson	Composição em % (peso) de Nitrogênio
Nb <sub>3</sub> N	tP58	5
Nb <sub>10</sub> N <sub>9</sub>	hP2	12
NbN	hP4	13,1
Nb <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	hP22	15,3
Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	tI18	15,9

Vários diagramas de fases foram propostos ao longo dos anos. Neles são delimitadas as regiões de surgimento de cada uma destas fases apresentadas acima, em função da temperatura e quantidade parcial de nitrogênio.

Brauer e Esselborn apresentaram um diagrama com fases ricas em nitrogênio para temperaturas que variavam entre 1280° e 1400°C. Neste diagrama estavam presentes as fases  $\gamma$  – Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> e  $\delta$  – NbN. Posteriormente a fase  $\delta'$  – NbN foi introduzida entre 1100° e 1280°C. Entretanto, a versão aceita atualmente é o diagrama de fases proposto por Yu. V. Levinskiy (YU.V. LEVINSKY, [s.d.]). Na Figura 11 pode-se observar o diagrama.

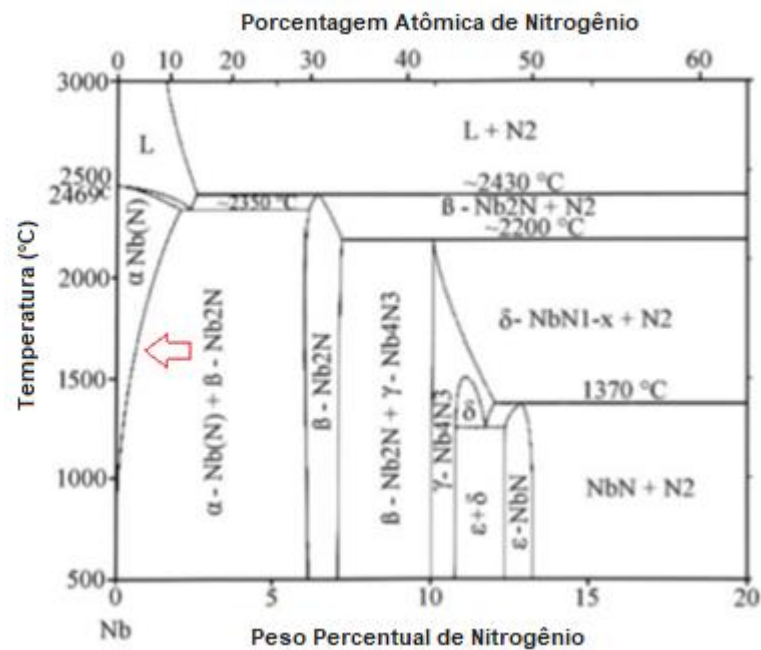


Figura 11. Diagrama de fases do NbN.(SOUZA, 2013).

Na delimitação da linha *solvus* (local onde está apontada a seta vermelha), indica uma fase  $\alpha$  – Nb(N), na qual o nióbio encontra-se com a estrutura do metal puro cúbica de corpo centrado.

Se o diagrama de fases do NbN já não é simples na forma bulk, é natural que a obtenção das fases do material na forma de filme fino, não seja trivial. Quantas e quais fases irão surgir pode depender do método de deposição, parâmetros de deposição e espessura da película. Além disso, é comum o surgimento de duas ou mais fases.

### 3.4. Dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs)

O termo Dicalcogenetos de Metal de Transição utilizado neste trabalho define, uma grande variedade de materiais que tem a fórmula genérica  $MX_2$ , como o dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ). O M equivale aos metais de transição que se encontram do grupo 3 ao 12 da tabela periódica. Alguns deles são: (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt). E o termo X significa o elemento calcogênio (S, Se, Te).

O dissulfeto de molibdênio é conhecido há séculos como lubrificante sólido. Por muito tempo houve uma confusão com o grafite, pois a aparência e o comportamento físico são similares. O uso deste material apareceu em pesquisa de tecnologia em 1927 com uma patente que sugeriu a mistura de talco, mica, grafite e outros material. Em 1934 uma patente incorpora a síntese do  $MoS_2$  para utilização como lubrificante em óleos e graxas e um pouco mais adiante em 1939, outra patente discute o emprego do  $MoS_2$  combinado com outros materiais para ser utilizado como filmes lubrificantes.(WINER, 1967)

Segundo à literatura o  $MoS_2$  é um material intrínseco, e alguns mecanismos principais podem explicar suas características de baixa fricção e de lubrificação sólida. Uma delas é a estrutura lamelar e a outra é devido a fraca força de ligação entre as camadas.

Dickinson e Pauling em 1923 enquanto investigavam à estrutura do  $MoS_2$  perceberam que, o material era composto por lâminas que consistiam em duas camadas de átomos de enxofre separadas por uma camada de átomos de molibdênio. E a distância entre os átomos de uma camada de S e os da próxima era bem maior do que a própria espessura da camada, e mostrou que pelo conceito de empacotamento de átomos, o tamanho do raio atômico influencia na facilidade de clivagem do material.

No  $MoS_2$ , cada camada é composta por  $Mo^{(+4)}$  e  $S^{(-2)}$  com o arranjo estrutural do tipo *sanduíche*, na forma S–Mo–S, em que os átomos são ligados covalentemente, enquanto que a interação das camadas são ligadas por forças fracas de Van der Walls. Sendo assim, torna-se fácil o escorregamento ou o cisalhamento das camadas. Geralmente cada camada tem uma espessura de aproximadamente 0,65 nm. A Figura 12 representa duas camadas de  $MoS_2$ . (LI; ZHU, 2015)

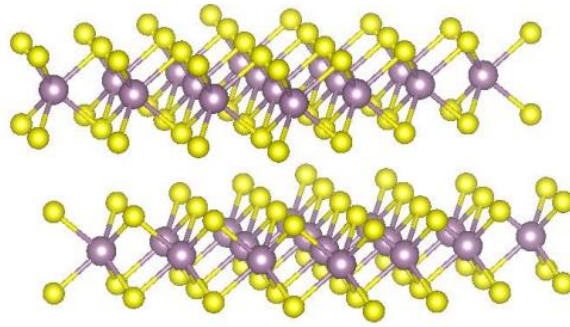


Figura 12. Representação gráfica de duas lamelas do MoS<sub>2</sub>. Os átomos de Mo são as esferas roxas e as esferas amarelas representam os átomos de S. (PARUPALLI et al., 2017).

Existem Três polítipos definitivamente identificados, são eles: Estrutura hexagonal (2H) originalmente encontrada na natureza, a Romboédrica (3R) que tem sido obtida através de síntese do material e a tetragonal (1T) que se consegue por meio de esfoliação ou síntese. Os números adjuntos as letras H, R e T indicam a quantidade de camadas na célula unitária. (WINER, 1967)

O MoS<sub>2</sub> apresenta as três fases, sendo que o metal de transição está coordenado com seis átomos do calcogênio, formando um octaedro na fase 1T ou um poliedro trigonal prismático nas fases 2H e 3R (Figura 13). A fase 2H é mais estável que a 3R. A fase 1T ao ser aquecida torna-se 2H. As fases 2H e 3R apresentam propriedade semicondutores, já a fase 1T apresenta propriedades metálicas e hidrofobicidade, com um ângulo de contato < 30°. Trabalhos descritos na literatura mostram que as propriedades de uma única camada de MoS<sub>2</sub> são diferentes das propriedades observadas em estruturas bulk.(PARUPALLI et al., 2017).

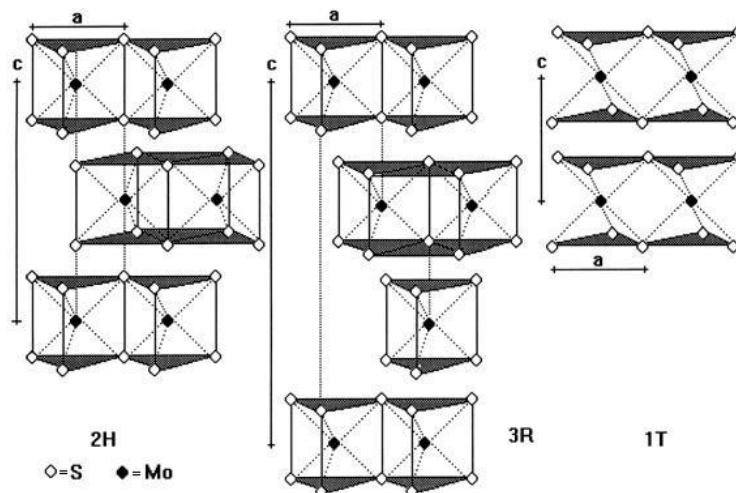


Figura 13. Estruturas do MoS<sub>2</sub>.("Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces – GFQSI", [s.d.]

### 3.5. Filmes Finos do Tipo Multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub>

Como já descrito, revestimentos de filmes finos monolíticos podem não ser mais o suficiente para suportar condições de trabalho cada vez mais severas, solicitadas pelos setores industriais, devido ao crescimento acelerado da tecnologia.

A combinação de cerâmica/metal, nesse caso, NbN/MoS<sub>2</sub> pode ser promissora devido às características físicas, químicas e mecânicas já apontadas neste trabalho. Portanto, boas propriedades específicas do nitreto de nióbio e dissulfeto de molibdênio foram relatadas na seção 3.3 e 3.4, conforme a literatura existente de cada material monolítico. Apesar de não ter muitos trabalhos publicados com esses dois materiais, um artigo postado recentemente (ZHANG; LIU; LI, 2019), analisa a junção do NbN/MoS<sub>2</sub> depositados por “*Magnetron Sputtering*”, na forma de filme fino tipo multicamada.

No artigo mencionado às camadas de NbN foram depositadas mantendo uma constância, com um tempo de deposição de 15 segundos, equivalente a 5 nm de espessura. No caso do MoS<sub>2</sub> o tempo de deposição variou em 4, 6, 8, 10 e 12 segundos, na qual às espessuras foram de 4, 6, 8, 10 e 12 nm. Para cada material foi depositado cerca de 200 camadas deixando à espessura final com cerca de 1.2 µm.

O melhor resultado exibido foi de 30.4 GPa de dureza e 431 GPa de módulo de elasticidade do filme multicamada, considerando à espessura de 0.8 nm de cada camada de MoS<sub>2</sub> (Figura 14), contra 22.8 GPa e 354 GPa de dureza e módulo de elasticidade do NbN monolítico, respectivamente. E para o MoS<sub>2</sub> monolítico 5.3 GPa de dureza e 75 GPa de módulo de elasticidade. O resultado indicado do revestimento de NbN/MoS<sub>2</sub> foi encontrado com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e orientação preferencial de crescimento (111) para o NbN. Este fenômeno no qual a dureza final da multicamada é muito superior a dos seus componentes, fugindo assim da lei das misturas, é denominado de “super redes de dureza”.(BLANDO, 2005).

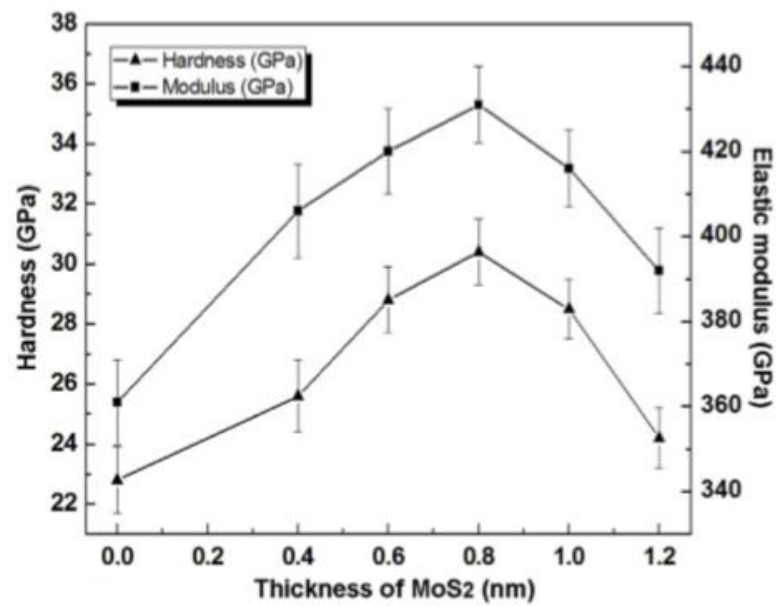


Figura 14. Gráfico de dureza e módulo de elasticidade dos filmes finos tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub>.(ZHANG; LIU; LI, 2019).

A dureza varia de acordo com a orientação cristalográfica. De acordo com a literatura (PIERSON, 1996) o nitreto de nióbio e o nitreto de titânio evidenciam a maior dureza na orientação {111}, para filmes com crescimento epitaxial com super redes de dureza pode ultrapassar 50 GPa de dureza.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para fim de organização, este tópico foi dividido em quatro seções, a primeira descrevendo os metais alvo e preparação das amostras; a segunda parte trata-se da técnica de deposição utilizada e os parâmetros de deposição; a terceira exhibe a maneira que foi distribuída as camadas dos filmes finos tipo multicamada e por fim, a quarta parte detalha os procedimentos de caracterização dos materiais e as especificações dos equipamentos utilizados.

### 4.1. Materiais e Métodos

O presente trabalho fez uso de dois materiais: o nitreto de nióbio e o dissulfeto de molibdênio. O alvo de NbN e MoS<sub>2</sub> são de natureza comercial e foram adquiridos da empresa Kurt J. Lesker USA. Maiores detalhes dos alvos podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Características dos alvos.

Alvos	Espessura (pol)	Diâmetro (pol)	Pureza (%)
NbN	0,250	3	99,5
MoS <sub>2</sub>	0,250	3	99,9

Os filmes finos foram depositados sobre substratos de silício (100), vidro e aço inoxidável 316 L.

Si (100), foi fornecido pela empresa Temic Semiconductor afiliada a OKMetic, sendo do tipo P, com um diâmetro de 100 mm e uma face polida. As amostras foram preparadas por meio da clivagem desse material, em quadrados de aproximadamente 10 mm de lado.

As lâminas de vidro tipicamente utilizada em microscopia ótica (tipo soda – cal) da marca Knittel Glaser medindo aproximadamente 76 mm x 26 mm, foram cortadas em formato de retângulos com cerca de 10 mm x 26 mm.

As amostras de aço inoxidável 316 L foram adquiridas da empresa Super Inox Uberaba Ltda, e produzidas a partir de uma chapa com 1 mm de espessura, cortadas



em guilhotina na forma de quadrados com largura 10 mm e tolerância de  $\pm 0,5$  mm. Apenas um lado da amostra foi polido por máquina.

Todos os substratos sofreram processos de limpeza realizados a fim de retirar possíveis substâncias gordurosas proveniente do manuseio dos materiais, com exceção da solução nitrocromica que teve o objetivo de retirar camadas de óxidos e favorecer a adesão dos filmes ao substrato, a descrição dos produtos e reagente utilizados estão listados abaixo.

- Esponja – Dupla face
- Detergente – Neutro
- Água deionizada – Ultrapura sem ajuste de pH
- Acetona – PA (Merk)
- Álcool Isopropílico – PA (Nuclear)
- Solução Nitrocromica – Dicromato de Potássio, 200 g ( $K_2Cr_2O_7$ ) diluído em 1 litro de ácido nítrico ( $HNO_3$ ). (MerK)

As etapas de limpeza dos substratos de Si e vidro, seguiu a seguinte ordem:

- I. Lavagem com esponja e sabão neutro;
- II. Três lavagens com água deionizada durante 10 minutos no ultrassom;
- III. Colocar em solução nitrocromica e levar ao ultrassom durante 10 minutos;
- IV. Três lavagens em água deionizada no ultrassom durante 10 minutos;
- V. Duas lavagens em álcool isopropílico no ultrassom durante 10 minutos;
- VI. Lavagem em acetona PA no ultrassom durante 10 minutos.

Procedimento de limpeza do aço Inoxidável 316L:

- I. Duas lavagens em álcool isopropílico durante 15 minutos no ultrassom;
- II. Duas lavagens em acetona PA durante 15 minutos no ultrassom.

O ultrassom utilizado pertence a marca UNIQUE, modelo ultraclean 1600 com uma frequência de 40 KHz.

Após o processo de limpeza os substratos ficaram envolvidos em guardanapos de um dia para o outro dentro de uma sala limpa ISO P4, com controle de partículas de menos de  $10000 \text{ .m}^{-3}$ , para volatilizar a acetona.

Os alvos foram fixados na câmara de deposição, em duas posições estratégicas (intercalados) dos “*Magnetrons*”, para que seja possível depositar os filmes tipo multicamada em dois conjuntos de substratos por vez. O gás utilizado para ionização foi o Argônio (Ar) 6.0.

Para certificar-se que os filmes finos monolíticos e do tipo multicamada foram formados sobre o substrato e observar a seção transversal caracterizando assim formação e espessura, as amostras passaram por um processo de preparação para microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada etapa deste procedimento pode ser vista a seguir:

Após a deposição dos filmes sobre o substrato de silício (100) foi realizada a clivagem do mesmo em duas partes.

Isso possibilitou unir as duas partes clivadas, face-filme com face-filme, por um adesivo epóxi da marca Araldite. Uma pequena pressão foi aplicada no momento da colagem para garantir a uniformidade da cola sobre toda a superfície (a secagem completa demorou 24 h).

Em seguida, a amostra foi fixada com cola prata perpendicularmente sobre a superfície de um wafer de sílico, mantendo assim contato elétrico entre as partes, como mostra a Fig. 15 parte 1 e 2.

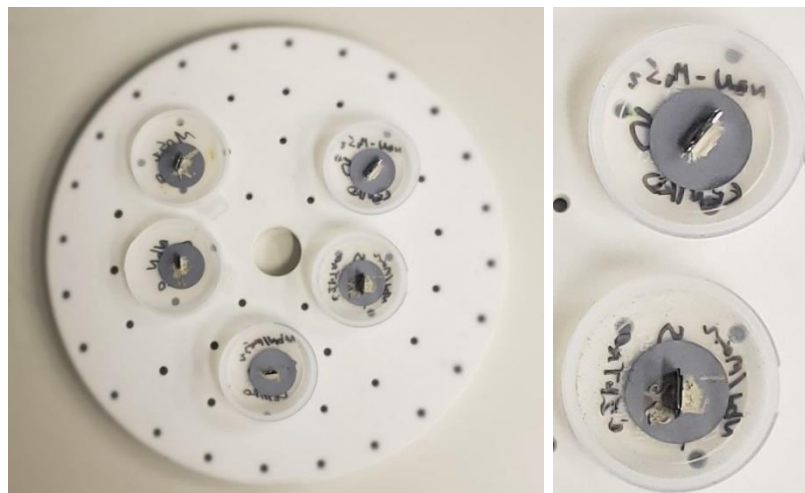


Figura 15. Parte 1 tem-se as amostras coladas perpendicularmente no wafer de Si com cola prata e parte 2 em zoom.

Após a aplicação da cola prata, as amostras ficaram em processo de secagem em uma sala limpa com controle de partículas ( $10000.m^{-3}$ ) cerca de 24 horas. Na sequência as amostra foram embutidas com resina de poliéster. A Figura 16 mostra detalhes.

A resina de poliéster foi aplicada e ficou em processo de secagem por 48 horas. Com a resina completamente curada, iniciou-se uma etapa de lixamento, primeiramente, com uma lixa d'água com granulação 100#, lixou-se até que a superfície da amostra pudesse ser vista.



Figura 16. Amostras embutidas em resida de poliéster.

Uma lavagem 3 minutos no ultrassom com álcool isopropílico era feita a cada mudança de lixa com a amostra suspensa e a superfície virada para o fundo do becker, pois dessa forma qualquer detrito que tivesse ficado sobre a superfície da amostra decantaria no fundo do becker, caso contrário as partículas deixadas pelo lixamento anterior poderiam ocasionar arranhões ou arrancamento do filme. A direção de lixamento também era modificada em  $45^\circ$  a cada troca de lixa. Um microscópio ótico foi utilizado para observar a superfície das amostras para certificar que as linhas de lixamento estavam todas na mesma direção (Fig. 17), podendo então passar para próxima granulação de lixa.

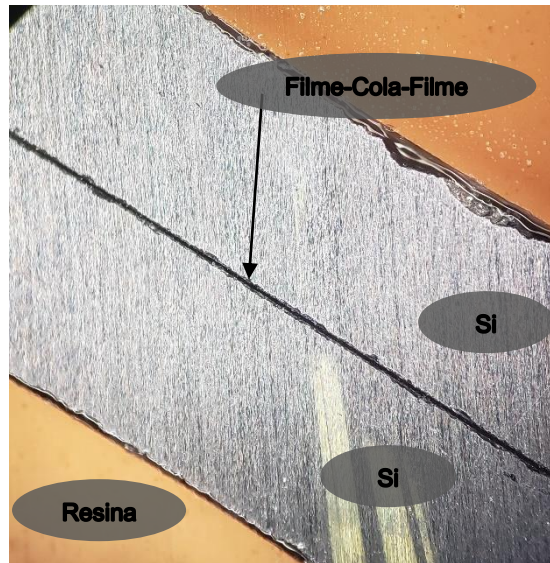


Figura 17. Amostra com lixamento 400# finalizado e com magnificação de 200x.

Para a sequência de lixamento até 400#, utilizou-se água como lubrificante. Tais como, 220# 320# e 400#.

A partir da lixa 600# o lubrificante que antes era água passou a ser uma solução de álcool isopropílico+propilenoglicol com proporção 1:1. Logo em sequência, as lixas 1200# 2500# e 4000#.

A partir desse momento o polimento passou a ser feito com paste de diamante, inicialmente com 6  $\mu\text{m}$  e depois 1  $\mu\text{m}$ , ainda utilizando como lubrificante a solução de álcool isopropílico+propilenoglicol. O pano utilizado foi o modelo DP-Plus da Struers.

Esta etapa dispensou o uso da solução lubrificante de Álcool Isopropílico+Propilenoglicol, já que foi utilizada uma solução de diamante DiaPro DP-*nap* da Struers de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ .

Para finalizar o processo de preparação um último polimento foi realizado com uma solução coloidal de sílica em suspensão OP-U da Struers.

#### 4.2. Equipamento de Deposição

Para a deposição dos filmes finos, foi utilizado a técnica de *magnetron sputtering* com o auxílio de um equipamento pertencente ao Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN). Este equipamento é composto por uma câmara de vácuo cilíndrica com aproximadamente 9,4 litros feita em alumínio, com capacidade para utilizar até seis alvos simultaneamente. O porta amostra tem formato de um hexágono

giratório, permitindo alinhar as faces onde estão fixadas às amostras, coincidentemente com o alvo. O vácuo é realizado em primeiro momento por meio de uma bomba de vácuo mecânica da Edwards com capacidade de 11,1 l/s até chegar em cerca de  $10^0$  Pa de pressão, a partir daí uma bomba de vácuo turbo molecular com velocidade de bombeamento de 150 l/s é acionada e leva a pressão até  $10^{-4}$  Pa. Um medidor composto do tipo Penning-Pirani é responsável por informar à leitura da pressão de base e da pressão de trabalho no interior da câmara de deposição. Os alvos e os “*Magnetrons*” são refrigerados com água gelada por meio de canais localizados na parte traseira dos “*Magnetrons*”. O controle do fluxo de entrada de  $Ar^+$  na câmara é feito por uma válvula agulha manual de precisão. A Figura 18 e 19 mostram detalhes do equipamento.

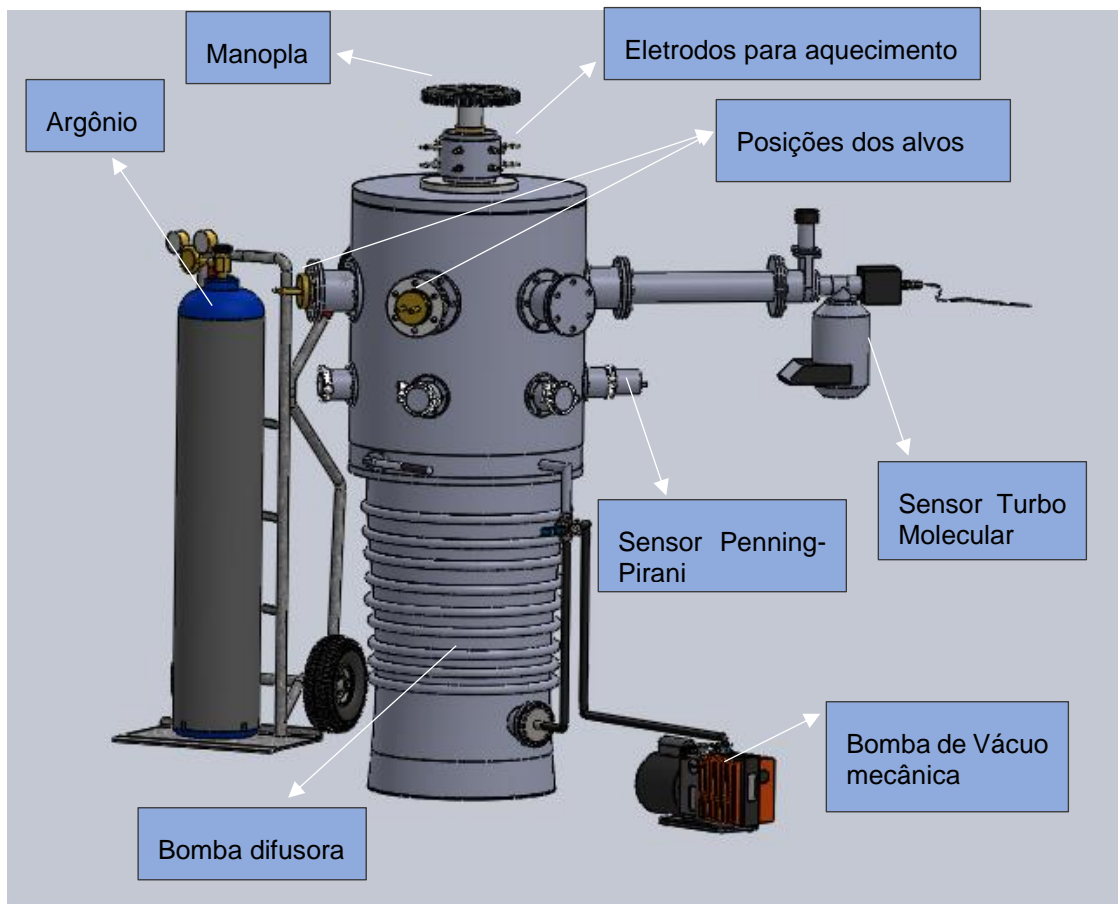


Figura 18. Desenho em Solidworks do sistema de deposição magnetron sputtering.

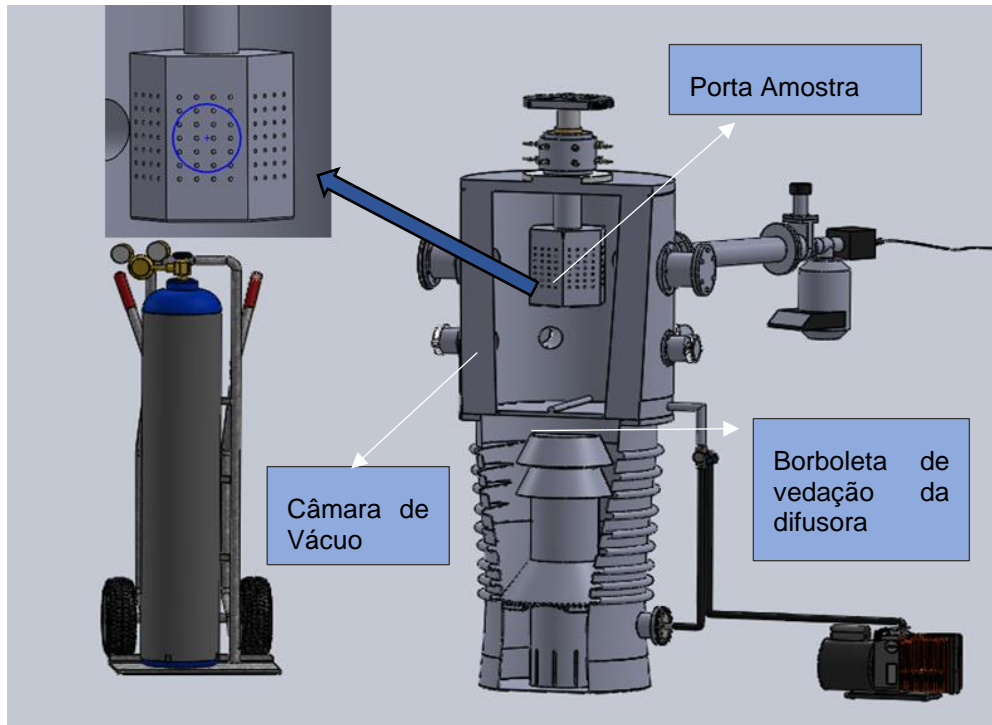


Figura 19. Desenho em corte do sistema de deposição magnetron sputtering, exibindo detalhes internos. O círculo azul delimita a região do plasma.

Para a produção dos filmes finos foram utilizadas duas fontes de tensão, uma fonte DC da *Advanced Energy* modelo MDX 500 e uma fonte RF da *Dressler Power Generator* de 2kW de potência. O monitoramento da potência e da corrente é feito no display da própria fonte.

#### 4.3. Parâmetros de Deposição e Arranjo dos filmes tipo multicamada

Antes de iniciar cada deposição, foi sempre feito um “*pré-Sputtering*” para estabilização dos parâmetros. A pressão de base foi de  $4 \times 10^{-4}$  Pa e a pressão de trabalho mantida em cerca de  $1,2 \times 10^0$  Pa. Para o revestimento de NbN a fonte RF foi configurada com uma potência de 150 W, já para o filme de MoS<sub>2</sub> uma fonte DC foi utilizada regulada com uma potência de 80 W.

A escolha das potências inicialmente foi empírica, pois era necessário calcular a taxa de deposição, ou seja, o tempo previsto para atingir a espessura desejada em cada camada dos filmes finos. Dessa forma, filmes monolíticos foram depositados e analisados por meio da técnica de microscopia (MEV), com objetivo de obter a taxa

de deposição correta na qual foram depositados os revestimentos com os parâmetros escolhidos.

Os filmes finos tipo multicamada foram depositados sobre Si, vidro e aço inoxidável 316L. As espessuras de cada camada foram variadas, com base em resultados obtidos anteriormente em revestimentos clássicos do tipo multicamada relatados na referência, (STUEBER et al., 2009).

A disposição das camadas foi separada conforme mostra a Tabela 4.2, e foram depositadas 5 bicamadas, tendo um total de 10 camadas para cada revestimentos. Os valores apresentados abaixo estão separados como valores estimados e os valores reais encontrados pelo MEV.

Tabela 4.2. Disposição das camadas com os valores estimados e valores reais obtidos no MEV .

Nomenclatura Multicamada	Espessura estimada do filme de NbN	Espessura real do filme de NbN	Espessura estimada do filme de MoS <sub>2</sub>	Espessura real do filme de MoS <sub>2</sub>	Periodicidade real. (Λ)
Mu1	100 nm	81,8 nm	300 nm	326,6 nm	408,4 nm
Mu2	150 nm	122,5 nm	200 nm	227,6 nm	350,1 nm
Mu3	200 nm	174,8 nm	100 nm	93,98 nm	268,8 nm

É importante frisar que para o revestimento multicamada, o filme de NbN foi sempre o filme de contato com o substrato, finalizando com a camada superficial de MoS<sub>2</sub>, devido a sua atuação como um lubrificante sólido.

#### 4.4. Procedimentos de Caracterização

Nesta etapa, a escolha dos substratos está relacionada com as técnicas de caracterização dos filmes e com o objetivo do trabalho. O substrato de Si (100), serviu para análise de DRX e da mesma forma para análise de MEV. O substrato de aço inoxidável AISI 316L foi utilizado para Corrosão, IHT (*Instrument Hardness Test*) e ensaio de desgaste. As deposições feitas em vidro foram somente para calibração de espessura.

#### 4.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A microestrutura dos filmes monolíticos e do tipo multicamada foram caracterizadas por difração de raios X em incidência  $\Theta - 2\Theta$  no equipamento Shimadzu, modelo D-7000 do Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN), utilizando radiação Cu K $\alpha$  com  $\lambda = 0,15406$  nm. As medições de DRX foram realizadas por um modo de varredura Bragg-Brentano  $\Theta - 2\Theta$  com os parâmetros operacionais de (U= 40 kV e I = 30 mA). A faixa dos ângulos de difração ( $2\Theta$ ) foi varrida em ângulo raso.

#### 4.4.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A composição qualitativa dos filmes foram caracterizadas por espectrometria de energia dispersiva (EDS), equipamento Inspect – F50 da FEI pertencente ao LabCEMM (Laboratório Central de Microscopia e Microanálise).

#### 4.4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no Centro Interdisciplinar de Nanociência e Micro-Nanotecnologia (NANOPUC) em um espectrômetro modelo Witec Alpha 300R. Equipamento com capacidade espectral de comprimento de onda de; (633 nm, 532 nm e 458 nm), porém, o  $\lambda$  utilizado neste trabalho foi de 633 nm.

#### 4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento de microscopia eletrônica, modelo Inspect – F50 da FEI, localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise, foi utilizado para analisar o cross-section dos filmes monolíticos e tipo multicamada. As imagens foram formadas no modo SE – elétrons secundários, onde o contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra. Para os substratos de aço inoxidável 316L, as análises de MEV-FEG foram feitas em dois momentos distintos: após a deposição dos revestimentos e após a corrosão. Desta forma foi possível observar a dinâmica de corrosão para cada amostra.



#### 4.4.5. Análise de Desgaste por Fretting

O coeficiente de fricção e a taxa de desgaste foram determinadas por meio de um ensaio de desgaste por *fretting*, em temperatura e umidade ambiente e sem lubrificação. A força normal teve carga de 5 N, frequência de 10 Hz, *stroke* fixo de 1 mm e duração de 75 minutos para cada ensaio, seguindo a norma ASTM D 6079-99. O ensaio foi realizado no laboratório de materiais da PUCRS, em um equipamento DUCOM modelo HFRR 4.2 (High Frequency Reciprocating Rig) como mostra a Fig. 20 parte 1. Para fixação das amostras foi usado um porta amostra de alumínio como mostra a Figura 20 parte 2.

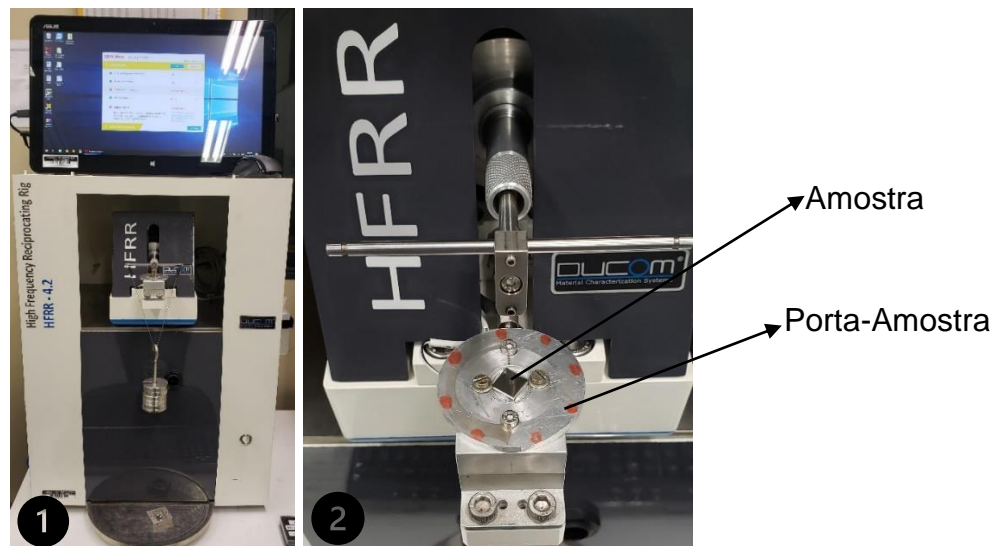


Figura 20. A parte 1 mostra HFRR – equipamento para ensaio de fricção por fretting e a parte 2 o porta-amostra feito em alumínio.

O coeficiente de fricção é dado diretamente pelo software, no entanto, o volume removido, a taxa de desgaste e o coeficiente de desgaste foram calculados por meio das equações abaixo.

Onde  $v$  é a velocidade linear em m/s,  $f$  é a frequência em Hz ou ciclos/s,  $Stk$  é o *stroke* em mm,  $DIST$  é a distância percorrida em m,  $t$  é o tempo em minutos,  $V$  é o volume removido em  $mm^3$ ,  $w$  é a largura da calota em mm,  $C$  é o comprimento da calota em mm,  $D$  é o diâmetro da esfera em mm,  $r$  é o raio da esfera em mm,  $K$  é o coeficiente de desgaste unidade adimensional,  $HB$  é a dureza Brinell,  $L$  é a carga em N e  $W$  é a taxa de desgaste dada em  $mm^3/mm$ .

A dimensão da dureza Brinell é em MPa, porém no ensaio de dureza IHT (Knoop) realizado nos revestimentos depositados tem-se o resultado em GPa, no entanto, é necessário converter GPa para N/mm<sup>2</sup> pois assim se torna possível anular as unidades de medidas na Equação 5 tendo um resultado adimensional para o coeficiente de desgaste.

### Frequência para Velocidade Linear:

$$v = f \cdot (2 \cdot Stk) \left(\frac{m}{s}\right) \quad (1)$$

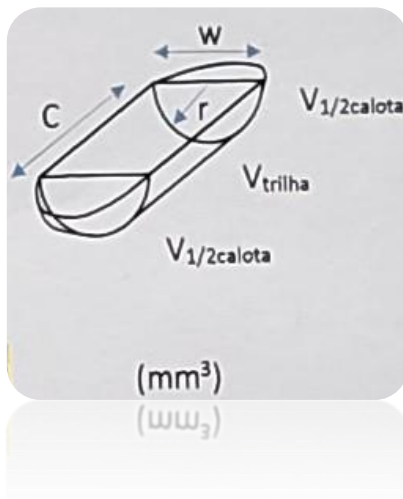
### Distância Total:

$$DIST_{total} = \frac{f \cdot (2 \cdot Stk) \cdot (t_{total} \cdot 60)}{1000} (m) \quad (2)$$

### Distância Instantânea:

$$DIST_i = \frac{t_i \cdot DIST_{total}}{t_{total}} (m) \quad (3)$$

### Volume Removido:



Volume da calota + Volume da trilha

$$V = \frac{\pi D^4}{64 \cdot r} + \left\{ \left[ r^2 \cdot \text{sen}^{-1} \left( \frac{w}{2 \cdot r} \right) \right] - \left[ \frac{w}{4} \cdot \sqrt{4r^2 - w^2} \right] \right\} \cdot C \text{ mm}^3$$

(4)

### Coeficiente de Desgaste:

$$K = \frac{V}{DIST} \cdot \frac{HB}{L} \quad (5)$$

**Taxa de Desgaste:**

$$W = \frac{V}{DIST} \text{ mm}^3/\text{mm} \quad (6)$$

Tem sido reportado que a dureza é apontada como um primeiro parâmetro que afeta o coeficiente de fricção e de desgaste do material. Vários pesquisadores acham que materiais com baixa dureza tem melhor resistência ao desgaste, e ainda de acordo com o método de Archard para desgaste abrasivo, o volume perdido por distância percorrida é linearmente proporcional a carga normal aplicada e inversamente proporcional a dureza, porém existem casos que não se aplica. Além disso, uma relação entre a razão da dureza (H) e o módulo de Young (E) tem sido um importante indicador da resistência ao desgaste que foi proposto como um dos parâmetros chave para controle do desgaste (NI et al., 2004). Por conta disso, a relação  $H/E^2$  também foi feita a fim de comparar com os resultados obtidos nas Equações (4-6).

Outra condição relevante é a rugosidade ( $R_a$ ) superficial das amostras. Tais medidas foram realizadas antes do ensaio de desgaste, por um rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-201 do laboratório de ciências e saúde da PUCRS. Como mostra a Fig. 21. O teste foi repetido 4 vezes para cada amostra, em locais diferentes da superfície.



Figura 21. Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-201.

#### 4.4.6. Ensaio de IHT

As propriedades mecânicas dos revestimentos foram medidas usando um nanodurômetro Fischerscope HV100 do Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN). Nas avaliações dos testes instrumentados de dureza foram feitos 6 pontos (6 pontos com distância simétrica entre eles), aplicando-se 10 mN de carga máxima. Cada ciclo carga – descarga foi configurado com um intervalo de tempo de 80 s no total (40 s para carga e 40 s para a descarga) garantindo um contato adequado entre indentador e amostra. As indentações máximas permitidas nas amostras não excederam 20 % do valor de espessura total do filme, a fim de evitar a influência do substrato nas propriedades do revestimento (BLANDO, 2005).

Foi usado um indentador do tipo Knoop em todas as medidas, gerando uma figura geométrica em forma de losango, visualizada na Fig. 22.

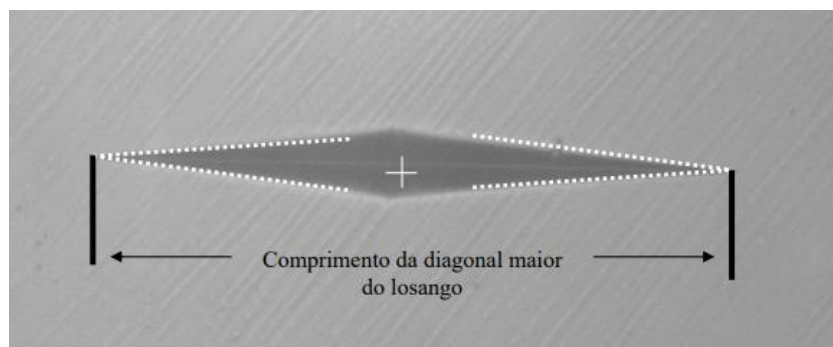


Figura 22. Imagem ilustrativa de uma indentação Knoop.(BONFANTE, 2005).

Devido à elevada dificuldade de medir as recuperações elásticas e todos os efeitos possíveis de interação de ponta-amostra, foi criada a norma ISO 14577-1 para regulamentar medidas de IHT. Esta norma faz ainda uma distinção determinando três segmentos de medição, são eles: (macro –  $2N \leq F \leq 30kN$ ); (micro –  $2N > F$  e  $h > 0,2 \mu m$ ) e (nano –  $h \leq 0,2 \mu m$ ).

Os resultados de dureza e do módulo de elasticidade são apresentados em um mesmo gráfico a fim de comparar os efeitos das proporções da camada cerâmica entre todas as amostras.

#### 4.4.7. Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados através da técnica de Voltametria de Varredura Linear utilizando os equipamentos disponíveis no Laboratório de Materiais e Nanociências da PUCRS (LMN).

As amostras de aço inoxidável 316L com e sem revestimento foram medidas com uma velocidade de varredura de  $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  aplicando-se um potencial de  $-1,2 \text{ V}$  à  $+1,2 \text{ V}$ , o que significa um tempo de varredura de 8 minutos. O equipamento de medida utilizado foi um potenciostato da marca AUTOLAB Modelo PGSTAT302. A aquisição de dados é feita através de uma interface serial e manipulada por um software, GPES Manager, a Figura 23 mostra uma fotografia deste equipamento.



Figura 23. Potenciostato AUTOLAB.

O modelo de célula de corrosão utilizada neste trabalho é mostrado na Figura 24, bem como os eletrodos: contador de elétrons (placa de platina), e referência (calomelano) de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . O eletrólito utilizado foi uma solução de  $\text{NaCl}$  com concentração de 0,9%. A célula foi posta dentro de uma gaiola de Faraday para diminuir interferências eletrostáticas.



Figura 24. Célula de corrosão.

Para avaliar a resistência das amostras de aço Inoxidável 316L frente a corrosão em meio salino, as amostras estudadas neste trabalho foram submetidas a ensaios de corrosão no modo voltametria de varredura linear. Para garantir que às áreas analisadas fossem iguais para todos os corpos de prova, um porta-amostra de teflon foi projetado e construído, como mostra a Figura 25.

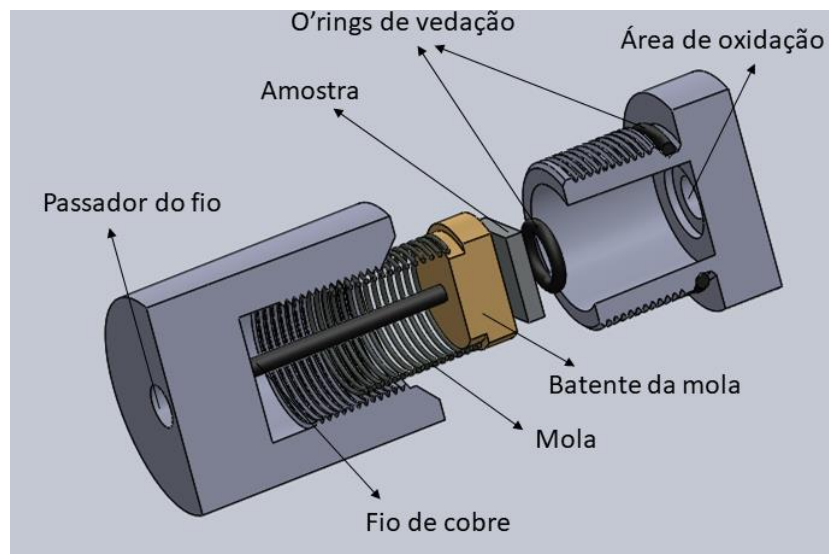


Figura 25 - Porta-amostra para corrosão.

O sistema de vedação responsável por obstruir a passagem de solução do eletrólito salino para dentro do porta-amostra é composto por dois o-rings, um impedindo à passagem de fluido pela rosca, vedando na face do ângulo e o segundo vedando sobre a face da amostra. Com este acessório a área de corrosão fica limitada a região interior do o-ring, como mostra a Figura acima. O contato elétrico é feito no corpo de prova por meio de fio flexível de cobre, que está fixado por solda (estanho) em um batente feito também de cobre, servindo também de encaixe para a mola. Sendo assim, as duas partes são unidas por rosca, fazendo com que a mola pressione o batente, e conseqüentemente, pressione a amostra contra o o-ring para o seu alojamento. O orifício por onde passa o fio de cobre, foi vedado com silicone. Neste projeto o porta amostras para corrosão foi construído para obter uma área exposta de aproximadamente  $0,3 \text{ cm}^2$ .

A Figura 26a mostra a área oxidada após cinco varreduras de potencial, onde podemos perceber que a área esperada foi realmente delimitada pelo o-ring e devidamente vedada. A figura 26b mostra o porta amostra montado pronto para o ensaio de voltametria.

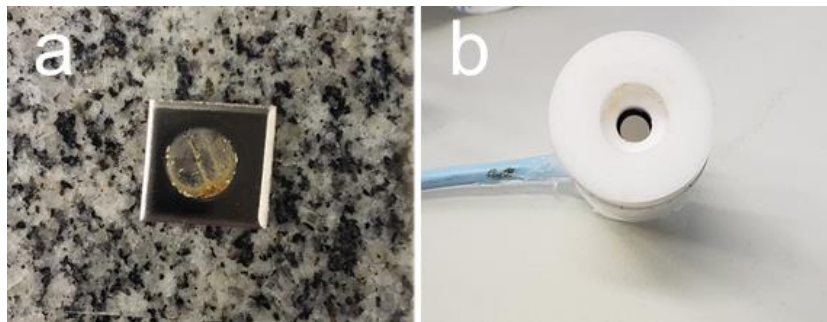


Figura 26 - Parte a da figura indica a amostra após o ensaio de corrosão. Parte b área exposta da amostra no alojamento.

Por meio do resultado obtido na varredura linear é possível realizar uma análise da curva de Tafel, porém somente poderá ser feita no modo de voltametria cíclica ou varredura linear, onde a corrente é plotada em uma escala logaritmo a partir de um ponto marcado no ramo da curva anódica e catódica.

A análise da curva de Tafel pode ser feita plotando  $\ln \{(i_d - i) / i\}$  versus o potencial, onde  $i$  é padrão de corrente,  $i_d$  é o limite de corrente e  $\ln$  logaritmo natural.

Contudo, é preciso especificar a área de superfície (SA), o peso equivalente (EW), e a densidade (D) do material eletrodo. Esses dados são utilizados para calcular a taxa de corrosão (CR) em termos de densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) em mm/ano.

A taxa de corrosão em mm/ano, ou seja, a perda de espessura por unidade de tempo é uma das maneiras de determinar a velocidade de corrosão/desgaste na superfície do material.

Portanto, o gráfico inicial de potencial (V) versus corrente (A), normalmente é plotado na forma de tensão versus o logaritmo da corrente para mostrar a região anódica (oxidação) e catódica (redução). O cálculo da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) em A/cm<sup>2</sup> é obtido por meio da Equação 7. A partir desse ponto, por meio do método de extrapolação da curva de Tafel, utilizando ainda a corrente em escala logaritma pode-se assim calcular a partir da Equação 8 a taxa de corrosão em milímetros por ano.

$$I_{corr} = i_{corr} / SA \longrightarrow A/cm^2 \quad (7)$$

$$CR = 3272 * i_{corr} * EW / SA * D \longrightarrow mm/ano \quad (8)$$



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo destina-se em apresentar os resultados obtidos nesta pesquisa, levando em consideração principalmente a deposição dos revestimentos tipo multicamada e a obtenção das informações quanto às suas propriedades mecânicas.

### 5.1. Análise DRX dos Alvos

A caracterização dos alvos sintéticos usados neste trabalho foi feita com o objetivo de garantir as estruturas cristalinas presentes e, também, para permitir observar possíveis alterações devido ao processo de deposição. Dentro deste propósito, foram realizadas análises de DRX e Raman para os alvos de NbN e MoS<sub>2</sub>.

A análise de DRX possibilitou a verificação da estrutura cristalina presente, e o espectro Raman, apresentou a composição química e estrutural do material. As Figuras 27 e 28 mostram as análises, respectivamente.

Com o resultado da DRX, uma análise foi feita com o auxílio do software *Crystallographica Search Match* fazendo a comparação dos picos encontrados nos difratogramas dos alvos com as bibliotecas PDF., foi observado que o alvo de NbN apresenta uma estrutura hexagonal segundo as bibliotecas PDF: NbN 20-801; NbN0.95 25-1361; NbN 65-3417; NbN 89-4757 e NbN 89-5125.

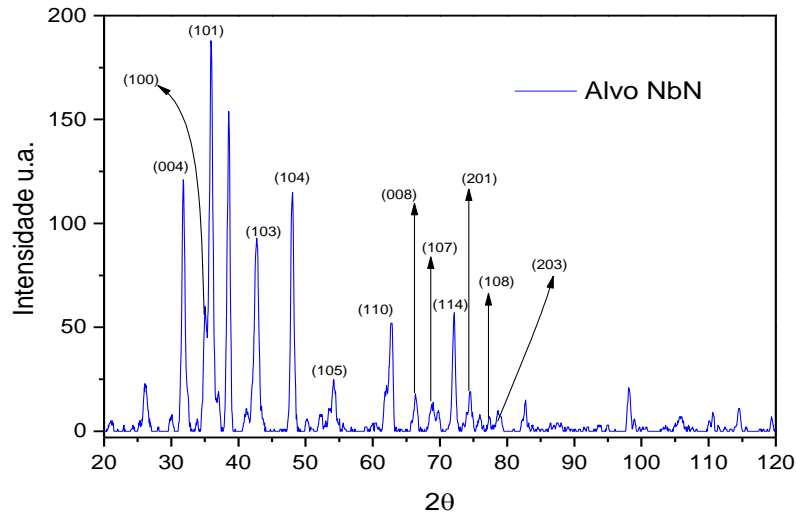


Figura 27 - Espectro DRX do alvo de NbN.

A análise teórica do cristal bulk de 2H-MoS<sub>2</sub> prevê quatro modos Raman ativos de primeira ordem, que são: E2<sub>2g</sub>, E1<sub>g</sub>, E1<sub>2g</sub> e A1<sub>g</sub> com os respectivos comprimentos de onda em, aproximadamente, 32 cm<sup>-1</sup>, 286 cm<sup>-1</sup>, 383 cm<sup>-1</sup> e 408 cm<sup>-1</sup> (GHORBANI-ASL et al., 2013). Todas essas bandas de primeira ordem são resultados de modos vibracionais dentro da camada S-Mo-S, exceto o modo E2<sub>2g</sub>, que é devido à vibração de camadas rígidas adjacentes (FLÁVIUS; SANDES, 2011).

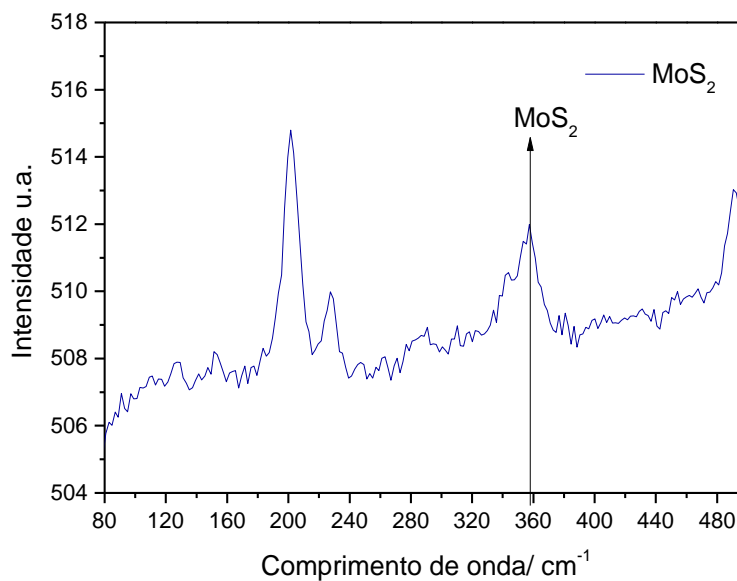


Figura 28 - Espectro Raman do alvo de MoS<sub>2</sub>.

O pico apresentado no espectro Raman do alvo de MoS<sub>2</sub> se mostrou em cerca de 360 cm<sup>-1</sup> o qual corresponde ao modo E<sup>1</sup><sub>2g</sub>, confirmando assim, a presença do 2H-MoS<sub>2</sub> (estrutura hexagonal).

## 5.2. Análise DRX dos Filmes Fino Monolíticos

A sistemática do NbN é complicada e pode cristalizar em diversas fases, e em muitos casos os filmes de NbN apresentam uma mistura de composição de fases (YOU; BE; IN, 2006). Em recentes artigos tem sido reportado que a pressão parcial de N<sub>2</sub> influencia na estrutura cristalina morfológica e na dureza do filme. (SANDU et al., 2006)(BENKAHOUL et al., 2004)(BENKAHOUL et al., 2006).

A análise de DRX no filme fino monolítico depositado sobre silício (100) mostrou uma mistura da fase NbN cúbica (fase  $\delta$ ) e Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> tetragonal ( $\gamma$ ) como mostra os dados consultados, ou seja, diferente da estrutura hexagonal (fase  $\beta$ ) que havia apresentado na análise do alvo. Esse tipo de comportamento é comum em processos de deposição de filmes finos que neste caso foi *Magnetron sputtering*, isso pode ocorrer pelo fato da estrutura preferencial de crescimento ser dependente dos parâmetros de deposição. A Fig.29 mostra o espectro do filme monolítico de NbN. Os arquivos de referência são os PDFs:

NbN 74-1218; NbN 71-162; NbN 65-5011; NbN 89-5007; Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-5131; Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-5132; Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-6041.

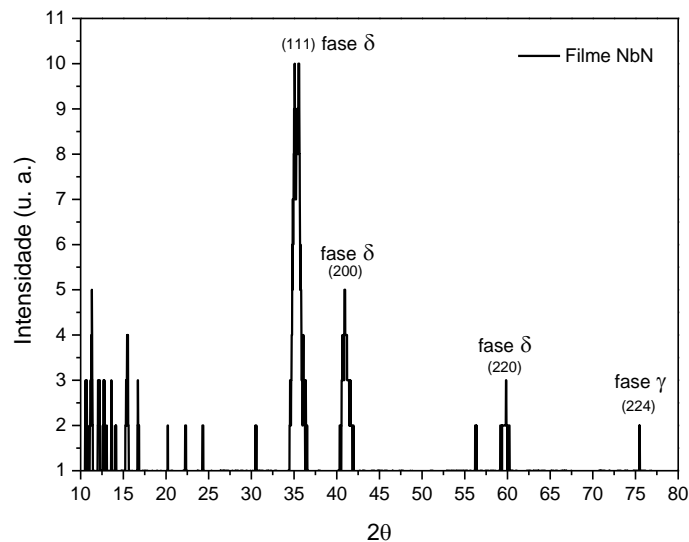


Figura 29 - Espectro DRX do filme fino monolítico de NbN.

O filme fino monolítico de MoS<sub>2</sub> manteve a sua estrutura hexagonal, que de acordo com a análise Raman do alvo já tinha apresentado essa formação. A análise de DRX abaixo na Figura 30 mostra os picos encontrados. E os arquivos PDF consultados são os seguintes:

MoS<sub>2</sub> 2-132; MoS<sub>2</sub> 2-1133; MoS<sub>2</sub> 6-97; MoS<sub>2</sub> 77-1716.

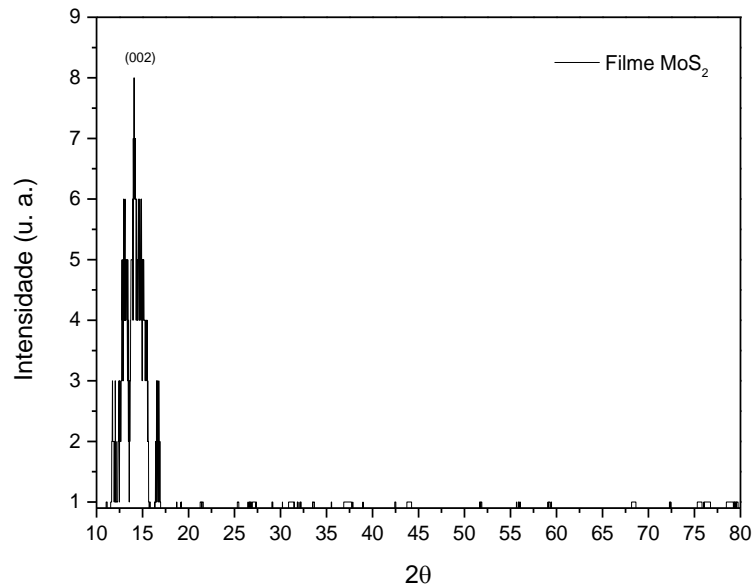


Figura 30 - Espectro DRX do filme fino monolítico de MoS<sub>2</sub>.

### 5.3. Análise DRX dos Filmes Fino Tipo Multicamada

Os revestimentos do tipo multicamada foram depositados de três formas diferentes, como mostra a Tabela 4.2.

Na análise de DRX para o revestimento Mu1, no caso da camada de MoS<sub>2</sub> a estrutura hexagonal se manteve. No entanto, alguns picos de enxofre surgiram indicando que possivelmente durante o processo de pulverização catódica, o enxofre foi depositado mais rapidamente do que o molibdênio, um artigo recente mostrou esse fenômeno (LI et al., 2018). Diante disso, tem-se duas possibilidades:

O enxofre pulverizado pode ser distribuído na câmara de vácuo e ser depositado no substrato ou se o enxofre pulverizado combinar com gases reativos, ele pode ser bombeado para fora da câmara e o filme resultante pode ser deficiente em enxofre. A fase ortorrômbica predominou para os dois picos de S que apareceram.

Para o NbN a fase cúbica predominou para multicamada Mu1 e a fase tetragonal não apareceu, ou pelo menos, não teve intensidade significativa.

Na Fig.31 pode-se observar o espectro. Os dados de referência foram os PDFs:

NbN 74-1218; NbN 71-162; NbN 65-5011; NbN 89-5007;

MoS<sub>2</sub> 2-132; MoS<sub>2</sub> 2-1133; MoS<sub>2</sub> 6-97; MoS<sub>2</sub> 77-1716.

S - 20-1224; S - 2-324.

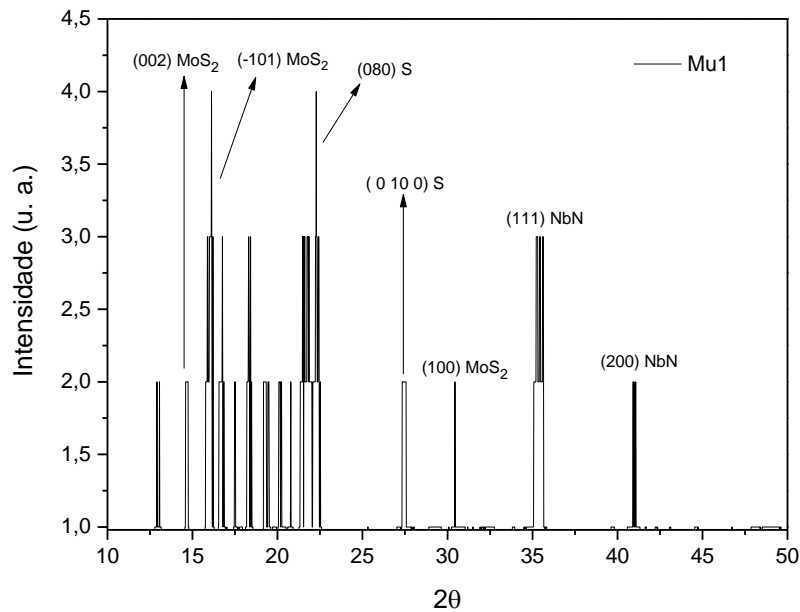


Figura 31 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> arranjo Mu1.

Da mesma maneira para o arranjo de multicamadas Mu2 a estrutura cristalina de ambos os materiais se mantiveram as mesmas, isso indica que durante o processo de deposição os parâmetros setados não tiveram nenhuma alteração significativa que pudesse influenciar na formação estrutural do filme. Também é possível observar que a intensidade dos picos de NbN aumentaram, devido a camada mais espessa depositada nesse segundo modo de deposição (Mu2). Além disso, a fase tetragonal que apareceu no filme monolítico também se ausentou para a multicamada Mu2. A Fig.32 mostra detalhes. Os dados consultados foram os mesmos já mencionados anteriormente.

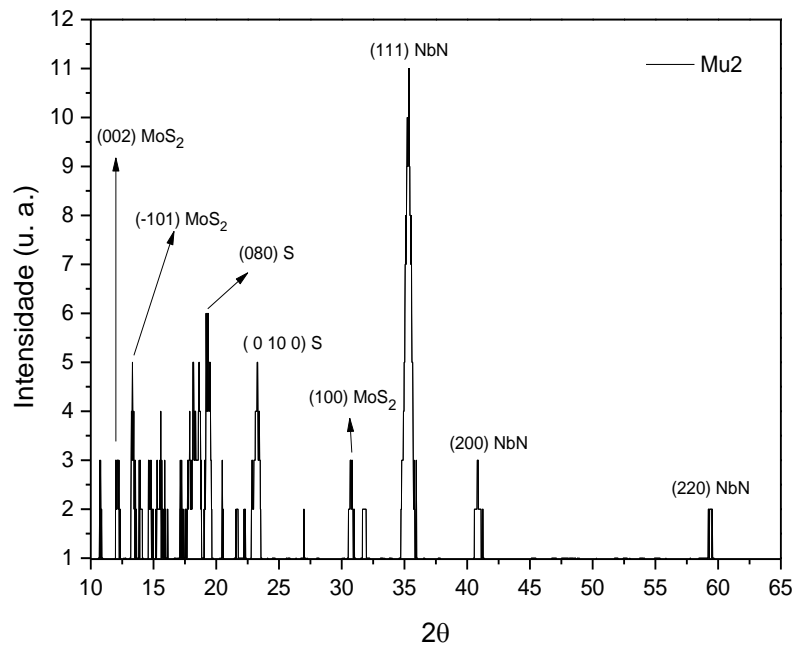


Figura 32 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> arranjo Mu2.

Avaliando agora a terceiro arranjo de deposição Mu3 observa-se uma intensidade e largura ainda maior dos picos de NbN devido ao aumento da camada do mesmo, e conseqüentemente uma intensidade e largura menor para o MoS<sub>2</sub>, entretanto, para o NbN surgiu um pequeno pico próximo de 75° característico da fase tetragonal, como apareceu anteriormente no espectro do filme monolítico. Portanto, isso é uma indicação que para este revestimento a fase tetragonal aparece preferencialmente para filmes mais espessos. É possível perceber também que a estrutura do MoS<sub>2</sub> se manteve sem alterações, como mostra a Fig. 33. Os arquivos de referência consultados se mantiveram os mesmos dos anteriores, porém com um acréscimo dos arquivos consultados para a fase tetragonal (Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>), listados abaixo.

Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-5131; Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-5132; Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> 89-6041.

Na Fig. 34 pode-se observar uma análise dos espectros obtidos, e para os filmes fino de NbN praticamente não se teve uma diferença de canal dos picos. No entanto, para os revestimentos de MoS<sub>2</sub> houve variações possivelmente devido *Sputter yield* do enxofre ser maior do que do molibdênio e o aumento do tempo de deposição pode ter ajudado para as camadas mais espessas.

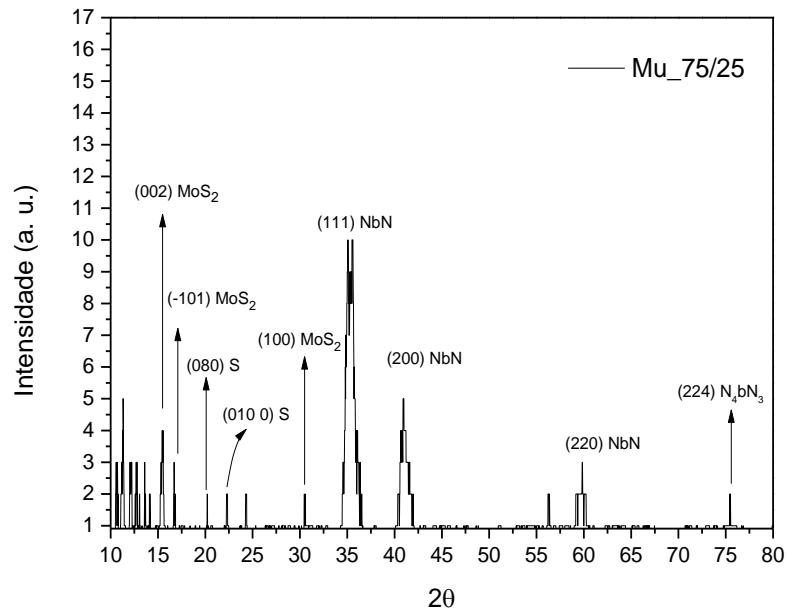


Figura 33 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 arranjo Mu3.

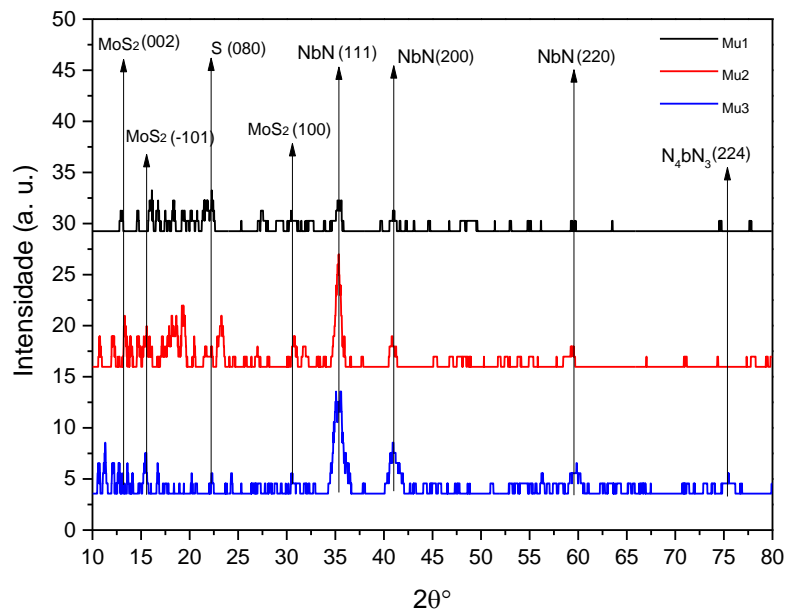


Figura 34 - Espectro DRX do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS2 (Mu1), (Mu2) e (Mu3).

#### 5.4. MEV e EDS dos Filmes Finos Monolíticos

Após todo processo de preparação das amostras especificado no capítulo anterior, foi possível fazer uma análise da seção transversal por MEV o que possibilitou especificar a espessura dos filmes, combinado com EDS para mostrar composição. Para o revestimento de NbN a espessura total foi de aproximadamente  $1\mu$  como mostra a Fig.35 parte 1 com um aumento de 50000x e parte 2 com 25000x. E a análise EDS mostrou a presença do N e Nb, como mostra a Fig.36.

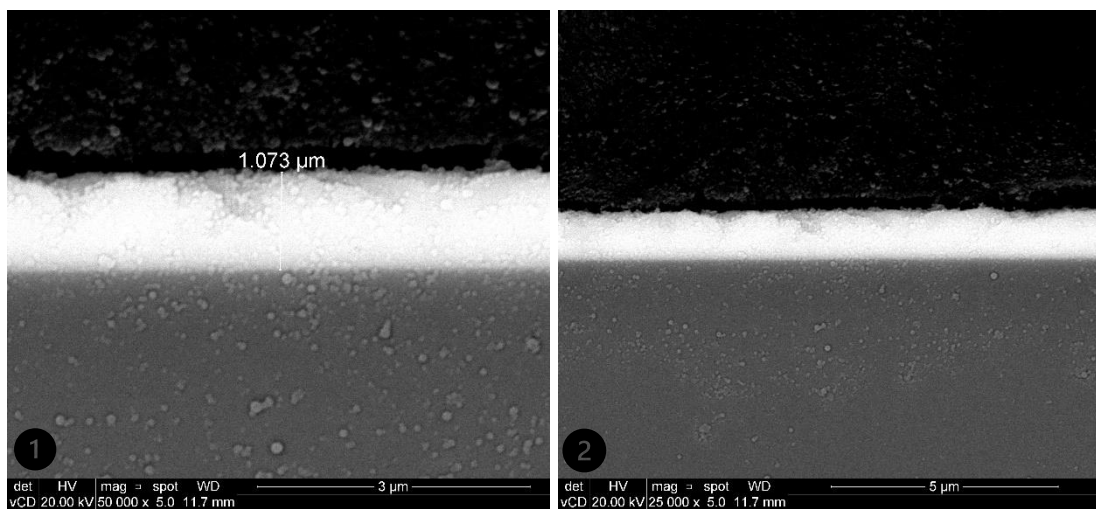


Figura 35 - MEV do filme fino de NbN. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x

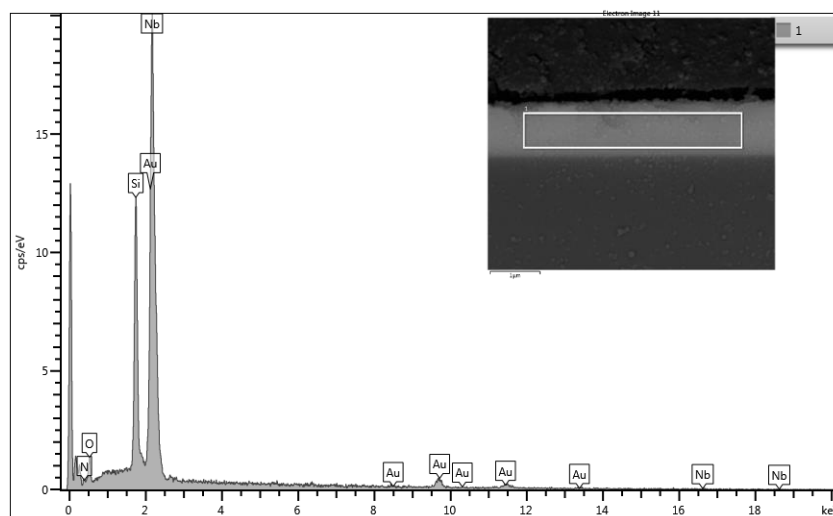


Figura 36 - EDS do filme fino monolítico de NbN em substrato de Si (100). Área de varredura  $1\mu$ .



O tempo de deposição calculado para o revestimento de MoS<sub>2</sub> monolítico deveria ter apresentado uma espessura total com cerca de 1 μ, porém, como pode ser observado na Fig. 37 parte 1 (aumento 25000x), ocorreu uma formação ondulada que pode ter sido causada no processo de polimento devido a força de ligação entre as lamelas serem fracas, então os planos escorregaram um sobre o outro formando essa deformação ou o polimento pode não ter ficado plano e assim apresentado um erro de parallax (Fig. 37 parte 2 aumento de 50000x). Pois, para os revestimentos do tipo multicamada não ocorreu tal fato.

A análise EDS mostrou na área de varredura a presença de Mo e S. A Fig. 38 mostra mais detalhes.

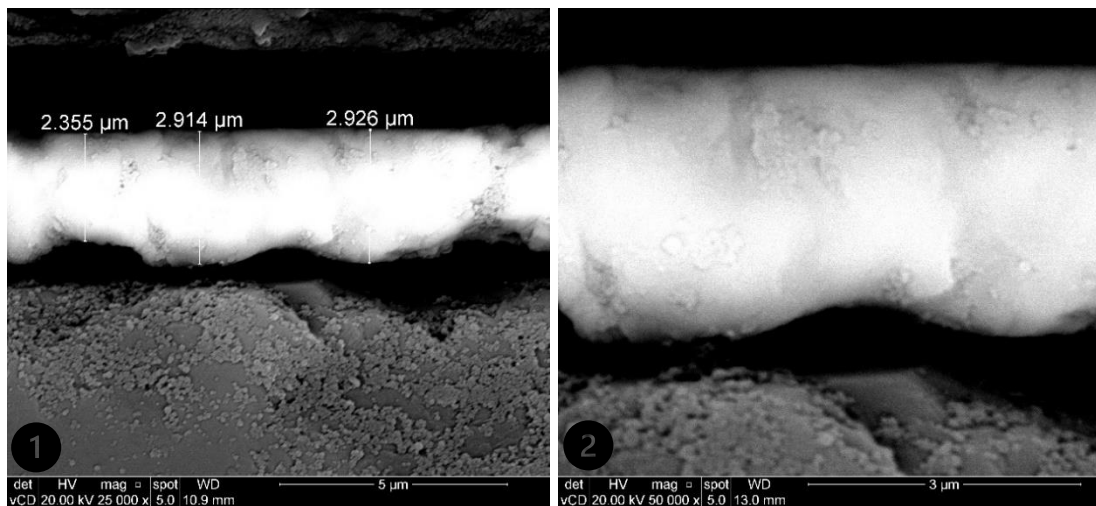


Figura 37 - MEV do filme fino de MoS<sub>2</sub>. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x.

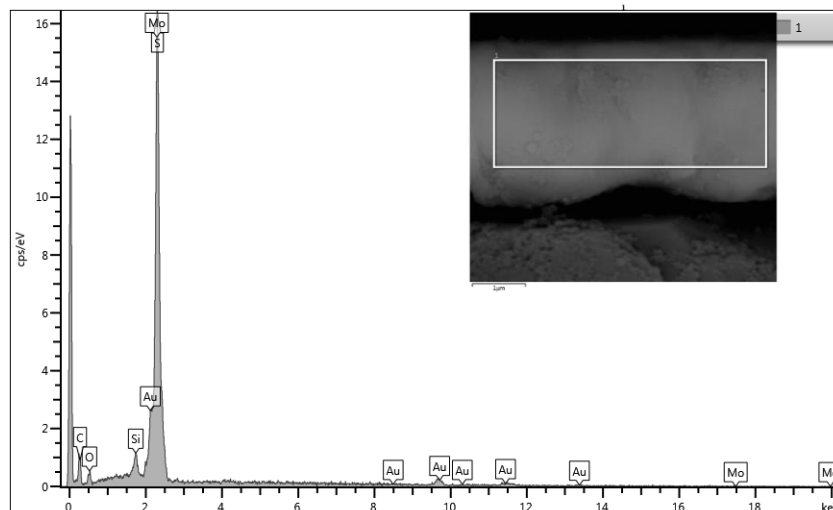


Figura 38 - EDS do filme fino monolítico de MoS<sub>2</sub> em substrato de Si, área de varredura 1 μm.

### 5.5. MEV e EDS dos Filmes Finos Tipo Multicamadas

O resultados dos filmes multicamadas seguem abaixo. Os revestimentos foram depositados com três arranjos diferentes na qual estão nomeados conforme a Tabela 4.2. Nas imagens obtidas por MEV é possível diferenciar os filmes finos de NbN e MoS<sub>2</sub>, pelo fato da camada de NbN ser mais densa e por isso, apresenta um aspecto mais brilhoso do que a camada de MoS<sub>2</sub>.

A periodicidade das camadas para o arranjo Mu1 foi de 408,4 nm, sendo uma espessura de aproximadamente 81,8 nm para o NbN e 326,6 nm para o MoS<sub>2</sub>. A Fig. 39 parte 1 mostra detalhes com um aumento de 50000x e parte 2 com 25000x. Em conjunto a análise de EDS confirmou a presença dos compostos (Fig.40).

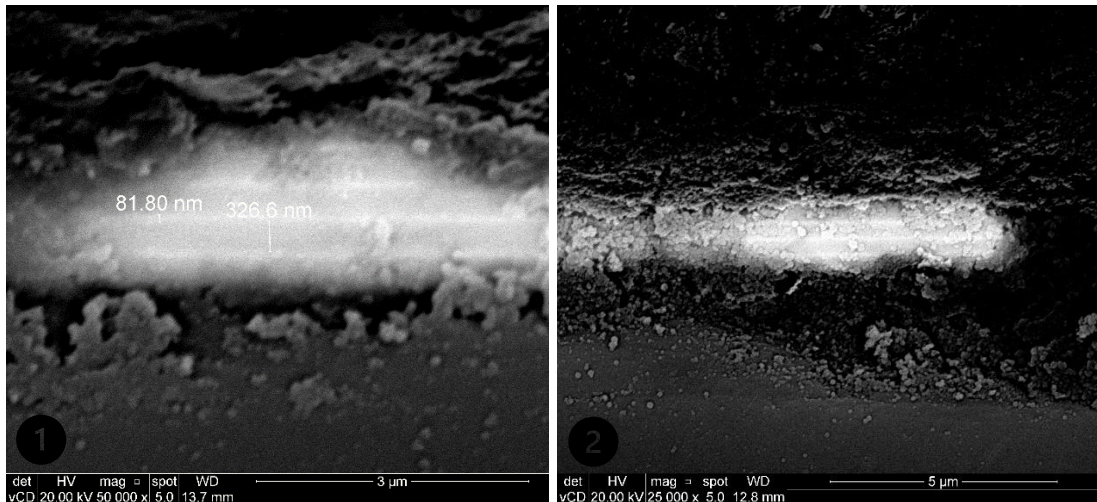


Figura 39 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu1. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x.

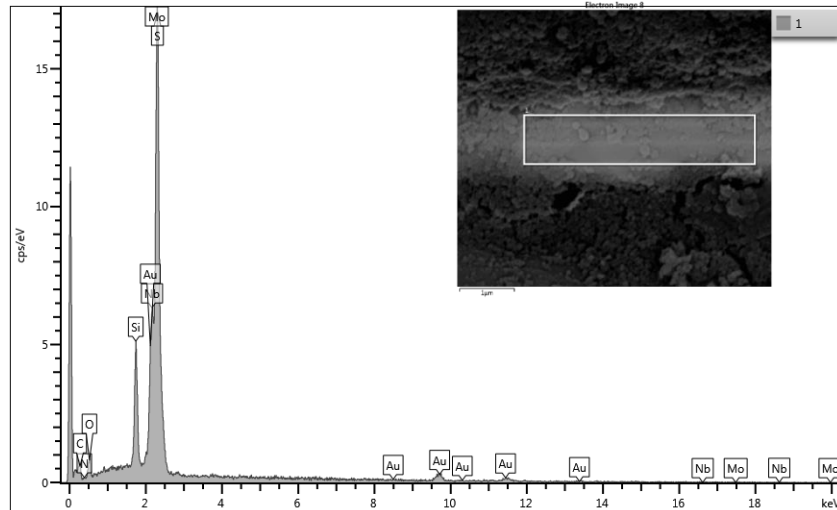


Figura 40 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> (Mu1) em Si, área de varredura 1 μm.

No revestimento Mu2 o  $\lambda$  encontrado foi de 350,1 nm. Sendo uma camada com cerca de 122,5 nm de NbN e 227,6 nm de MoS<sub>2</sub>. A Fig. 41 parte 1 indica os valores das espessuras com aumento de 50000x e parte 2 com 25000x. E a Fig.42 mostra o EDS confirmando a presença dos compostos.

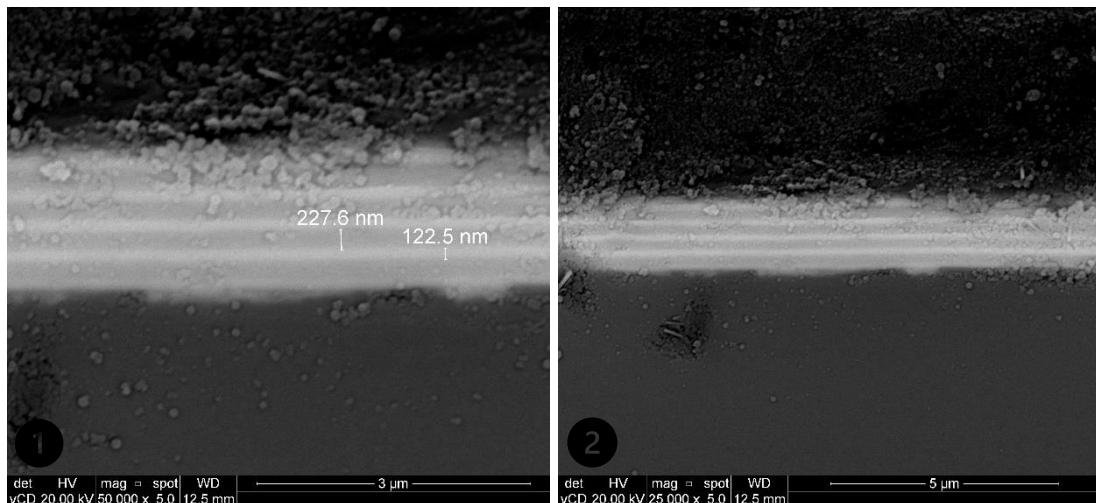


Figura 41 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu2 em Si. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x.

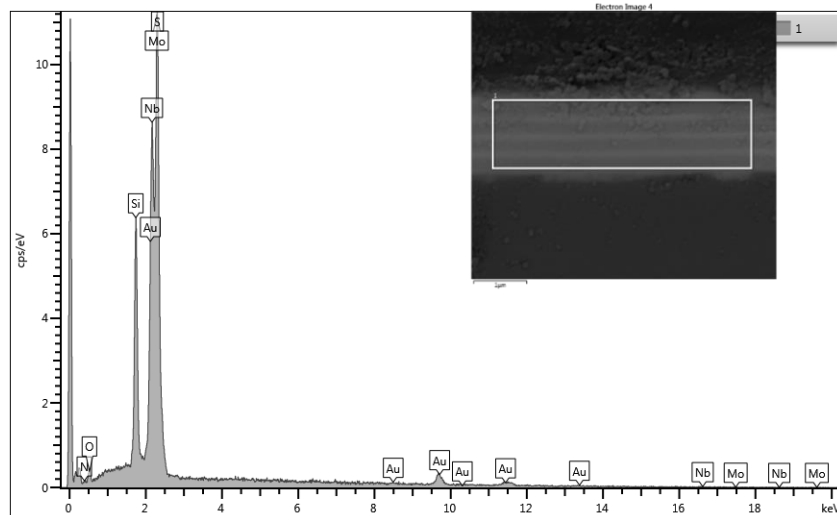


Figura 42 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> (Mu<sub>2</sub>), área de varredura 1  $\mu$ m.

Enfim para o revestimento Mu<sub>3</sub> a periodicidade foi de 280,05 nm. Onde a camada de NbN foi de 180,8 nm e a de MoS<sub>2</sub> foi de 99,25. A Fig. 43 parte 1 mostra os detalhes das espessuras com aumento de 50000x e parte 2 com 25000x. Tendo também a análise de EDS confirmando os materiais depositados na Fig.44.

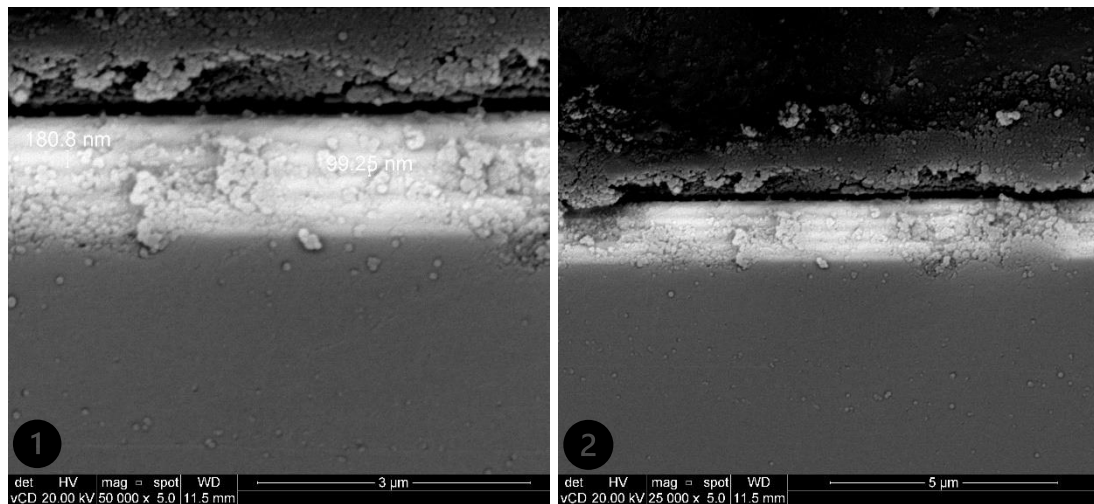


Figura 43 - MEV do filme fino tipo multicamada Mu<sub>3</sub>. A parte 1 mostra o filme com aumento de 50000x e a parte 2 com 25000x.

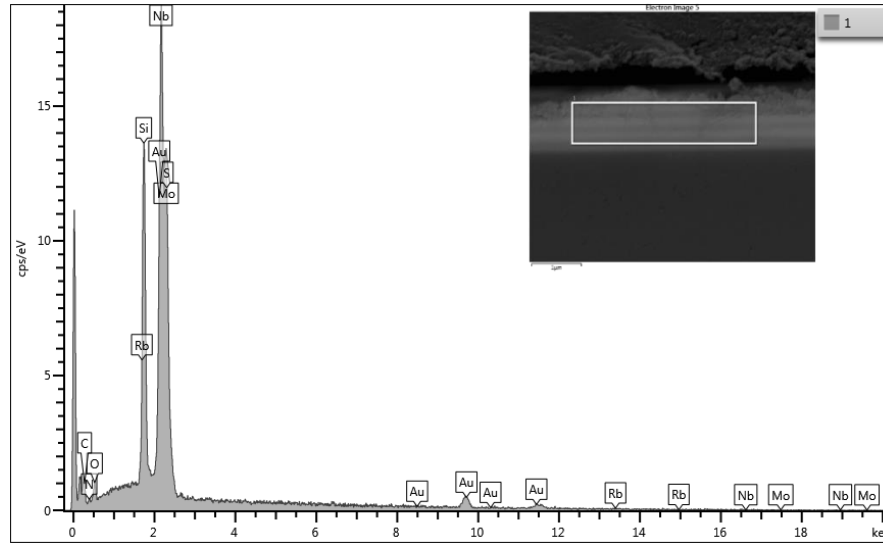


Figura 44 - EDS do filme fino tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> (Mu<sub>3</sub>), área de varredura 1 μm.

### 5.6. Corrosão em Meio Salino

A figura 45 mostra o gráfico do logaritmo do módulo da corrente de dissolução em função do potencial aplicado ( $\ln |I| \times V$ ) para cinco varreduras da mesma amostra de aço inoxidável 316L sem nenhum revestimento em modo de varredura linear entre  $-1,2 V_{SCE}$  e  $+1,2 V_{SCE}$ . Como os potenciais medidos no equipamento são obtidos por meio de um eletrodo de referência de Calomelano ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) os valores de tensão são referenciados como  $V_{SCE}$ , onde a referência SCE vem de eletrodo saturado de calomelano (do inglês “Saturated Calomelan Electrode”).

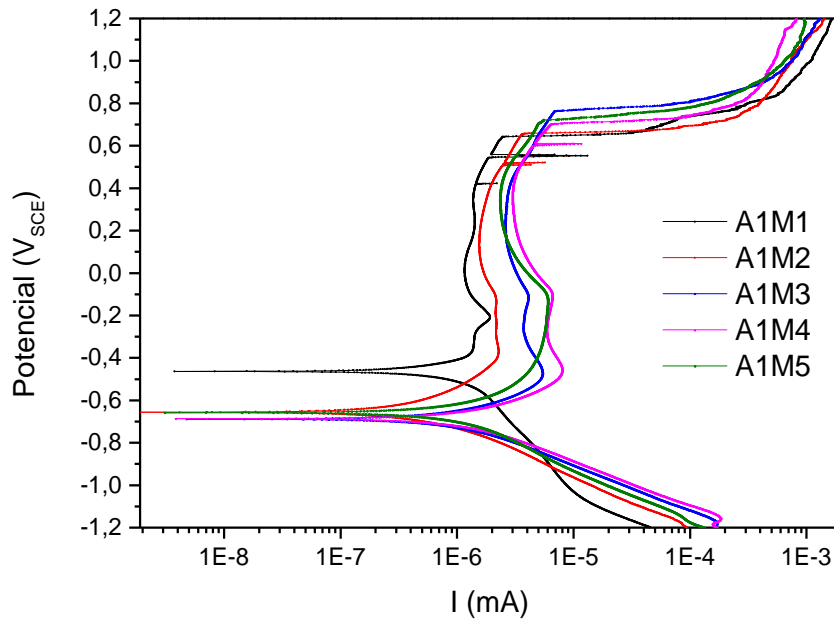


Figura 45 - Sequência de corrosão no modo varredura linear em inoxidável 316L não revestido.

Por meio deste resultado é possível então calcular a taxa de corrosão através da curva de Tafel, marcando 2 pontos, um no ramo da curva anódica e outro na curva catódica. A interseção das retas marcadas pelos dois pontos nas curvas, resulta no parâmetro de corrente crítica de corrosão ( $I_{corr}$ ). O valor dito “potencial de corrosão” ( $E_{corr}$ ) é definido no potencial no qual a corrente é zero, ou seja, no momento no qual a corrente passa de negativa (redução) para positiva (oxidação). Este ponto pode ser visto no gráfico da Fig. 45 pela ponta próxima ao eixo y (potencial) apontando diretamente ao valor de  $E_{corr}$ .

Com o uso do software do próprio equipamento, a taxa de corrosão do aço inoxidável AISI 316L pode ser calculada em mm por ano como mostra a Fig. 46. Este cálculo foi feito pelo uso da equação 8 para as varreduras de 2 a 5. É possível observar que a varredura 1 (feita com o CP ainda não oxidado) mostrou um  $E_{corr}$  mais positivo indicando um desgaste mais agressivo. A migração do valor de  $E_{corr}$  para valores menores indica uma passivação da amostra, provavelmente pela formação de um filme de óxido de cromo na superfície da amostra. A Fig. 47 parte 1 indica a amostra antes da corrosão e parte 2 após a corrosão, onde é possível observar uma corrosão agressiva na superfície da amostra.

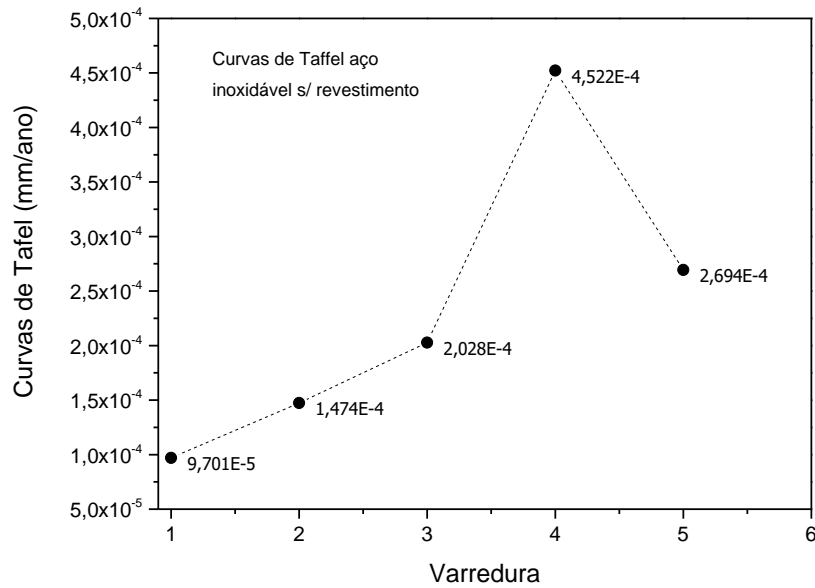


Figura 46 - Curvas de Tafel indicando a taxa de corrosão em mm/ano do aço inoxidável sem revestimento.

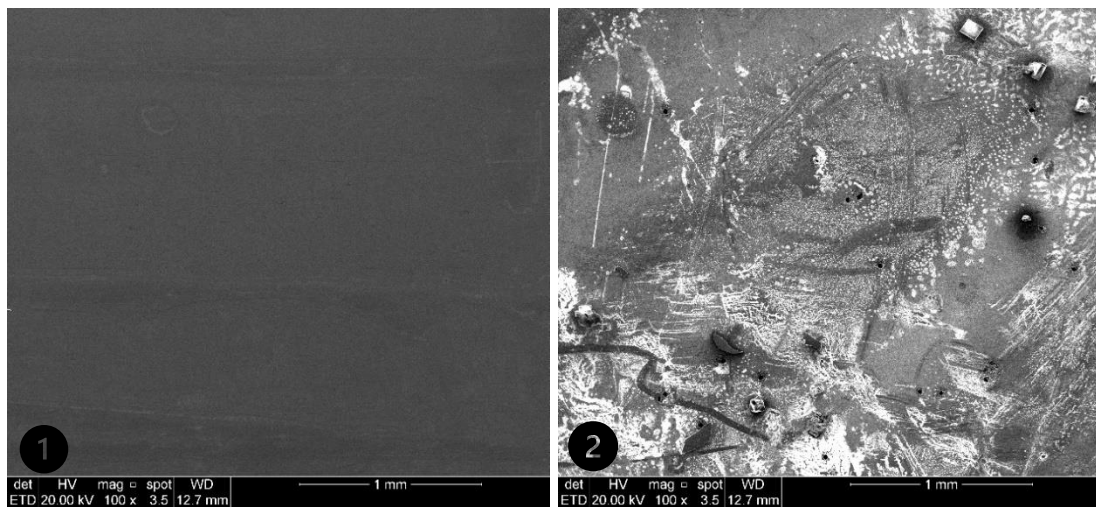


Figura 47 - MEV com magnificação de 100x das amostra de aço inoxidável sem revestimento. Parte 1 antes da corrosão e parte 2 após 5 varreduras de corrosão.

Os nitretos em geral são conhecidos por terem boa resistência à corrosão, e nesse caso com o uso do revestimento de NbN apresentou um resultado positivo. A fim de mostrar a melhora de resistência à corrosão dos aço inoxidável 316L revestidos, foram feitas 15 varreduras por amostra diferente das 5 varreduras feitas no aço inoxidável sem revestimento. O ensaio de corrosão com o aço inoxidável revestido com o filme monolítico de NbN segue na Figura 48.

A análise da curva de Tafel mostrou uma melhora se comparado com a amostra sem revestimento, na última varredura mostrou uma taxa de corrosão com cerca de  $5,4 \times 10^{-5}$  mm/ano (Fig. 49). Na sexta varredura pode-se observar um decréscimo repentino do  $E_{\text{corr}}$ , ou seja, um  $E_{\text{corr}}$  mais negativo indicando uma corrosão mais precoce, um vez que o  $I_{\text{corr}}$  é diretamente proporcional a taxa de corrosão, então para esta curva, a taxa de corrosão aumentou para  $5,8 \times 10^{-5}$  mm/ano e logo depois o  $E_{\text{corr}}$  volta a crescer para valores mais positivos, possivelmente pela formação de óxidos na superfície. Este resultado corroborou com o que foi encontrado na literatura (VELASCO; OLAYA; RODIL, 2016), entretanto, neste artigo foi utilizado uma solução 0,3 NaCl em peso% e apenas uma varredura foi feita onde foi encontrada uma taxa de corrosão de  $1,51 \times 10^{-5}$  mm/ano o que se mostrou menos eficiente do que a taxa de corrosão encontrada na primeira varredura deste trabalho que foi de  $1,41 \times 10^{-5}$  mm/ano e utilizando uma solução mais agressiva de 0,9 NaCl em peso%.

A nomenclatura M1, M2, M3...M15 indica as medições realizadas correspondendo a varredura 1, varredura 2, varredura n...varredura 15.

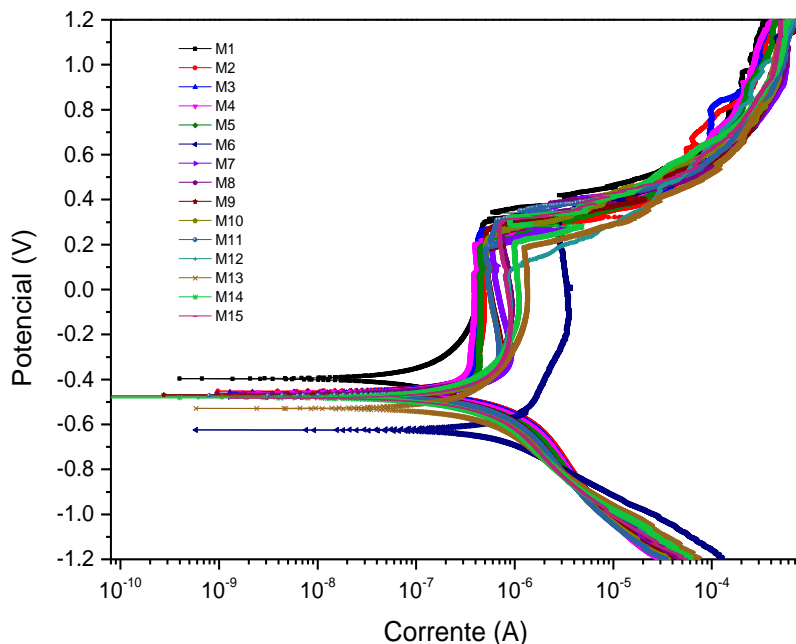


Figura 48 - Sequência de 15 varreduras de corrosão em aço inoxidável 316L revestido com um filme fino de NbN de aproximadamente  $1 \mu$  de espessura.



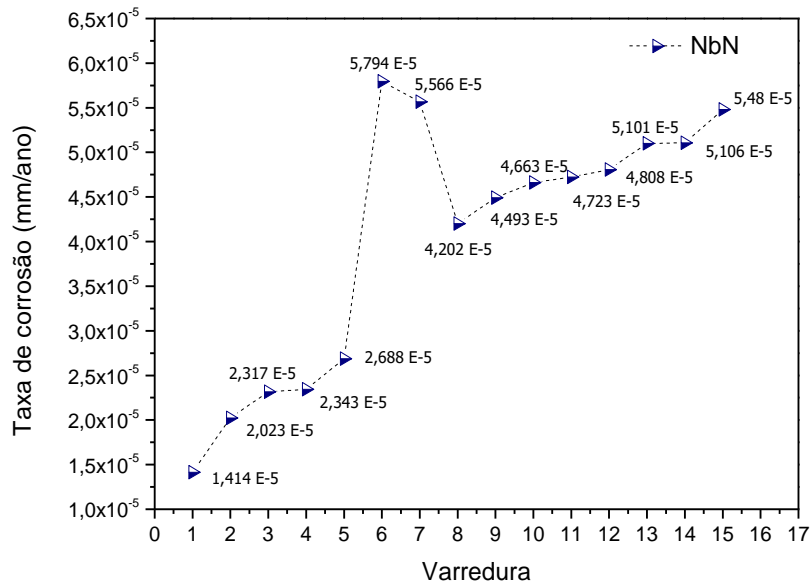


Figura 49 - Sequência de 15 varreduras de corrosão em aço inoxidável 316L revestido com um filme fino de NbN de aproximadamente  $1\mu$  de espessura.

A microscopia da superfície da amostra revestida com o filme fino de NbN mostrou alguns pontos de corrosão por pitch indicados pelas setas azuis e na seta vermelha percebe-se um defeito de corrosão localizado onde visivelmente uma porção do filme foi oxidada. A fig. 50 parte 1 indica a amostra antes do ensaio de corrosão e parte 2 mostra detalhes da superfície após a corrosão.

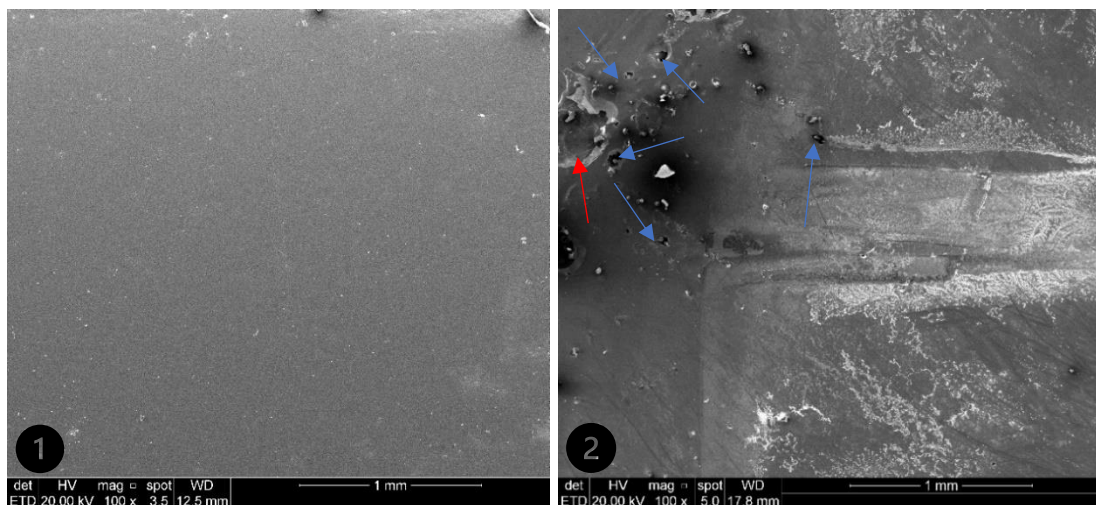


Figura 50 - Imagem obtida do MEV com aumento de 100x da superfície do filme monolítico de NbN. Parte 1 antes da corrosão e parte 2 após 15 varreduras de corrosão.

Analisando os dados de corrosão do MoS<sub>2</sub> percebeu-se que o filme monolítico não foi muito eficiente contra a corrosão se comparado com o revestimento de NbN tendo uma taxa de corrosão com cerca de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mm/ano, possivelmente por conta das suas lamelas serem ligadas por forças fracas do tipo Van der Waals, ou seja, as ligações são facilmente quebradas.

É possível observar ainda na Fig. 51 um pico de corrente crítica ( $I_{corr}$ ) com  $E_{corr}$  negativo em aproximadamente -0,48V que de acordo com a tabela de potenciais indica a passivação do enxofre (S). Além disso, pode-se notar uma grande variação vista na Fig. 52 onde estão plotados os cálculos da taxa de corrosão por meio do método de extrapolação da curva de Tafel, tendo em vista que a corrosão se inicia com um  $E_{corr}$  mais negativo e depois passa a ser mais positivo (Fig. 51) indicando que a resistência à corrosão cresceu pois, quanto maior é o  $E_{corr}$  mais difícil se torna o processo de corrosão.

Embora no geral, a resistência à corrosão do filme de MoS<sub>2</sub> tenha crescido à medida que foram sendo feitas as varreduras, na Fig. 53 parte 2 tem-se a amostra após o processo de corrosão na qual, percebe-se a superfície revestida bastante corroída, com praticamente todo o filme quebrado ou descolado demonstrando que possivelmente com o potencial aplicado se formou óxido de molibdênio como mostra um estudo feito recentemente (SHANG et al., 2018). Na parte 1 da Fig. 53 pode-se observar a amostra antes da corrosão.

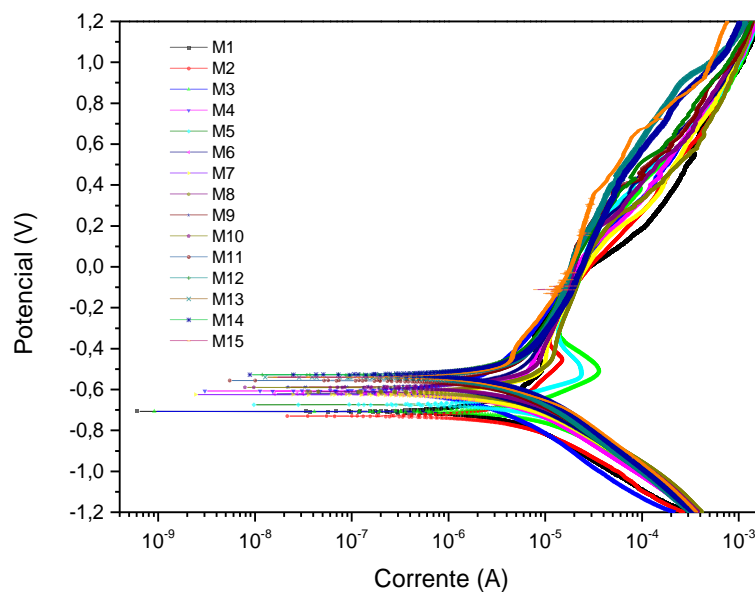


Figura 51 - Curvas de corrosão linear em modo de varredura do filme fino monolítico de MoS<sub>2</sub>.

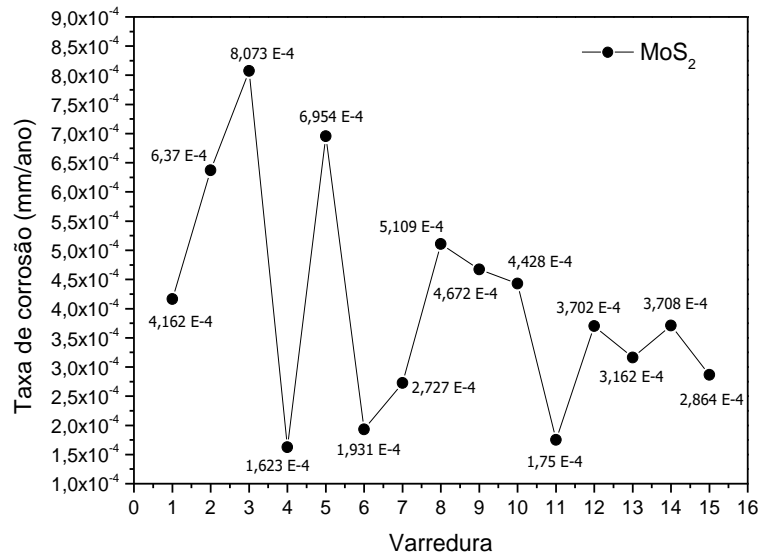


Figura 52 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme monolítico de MoS<sub>2</sub>.

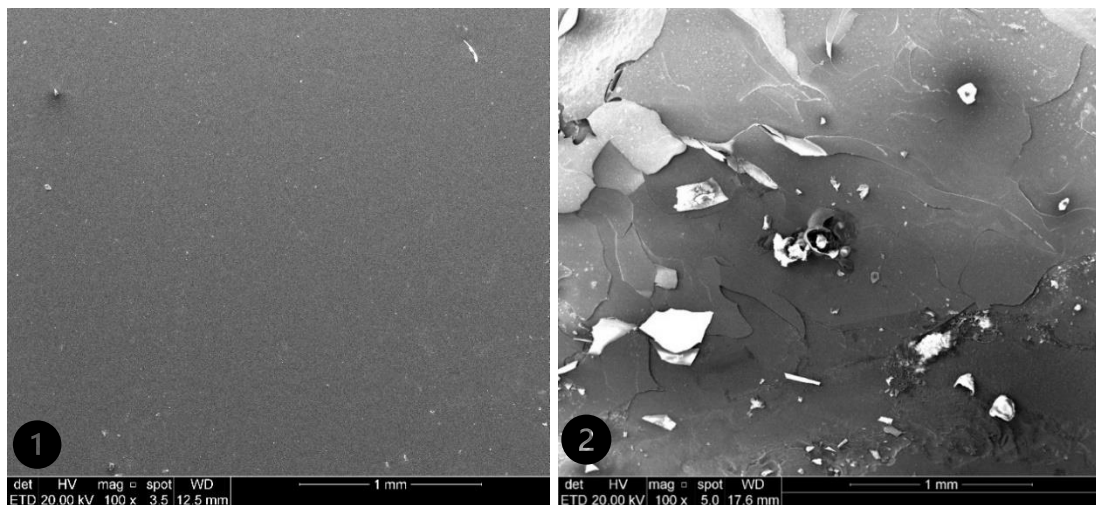


Figura 53 - Imagem obtida do MEV com aumento de 100x da superfície do filme monolítico de MoS<sub>2</sub>.  
Parte 1 antes do ensaio e parte 2 após 15 varreduras de corrosão.

Para os revestimentos do tipo multicamada foram realizados testes em duplicata, a amostra Mu1 submetida ao ensaio de corrosão tem-se as curvas de varredura linear que podem ser vistas na Fig. 54, na qual as varreduras mantiveram uma constância com pouca variação de potencial, praticamente mantendo um  $E_{corr}$  bastante elevado e além do mais não foi possível perceber nenhum índice de corrente crítica, o que significa um ótimo rendimento contra corrosão. E logo após, na Fig. 55 com as curvas de Taffel é comprovado uma grande eficiência de resistência à

corrosão, indicando na última varredura (a décima quinta), aproximadamente  $6.10^{-6}$  mm/ano uma taxa de corrosão bem baixa se comparada com a do aço inoxidável 316L sem revestimento e com os revestimentos monolíticos.

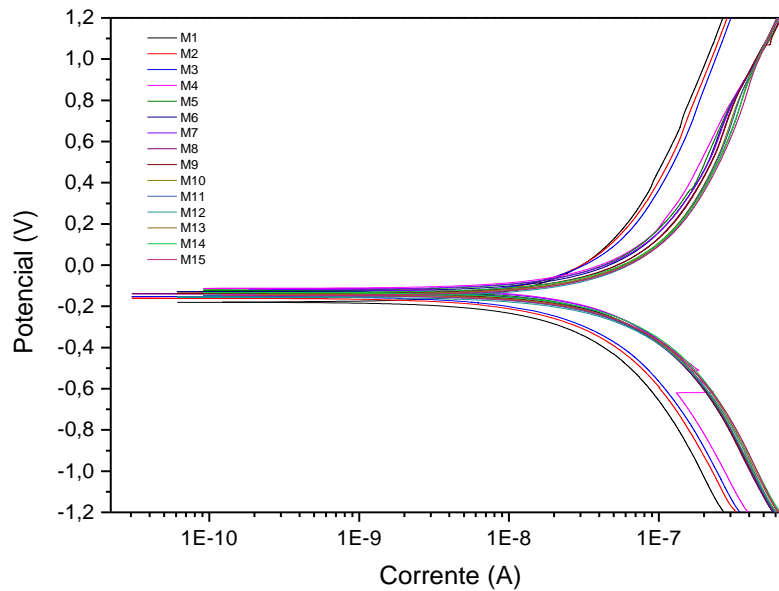


Figura 54 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu1.

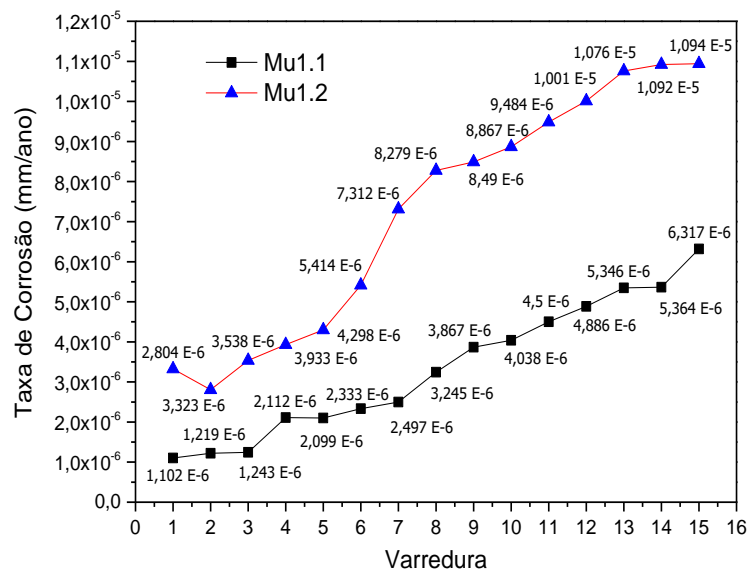


Figura 55 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Tafel do filme fino tipo multicamada Mu1. Em preto amostra 1 (Mu1.1) e em azul amostra 2 (Mu1.2).

Uma imagem feita no MEV mostrou a superfície da amostra com alguns pontos de corrosão e quebra do filme devido o potencial aplicado, a Fig. 56 parte 1 mostra detalhes da multicamada Mu1 antes do processo de corrosão, a parte 2 mostra a primeira amostra depois do ensaio Mu1.1 e a parte 3 a segunda amostra Mu1.2 após a análise.

Como a primeira camada é composta por  $\text{MoS}_2$  e a multicamada Mu1 tem a maior espessura deste material, isso explica o motivo do revestimento Mu1 ter sido o de menor eficiência contra corrosão entre as multicamadas Mu2 e Mu3.

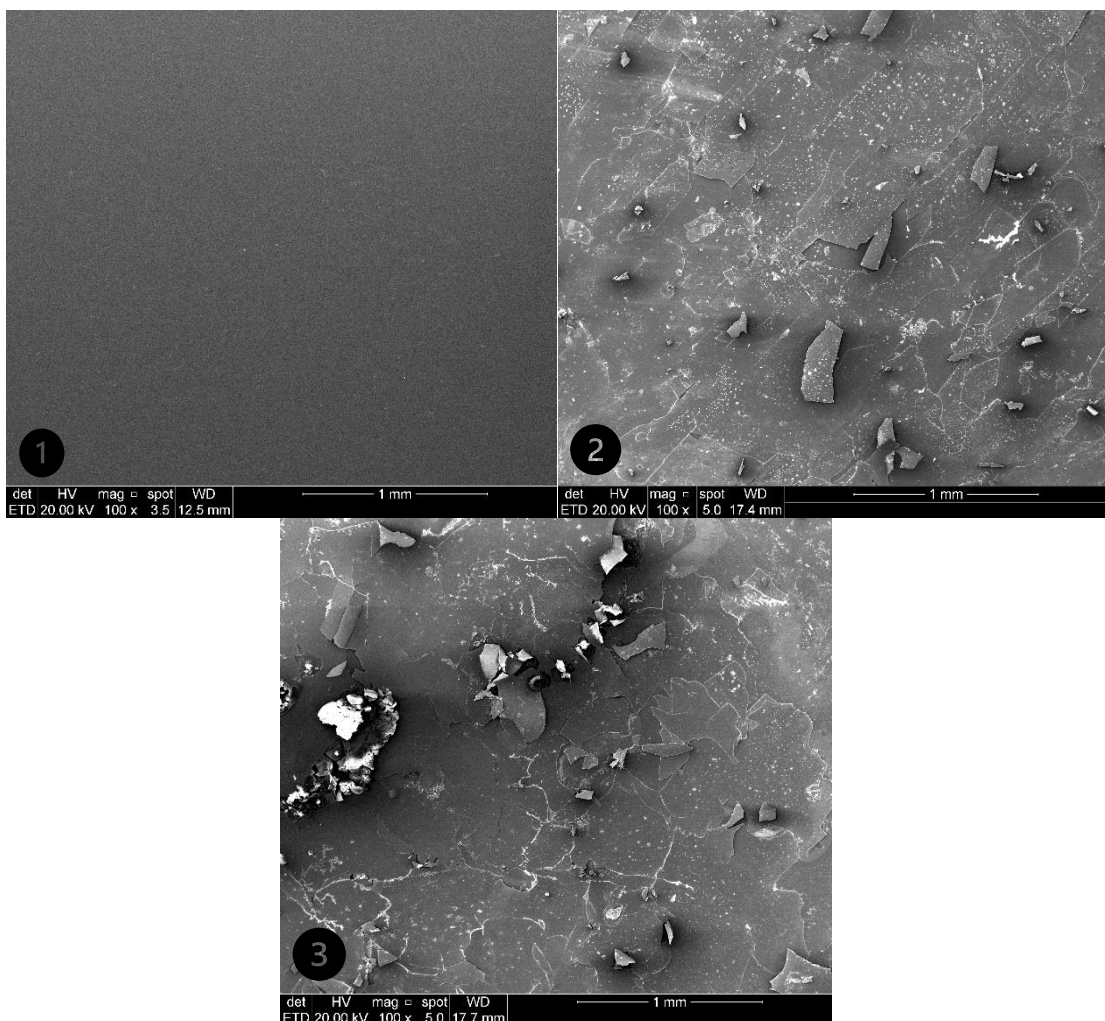


Figura 56 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento em 100x do filme fino tipo multicamada Mu1. Parte 1 mostrando a superfície antes da corrosão e parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu1.1 e parte 3 após a corrosão da amostra Mu1.2

O revestimento do tipo multicamada descrito como Mu2 também teve um melhoramento em relação aos substratos sem revestimento, os substratos revestidos

com os filmes monolítico de NbN e MoS<sub>2</sub> e ainda o revestimento tipo multicamada Mu1. A Fig. 57 mostra as curvas de corrosão e pode-se observar que o  $E_{\text{corr}}$  se manteve bem mais positivo em relação aos outros revestimento já mencionado, em aproximadamente -0,12V e nenhum pico de corrente crítica perceptível apareceu.

A taxa de corrosão para décima quinta curva da extrapolação de Taffel ficou em cerca de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  mm/ano, ou seja, uma resistência à corrosão muito maior em relações aos revestimentos vistos até o momento, a Fig. 58 mostra as curvas de Taffel.

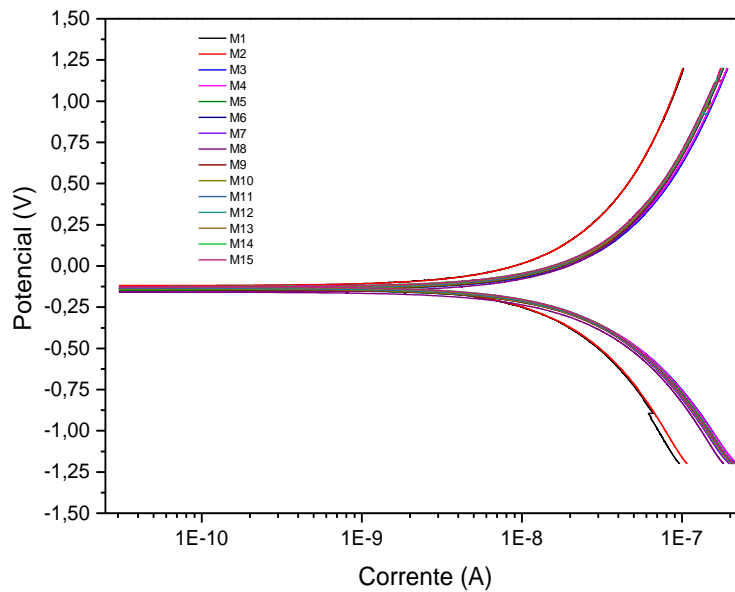


Figura 57 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu2.

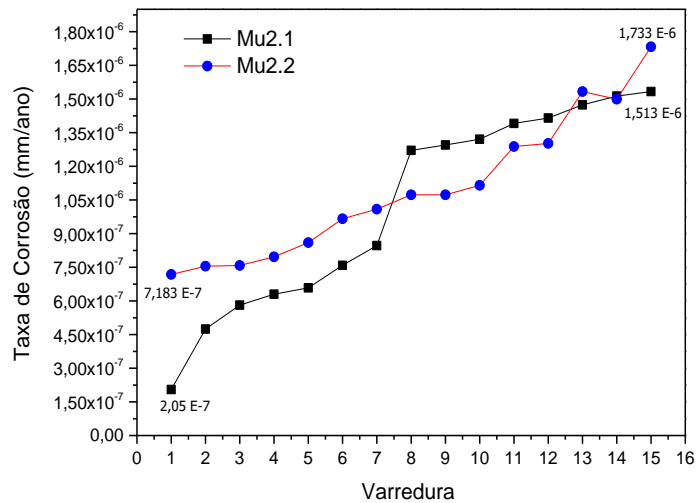


Figura 58 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Taffel do filme fino tipo multicamada Mu2.

A imagem feita no MEV com magnificação de 100x confirmou a melhora do resultado de resistência à corrosão, onde a superfície da amostra quase não formou produtos de corrosão. Pode-se observar na Fig. 59 parte 1 a multicamada Mu2 antes do processo de corrosão, sendo a parte 2 a primeira amostra depois do ensaio Mu2.1 e a parte 3 a segunda amostra Mu2.2 após a análise de corrosão. As setas pretas indicam alguns pontos de corrosão por pitch e um pequeno descolamento do filme fino na superfície da amostra Mu2.2.

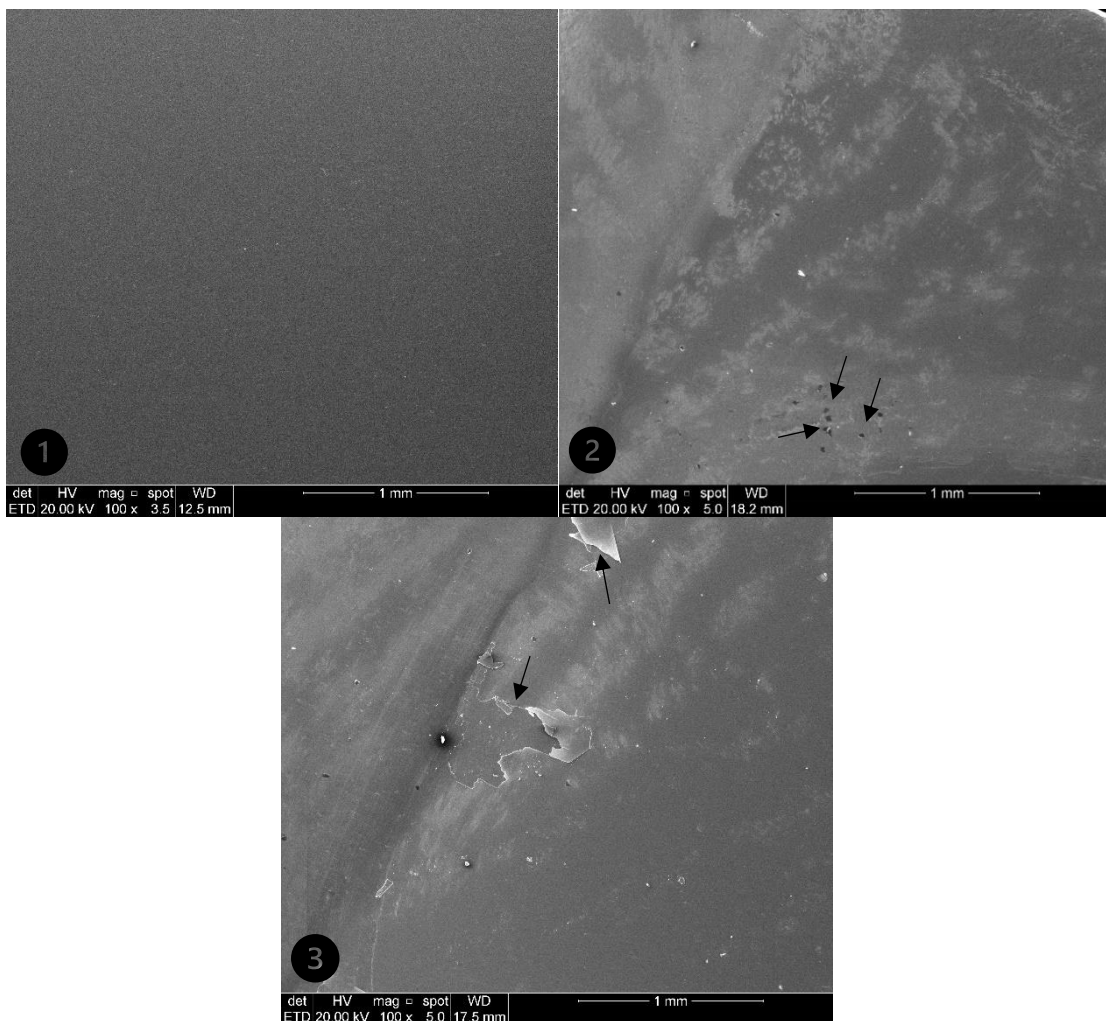


Figura 59 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura com aumento em 100x da superfície do filme fino tipo multicamada Mu2. Sendo parte 1 antes da corrosão, a parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu2.1 e a parte 3 após a corrosão da amostra Mu2.2.

Por fim, tem-se o resultado das taxas de corrosão para os filmes finos do tipo multicamada NbN/MoS<sub>2</sub> com arranjo Mu3 (sendo o revestimento com a menor espessura das camadas de MoS<sub>2</sub>).

E como pode ser visto na Fig. 60 o resultado foi ainda mais satisfatório do que os revestimentos Mu1 e Mu2 tendo uma taxa de corrosão de  $1.10^{-6}$  mm/ano. Isso mostrou que quanto maior a camada de NbN melhor foi o comportamento do revestimento protetor em relação a corrosão. A Fig. 61 mostra as curvas de potencial, também com 15 varreduras.

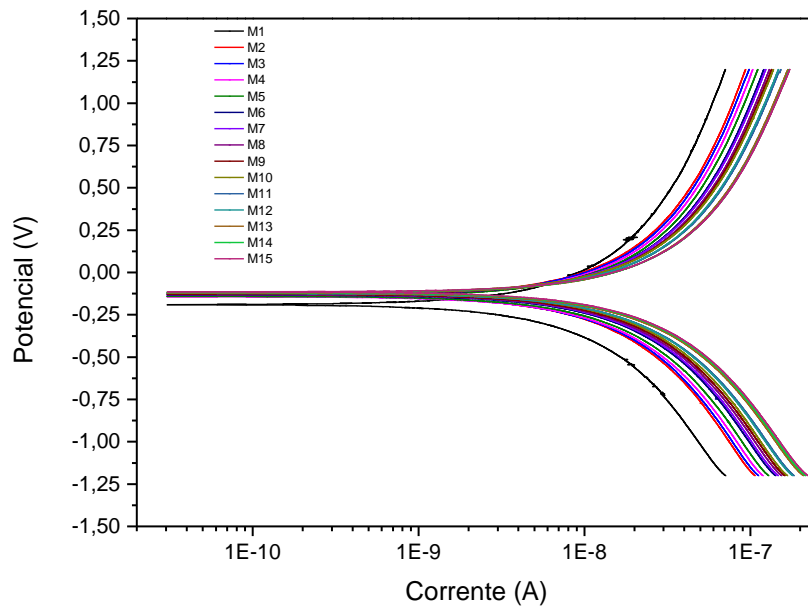


Figura 60 - Curvas de corrosão em modo de varredura linear do filme fino tipo multicamada Mu3.

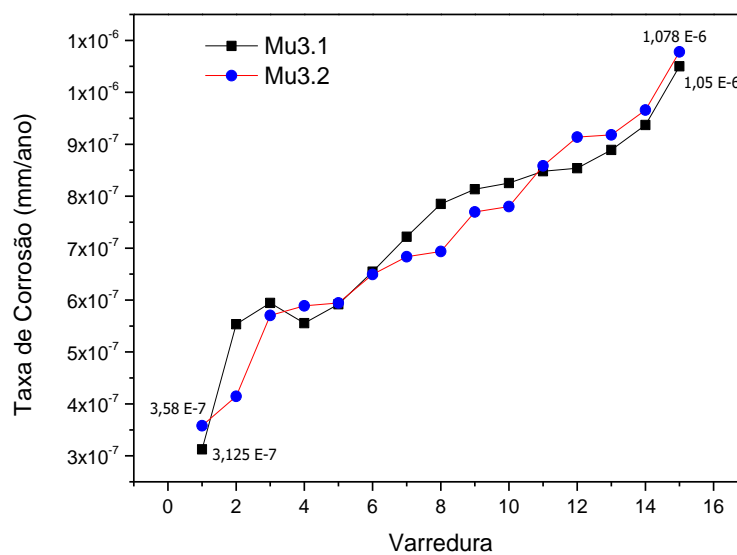


Figura 61 - Taxa de corrosão calculadas pelas curvas de Tafel do filme fino tipo multicamada Mu3. Em preto amostra 1 (Mu3.1) e em azul amostra 2 (Mu3.2).



Na Fig. 62 parte 1 pode-se observar a superfície do revestimento Mu3 antes do processo de corrosão. A parte 2 e 3 da Fig. 62 mostram a imagem de MEV feitas após a corrosão das multicamadas Mu3.1 e Mu3.2, respectivamente. E observa-se que não houve pontos de corrosão significativos. As análises mostraram que os revestimentos do tipo multicamada são mais uniformes e densos dificultando o processo de corrosão, isso acontece também pelo fato do NbN ter uma estrutura colunar porosa como mostra o estudo (BENKAHOUL et al., 2004) e as camadas de MoS<sub>2</sub> atua interrompendo o crescimento colunar, dificultando a corrosão nesses poros.

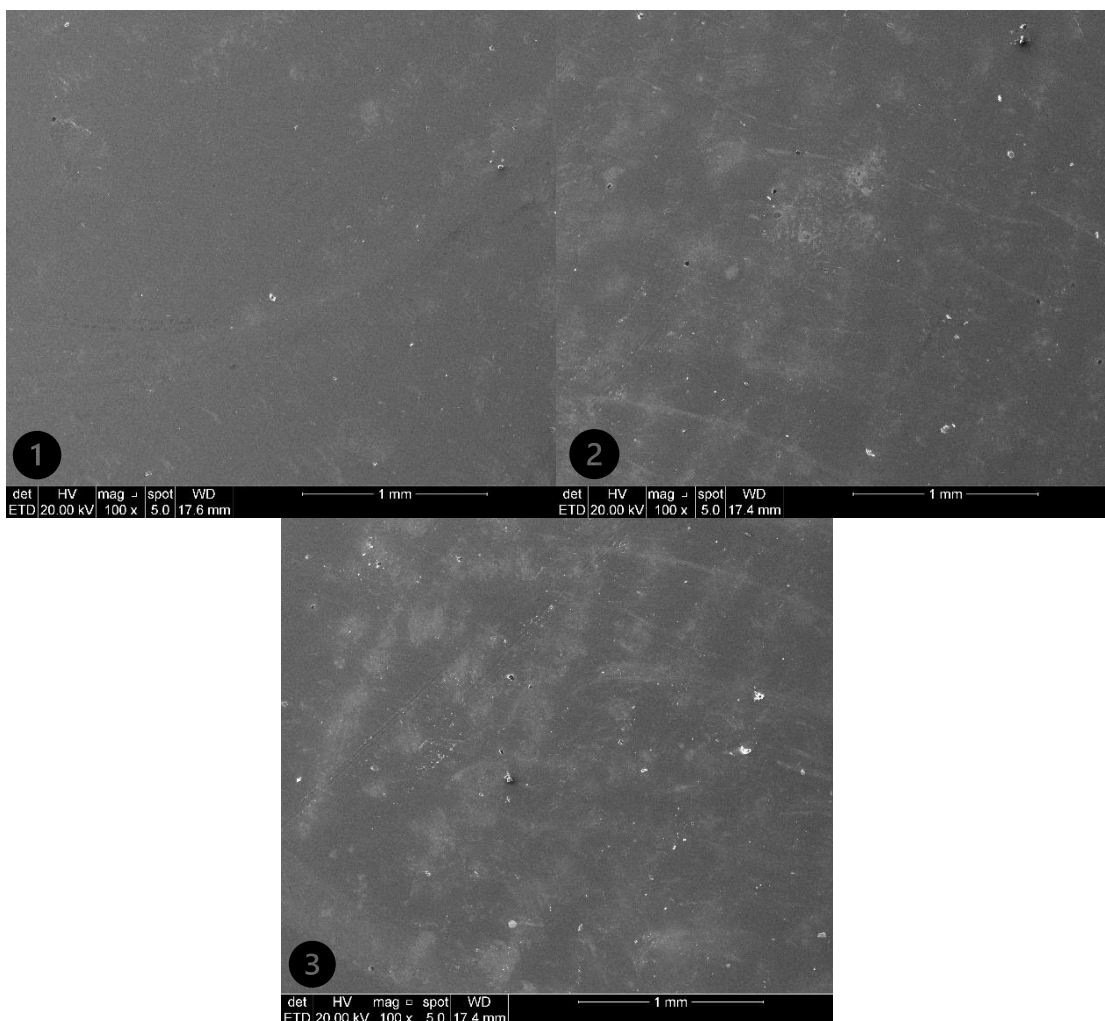


Figura 62 - Imagem da superfície do filme fino tipo multicamada Mu3 . A parte 1 mostra a superfície antes da corrosão, a parte 2 após 15 varreduras de corrosão da amostra Mu3.1 e a parte 3 após a corrosão da amostra Mu3.2.

## 5.7. Ensaio de Desgaste por Fretting

Antes de dar início ao ensaio de desgaste foi realizado um teste de rugosidade superficial das amostras, em 4 pontos diferentes da superfície para ter uma média. Segue abaixo na Tabela 5.1 a média dos valores encontrados para cada amostra:

Tabela 5.1. Média dos valores de rugosidade superficial.

<b>Aço Inoxidável 316L S/ Revestimento (<math>\mu_m</math>)</b>	<b>Revestimento Monolítico MoS<sub>2</sub> (<math>\mu_m</math>)</b>	<b>Revestimento Monolítico de NbN (<math>\mu_m</math>)</b>	<b>Mu1 (<math>\mu_m</math>)</b>	<b>Mu2 (<math>\mu_m</math>)</b>	<b>Mu3 (<math>\mu_m</math>)</b>
0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
0.02	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03
0.02	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03
0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03
<b>M=0.025</b>	<b>M=0.035</b>	<b>M=0.045</b>	<b>M=0.0375</b>	<b>M=0.0325</b>	<b>M=0.03</b>

Os respectivos valores de rugosidade são importantes para auxiliar na análise dos resultados do ensaio de fricção pois afeta diretamente o coeficiente de fricção e consequentemente o coeficiente de desgaste. O software do equipamento foi configurado como já descrito anteriormente, após o ensaio o programa calcula o valor do coeficiente de fricção automaticamente, tal valor é adimensional que vai de zero a um. Isso significa que quanto mais próximo de zero é o valor do coeficiente menor atrito é causado entre a superfície da amostra e a ponta de desgaste.

A Fig. 63 mostra o ensaio de desgaste em duas amostras de aço inoxidável 316L sem revestimento. O coeficiente de desgaste das duas amostras ensaiadas ficaram bem próximos COF1 foi de 0,213 e COF2 0,187. Num recente estudo voltado para biomedicina (GUZMAN et al., 2018) foi utilizado aço inoxidável 316L sem revestimento e foi realizado um ensaio de desgaste pino disco com um COF de 0,35, ou seja, quase o dobro do valor encontrado neste trabalho.

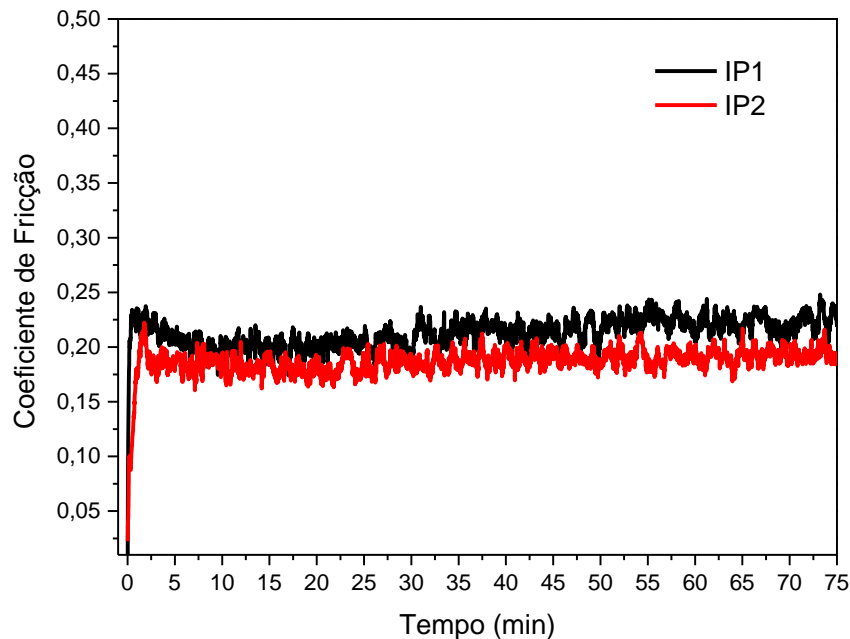


Figura 63 - Coeficiente de Fricção do aço inoxidável 316L sem revestimento. Em preto a amostra 1 (IP1) e em vermelho amostra 2 (IP2).

Na Fig. 64 pode-se observar as amostras revestidas com os filmes finos monolíticos de NbN e MoS<sub>2</sub>. Em vermelho está o espectro do nitreto de nióbio e em preto o de dissulfeto de molibdênio. Nota-se que o MoS<sub>2</sub> logo nos primeiros 5 minutos de ciclagem o COF se manteve abaixo de 0,05, pois as interações das lamelas são originadas por forças fracas de Van der Waals na qual, de fato são deformadas plasticamente formando uma camada lubrificante, no entanto, depois o COF aumentou tendo um valor final de 0,194 bem próximo dos valores das amostras IP1 e IP2, indicando o arrancamento do filme. Na literatura (SHANG et al., 2018) o COF final encontrado para o MoS<sub>2</sub> foi de 0,210 sendo então maior do que foi encontrado neste trabalho.

Analisando agora o filme fino de NbN tem-se um pico de atrito inicial formado possivelmente por ser uma superfície mais porosa e além disso, com o atrito cíclico aplicado gerando aquecimento no local pode criar a formação de detritos de óxidos de Nióbio como mostra a literatura (CONSTABLE et al., 2000) causando perturbação e aumentando o COF, até que algum tempo depois chega num limite provocando o arrancamento do filme diminuindo então o COF para valores semelhantes aos das amostras IP1 e IP2, indicando que de fato o filme foi removido tendo um valor final do

COF de 0,205. Um filme fino de NbN com estrutura cúbica depositado também sobre aço inoxidável 316L foi encontrado na literatura (GUZMAN et al., 2018) e mostrou no ensaio pino-disco realizado um valor de COF de 0,275 significativamente maior do valor encontrado neste trabalho.

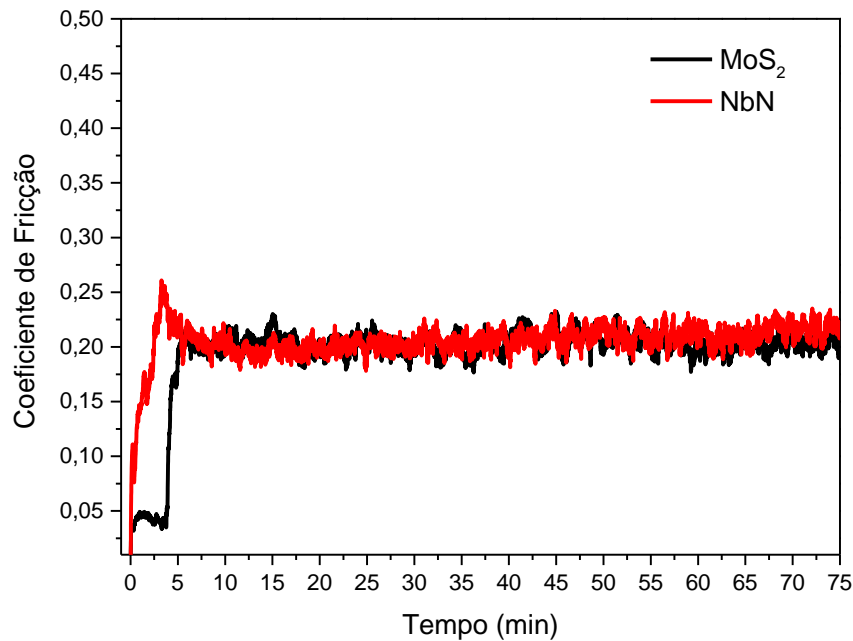


Figura 64 - Coeficiente de Fricção dos filmes monolíticos MoS<sub>2</sub> (em preto) e NbN (em vermelho).

Para os revestimentos do tipo multicamada a junção dos dois materiais teve um bom progresso, se comparado com os filmes monolíticos. Como pode-se notar no primeiro arranjo de camadas Mu1 com uma espessura maior de MoS<sub>2</sub>. A Fig. 65 mostra o espectro sendo em preto amostra Mu1.1 e vermelho amostra Mu1.2. No primeiro momento do ensaio pode-se perceber um pequeno pico devido ao regime transiente inicial causado pela interação da aspereza do material com a ponta de desgaste, no entanto, COF se manteve em aproximadamente 0,04 durante todo o ensaio. Isso acontece possivelmente pelo fato de o MoS<sub>2</sub> ser um lubrificante sólido e, além disso, atua como uma camada de ligação macia que facilita a absorção de energia diante de uma força cíclica aplicada. Foi encontrado num trabalho postado recentemente (ZHANG; LIU; LI, 2019) filmes finos do tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> depositados sobre silício apresentou valores de COF de 0,2 a 0,3 muito maior se comparados com os resultados obtidos neste trabalho.

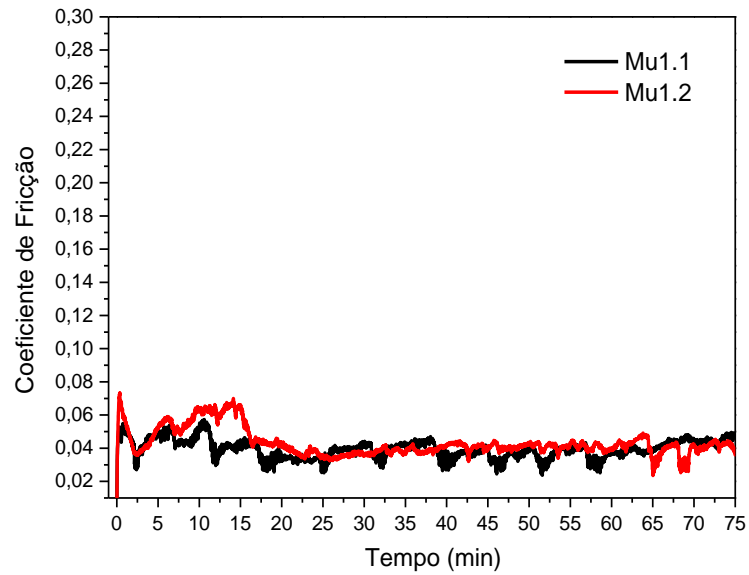


Figura 65 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu1, em preto amostra 1 (Mu1.1) e em vermelho amostra 2 (Mu1.2).

A Fig. 66 indica o revestimento Mu2.1 em preto e Mu2.2 em vermelho onde é possível observar que o COF se manteve em aproximadamente 0,05 até momentos após 55 min devido a camada mais fina de MoS<sub>2</sub> e, portanto, o COF final foi de 0,072.

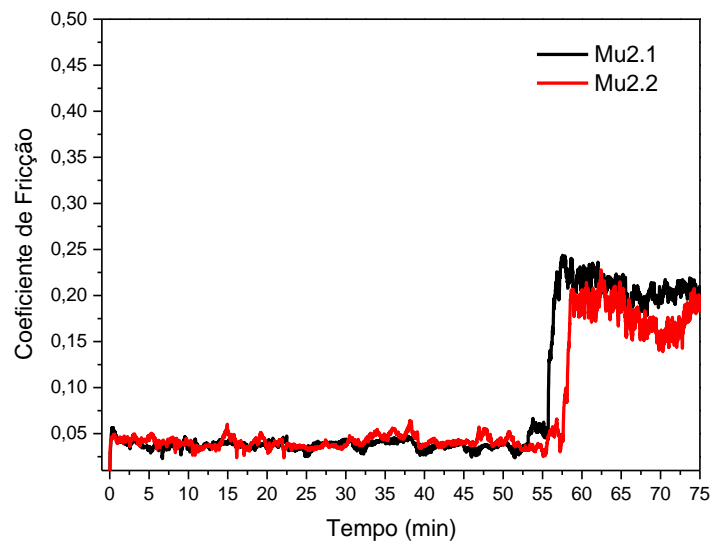


Figura 66 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu2, em preto amostra 1 (Mu2.1) e em vermelho amostra 2 (Mu2.2).

No terceiro arranjo de camadas Mu3, tem-se em preto Mu3.1 e em vermelho Mu3.2 . Ocorreu o que já era esperado, conforme dito acima com a diminuição da espessura da camada do lubrificante sólido, diminui o tempo que o revestimento se mantém com uma película protetora na superfície da amostra e conseqüentemente aumenta o coeficiente de fricção como mostra a Fig. 67. O COF final ficou cerca de 0,16.

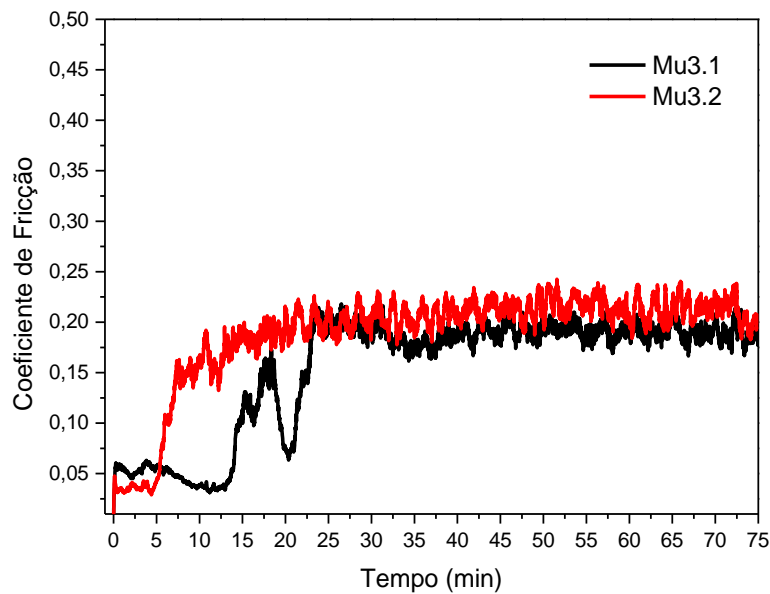


Figura 67 - Coeficiente de Fricção do Filme Fino tipo Multicamada Mu3, em preto amostra 1 (Mu3.1) e em vermelho amostra 2 (Mu3.2).

Com os ensaios realizados e o coeficiente de fricção de todos os revestimentos obtidos a próxima etapa é utilizar as equações (1 a 6) descritas no Capítulo 4 seção 4.4.5. Pois a taxa e o coeficiente de desgaste são calculados a partir do volume removido (volume removido da superfície do material) dado em  $\text{mm}^3/\text{mm}$ . Além disso, é preciso mensurar algumas medidas, a dureza de cada uma das amostras e o MEV da superfície desgastada para saber o comprimento ( $w$ ) e largura ( $C$ ) da trilha deixada pelo contato ponta esférica-amostra.

A Tabela 5.2 mostra todos os resultados calculados. Foram feitos ensaios em duplicata de todas as amostras com exceção dos filmes monolíticos por conta de disponibilidade de amostras.

É possível perceber que as maiores variações foram no coeficiente de desgaste pois o mesmo é dependente da dureza do material. Já o volume removido depende do comprimento e largura da trilha que por sinal devido o stroke fixo ficaram bem próximos.

No entanto, pode-se observar uma diferença significativa nos coeficientes de fricção apresentados acima, assim como nas imagens de MEV percebe-se um ataque mais agressivo para os filmes tipo multicamada com a diminuição da espessura de MoS<sub>2</sub>. Para as amostras de aço inoxidável 316L sem revestimento, teve um coeficiente de desgaste baixo em relação os filmes tipo multicamada e o filme monolítico de NbN, devido ter uma dureza baixa. O menor coeficiente de desgaste foi do filme monolítico de MoS<sub>2</sub>. Além disso, o revestimento que mostrou ter um melhor potencial em relação ao desgaste foi a multicamada Mu1 (maior camada de MoS<sub>2</sub>).

Tabela 5.2. Resultados dos cálculos das amostras submetidas ao ensaio de desgaste.

Nomenclatura	Volume Removido (mm <sup>3</sup> )	Coefficiente de Desgaste (adim.)	Taxa de Desgaste (mm <sup>3</sup> /mm)
IP1	81,47	0,65	9,04x10 <sup>-4</sup>
IP2	73,72	0,59	8,20x10 <sup>-4</sup>
NbN	77,75	3,80	8,60x10 <sup>-4</sup>
MoS <sub>2</sub>	72,89	0,34	8,00x10 <sup>-4</sup>
Mu1.1	89,10	1,38	9,90x10 <sup>-4</sup>
Mu1.2	63,00	0,98	7,00x10 <sup>-4</sup>
Mu2.1	83,00	2,73	9,20x10 <sup>-4</sup>
Mu2.2	77,17	2,54	8,57x10 <sup>-4</sup>
Mu3.1	81,73	3,67	9,08x10 <sup>-4</sup>
Mu3.2	73,93	3,32	8,21x10 <sup>-4</sup>

Vale ressaltar que as multicamadas Mu1 e Mu2 tiveram coeficientes de fricção extremamente baixos se comparados com os revestimentos monolíticos e as amostras IP1 e IP2. De modo geral os valores encontrados para Mu2 e Mu1 ficaram cerca de 3 a 5 vezes menor, respectivamente.

A Fig. 68 parte 1 e 2 é referente a amostra 1 (IP1) e a parte 3 e 4 a amostra 2 (IP2) que correspondem ao aço inoxidável sem revestimento.

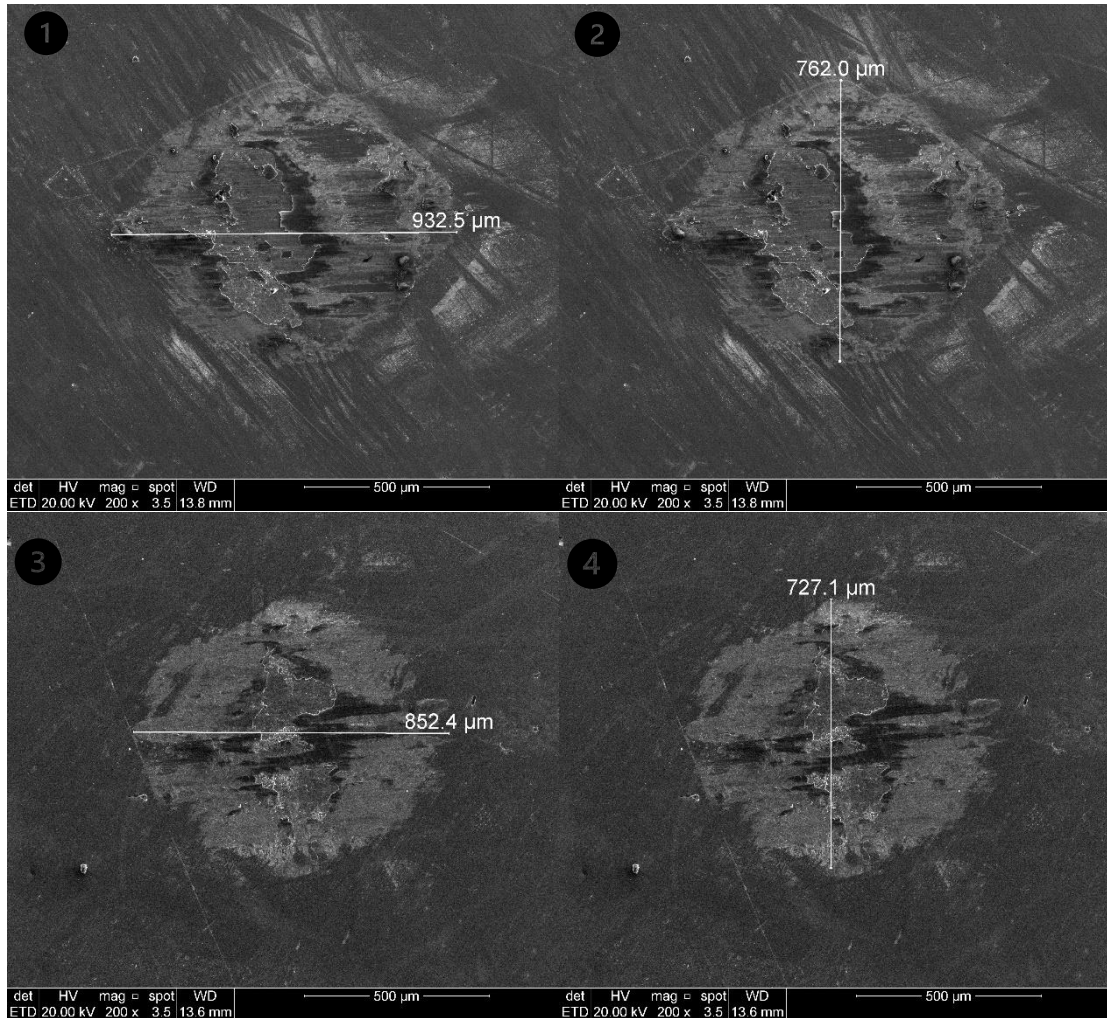


Figura 68 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras de Aço Inoxidável 316L sem revestimento, onde a parte 1 e 2 refere-se a amostra ensaiada 1 e a parte 3 e 4 a amostra 2.

As próximas medidas são referentes as amostras revestidas com os filmes finos monolíticos. Para essas amostras foram ensaiadas uma de cada apenas devido a disponibilidades de amostras. Na Fig. 69 parte 1 e 2 se encontra as medidas da trilha para o revestimento de NbN e a parte 3 e 4 os valores do MoS<sub>2</sub>.



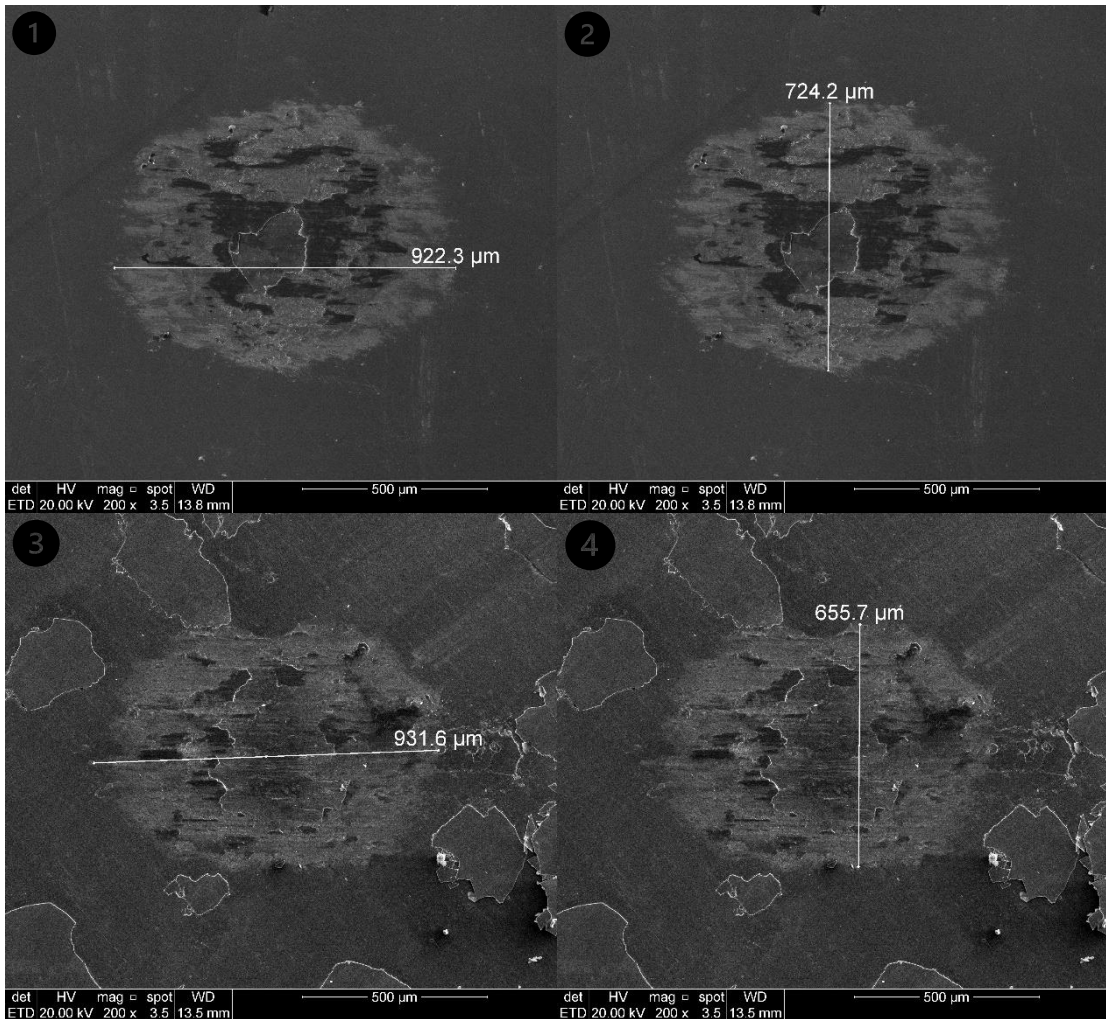


Figura 69 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos monolíticos. Parte 1 e 2 correspondem ao NbN e 3 e 4 ao filme de MoS<sub>2</sub>.

Os revestimentos do tipo multicamada forem feitos em duplicata para ter confiabilidade de resultados. A Fig. 70 foi dividida em 4 partes sendo a parte 1 e 2 amostra Mu1.1 e a parte 3 e 4 Mu1.2. Observando a imagem de MEV pode-se notar que houve uma facilidade de escorregamento durante o ensaio, pois na superfície das amostras não foi identificado um dano muito significativo.

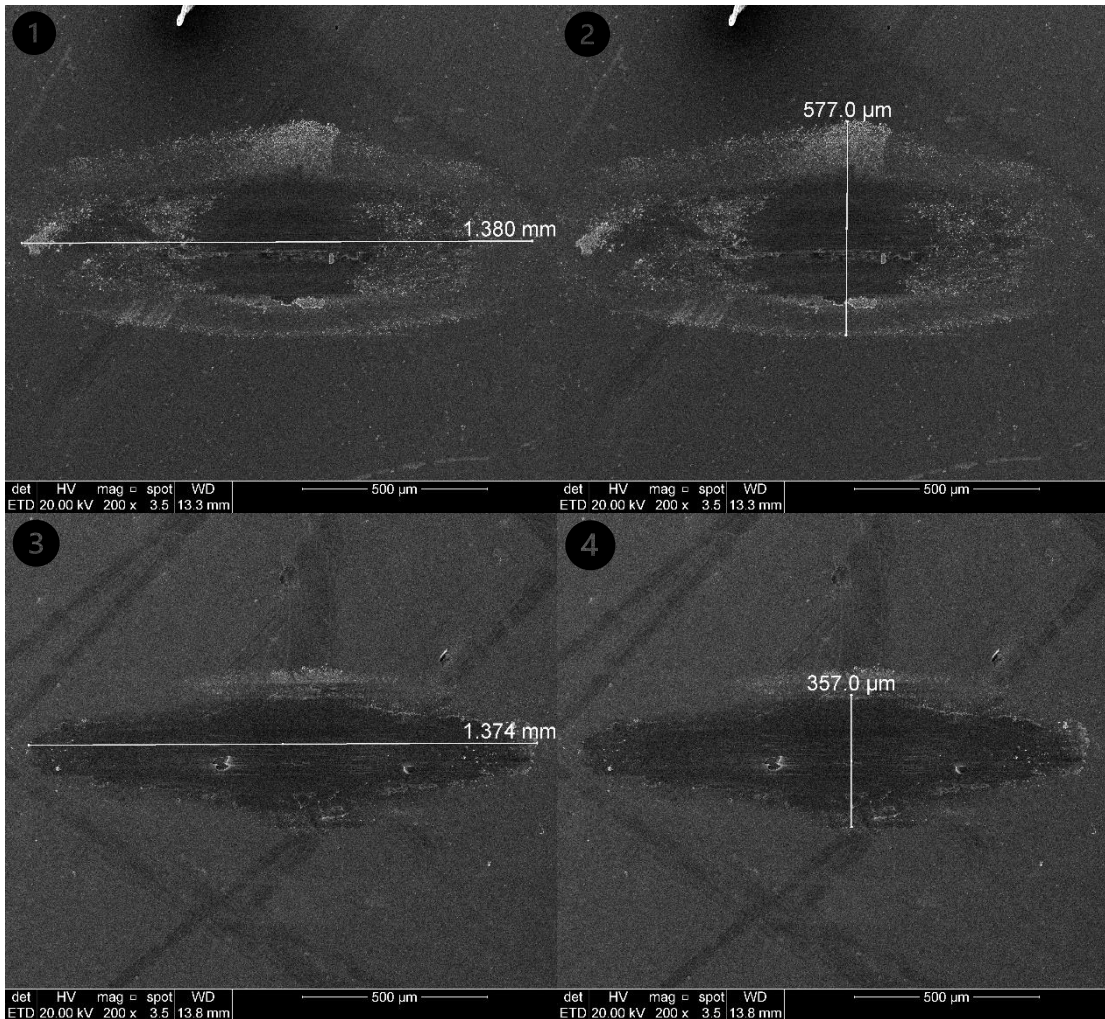


Figura 70 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada  
Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu1.1 e 3 e 4 a amostra Mu1.2.

Na multicamada Mu2 já se consegue perceber um desgaste mais agressivo tendo a quebra do filme, isso também pode ser visto anteriormente na Fig. 66 onde coeficiente de fricção foi maior. Observa-se mais detalhes na Fig. 71 abaixo, onde a parte 1 e 2 é referente a multicamada Mu2.1 e a parte 3 e 4 refere-se a Mu2.2.

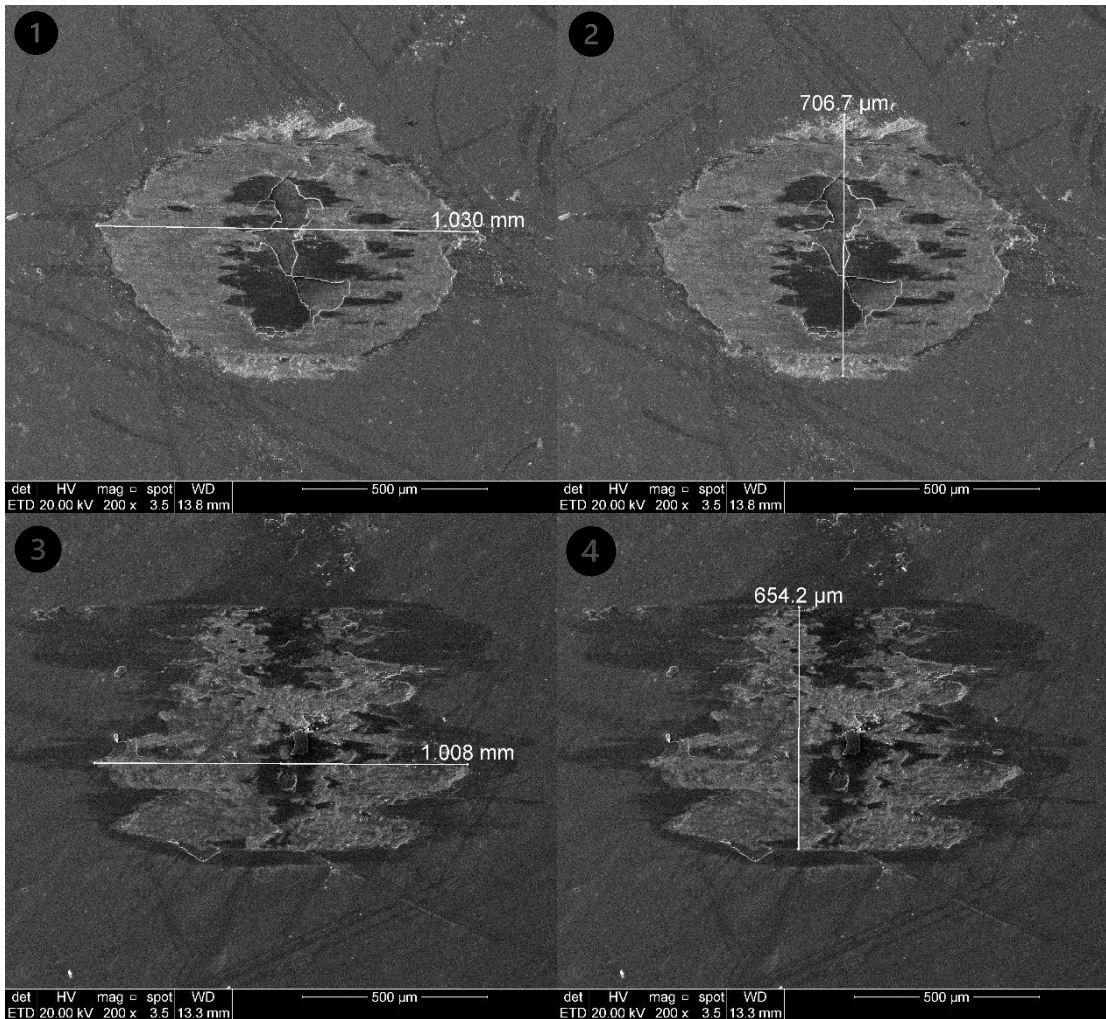


Figura 71 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada  
Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu2.1 e 3 e 4 a amostra Mu2.2.

Na multicamada Mu3 o desgaste foi ainda maior o que já era esperado conforme mostrou o coeficiente de fricção na Fig.67. A Fig. 72 mostra detalhes, onde a parte 1 e 2 é referente a multicamada Mu3.1 e a parte 3 e 4 refere-se a Mu3.2.

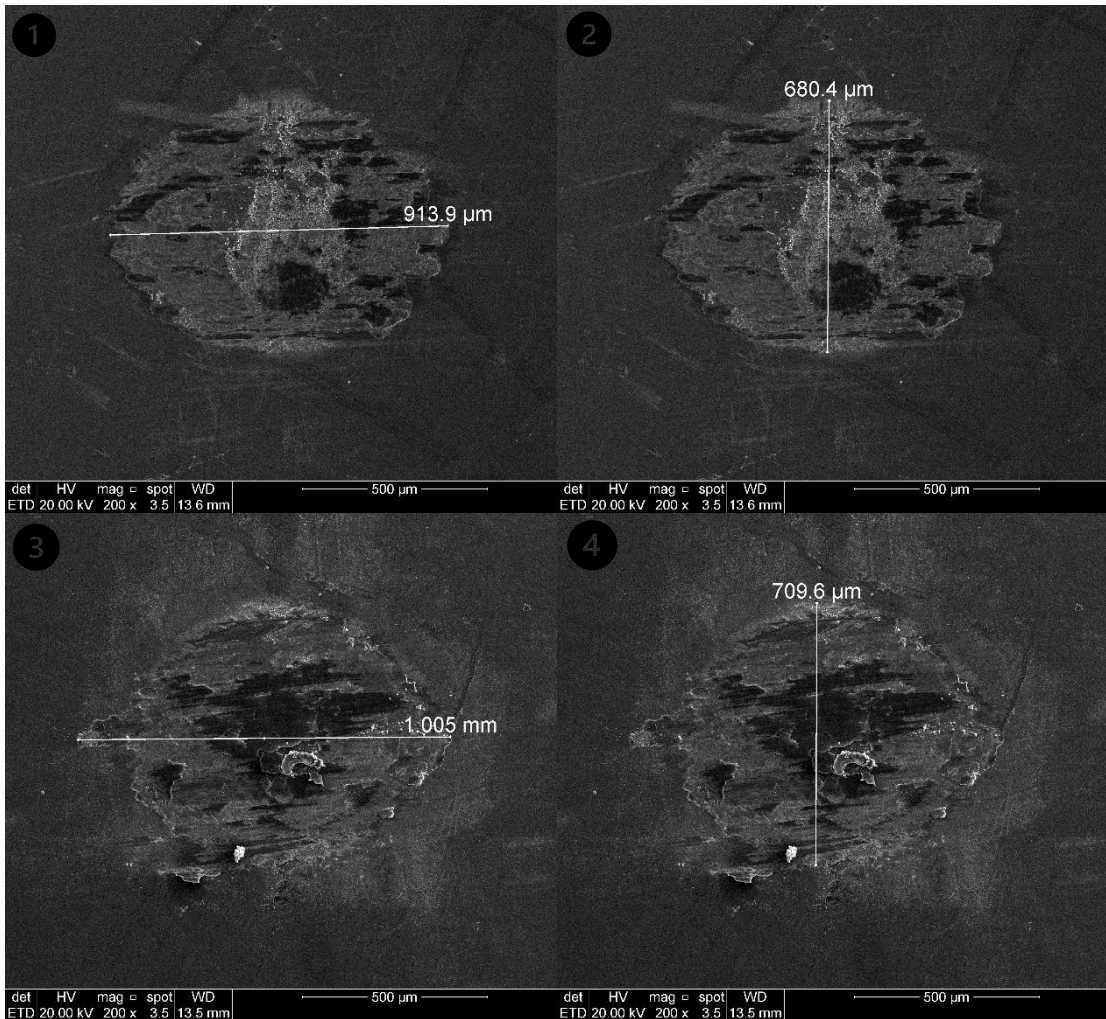


Figura 72 - Imagem de MEV aumentada em 200x das amostras com revestimentos tipo multicamada  
Parte 1 e 2 correspondem a amostra Mu3.1 e 3 e 4 a amostra Mu3.2.

### 5.8. Nano dureza IHT

A dureza das fases mistas está relacionada com a dureza intrínseca de cada fase constituinte e com a morfologia do filme. Se a dureza intrínseca de cada fase está relacionada à coesão-energia e à covalência de ligação, é possível dizer que a morfologia dos filmes é controlada pelos parâmetros de deposição, por exemplo, no caso do NbN a pressão parcial ou a quantidade de nitrogênio e temperatura do substrato podem influenciar significativamente na estrutura formada, essa variação pode também alterar o tamanho dos grãos formados influenciando na dureza final do revestimento. (SANDU et al., 2006)

Os resultados obtidos na nano dureza estão sendo mostrados no gráfico 5.1, onde do lado esquerdo no eixo das ordenadas tem-se a dureza em GPa (símbolo vermelho) e no lado direito aparece o módulo de Young (E) também em GPa (símbolo preto).

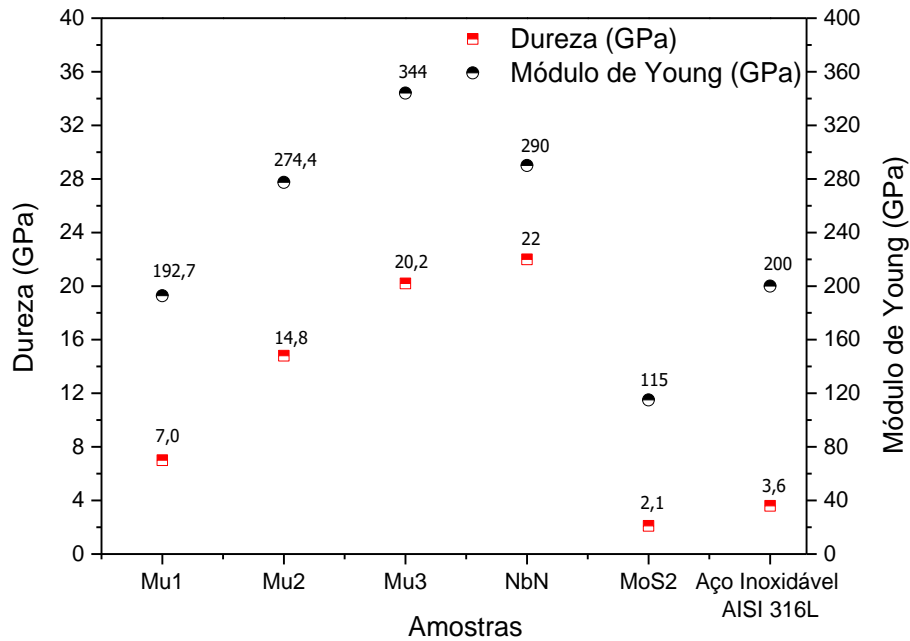


Gráfico 1 - Valores da dureza e módulo de Young em GPa para os filmes finos tipo multicamadas e monolíticos.

Os valores medidos de dureza da amostra de aço inoxidável AISI 316L foi de aproximadamente 3,6 GPa com módulo de elasticidade de 200 GPa como mostra no gráfico 1, o que confere com a literatura (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

Para os filmes monolíticos os resultados foram:

O filme fino de NbN com espessura de cerca de  $1\mu$  depositado em substrato de aço inoxidável, os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram cerca de 22 e 290 GPa, respectivamente. O que corrobora com o resultado consultado em (VELASCO; OLAYA; RODIL, 2016).

Um estudo reportado em (BENKAHOUL et al., 2004) indicou que os valores de dureza e módulo de elasticidade para filmes finos depositados por *magnetron sputtering* podem ser governados pelo tipo e quantidade das fases presentes. A espessura dos filmes apresentados nesta referência variou de 1 a  $1.9\mu\text{m}$  e ainda mostrou que para uma concentração maior da estrutura hexagonal foram encontradas

durezas de aproximadamente 40 GPa, e cerca de 25 GPa os filmes finos com concentração maior da estrutura cúbica.

Uma explicação referente a essa diferença de dureza e módulo de elasticidade é apontada, devido as fases formadas. A estrutura hexagonal é formada por grãos menores sendo mais densa e conseqüentemente tendo maior H e E.

Neste trabalho, na seção 5.2 a análise de DRX mostrou duas fases formadas para o NbN, são elas: cúbica e tetragonal. Isso pode explicar a queda de dureza.

No revestimento de MoS<sub>2</sub> os valores medidos mostraram 2,1 GPa para H e 115 GPa para E. Uma dureza baixa já era esperado devido a característica de lubrificante sólido do MoS<sub>2</sub>, além disso, o objetivo de empregar este material foi exatamente para explorar esse aspecto de ductilidade utilizando-o como uma camada de ligação. Um artigo recente mostra valores parecidos (SUN et al., 2020).

Nas modulações dos filmes finos tipo multicamada foram encontrados os seguintes valores, aproximadamente:

Mu1 – 7 GPa para H e 192,7 GPa

Mu2 – 14,8 GPa para H e 277,4 GPa

Mu3 – 20,2 GPa para H e 344 GPa

Tais resultados não foram muito eficientes se comparado com a literatura (ZHANG; LIU; LI, 2019) que encontrou para sua melhor multicamada um valor de dureza de 30,4 GPa e 431 GPa de módulo de elasticidade. Contudo, isso ocorreu para filmes bem menos espessos com camadas de MoS<sub>2</sub> de 0.8 nm e 1.2 nm para o NbN.

Com uma camada menos espessa de MoS<sub>2</sub> com uma variação de cerca de 100 nm em cada arranjo, a dureza (H) aumentou quase que o dobro e o módulo de elasticidade (E) acompanhou um crescimento de aproximadamente 80 GPa em cada modulação de multicamada.

Como já citado no capítulo anterior, existe uma forte evidência que o módulo de elasticidade pode ter uma importante influência no comportamento de desgaste do material. Em particular, a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade tem sido mostrada por vários autores como sendo um parâmetro mais adequado para prever a resistência ao desgaste do que a dureza isoladamente. Alguns estudos utilizam H/E (LEYLAND; MATTHEWS, 2000) outros  $H^3/E^2$  (LA ROCHE YEPES et al., 2013) ou  $H/E^2$ .

Na Tabela 5.3 pode ser visto os cálculos da razão entre a dureza e módulo de elasticidade utilizando as três fórmulas apresentadas acima. No entanto, não foi possível observar nenhuma correlação entre os resultados encontrados. Logo, nada pode ser concluído, tendo em vista que não foi possível determinar um comportamento teórico com as medidas de H e E.

Tabela 5.3. Resultados dos cálculos da razão H e E.

<b>Nomenclatura</b>	<b>COF</b>	<b>Coefficiente de Desgaste (adim.)</b>	<b>H/E</b>	<b>H/E<sup>2</sup></b>	<b>H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup></b>
IP1	0,213	0,65	0,018	9x10 <sup>-5</sup>	1,16x10 <sup>-3</sup>
IP2	0,187	0,59			
NbN	0,205	3,80	0,076	2,6x10 <sup>-4</sup>	7x10 <sup>-4</sup>
MoS <sub>2</sub>	0,194	0,34	0,018	1,6x10 <sup>-4</sup>	0,126
Mu1.1	0,04	1,38	0,036	1,88x10 <sup>-4</sup>	9,23x10 <sup>-3</sup>
Mu1.2		0,98			
Mu2.1	0,072	2,73	0,053	1,92x10 <sup>-4</sup>	0,042
Mu2.2		2,54			
Mu3.1	0,16	3,67	0,058	1,70x10 <sup>-4</sup>	0,07
Mu3.2		3,32			

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizadas deposições sobre aço inoxidável AISI 316L de filmes finos do tipo multicamada de NbN/MoS<sub>2</sub> variando os comprimentos de modulação, a fim de atuar como revestimento protetor contra corrosão e desgaste na área de óleo e gás, além de estudar também as características dos filmes monolíticos separadamente para assim perceber um possível mudança de comportamento com a junção dos compostos.

Em resumo, os filmes finos monolíticos e multicamadas foram obtidos e formaram revestimentos estáveis sobre o substrato de aço inoxidável AISI 316L.

Nos revestimentos do tipo multicamada, a estrutura cristalina se manteve a mesma para todas as modulações, porém sugeriram alguns picos de enxofre indicando que em algum momento da deposição o S segregou. Para os filmes finos de NbN houve uma mudança de fase induzida pelos parâmetros de deposição, na qual originalmente mostrou uma estrutura hexagonal (fase  $\beta$ ) e após as deposições passou a ser uma mistura das fases cúbica (fase  $\delta$ ) e Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> tetragonal ( $\gamma$ ).

As análises de corrosão indicaram resultados satisfatórias, visto que todos os revestimentos depositados tiveram uma resistência à corrosão mais elevada do que o substrato sem revestimento. Contudo, a combinação do NbN/MoS<sub>2</sub> mostrou-se superior aos revestimentos monolíticos, isso se deu possivelmente pelo fato do Nitreto de Nióbio ter uma estrutura colunar porosa, na qual o dissulfeto de molibdênio se acomoda nesses poros funcionando como uma espécie de tampão, de tal forma que obstruindo esses poros dificulta a oxidação. A multicamada com maior eficiência contra corrosão foi a com maior camada de NbN, ou seja, Mu3.

Foi observado nos testes de IHT que o revestimento de MoS<sub>2</sub> teve dureza (H) e módulo de elasticidade (E) abaixo dos valores obtidos para o aço inoxidável AISI 316L sem revestimento, entretanto, no caso do filme fino de NbN as medidas de H e E mostraram um valor de 22 GPa e 290 GPa, respectivamente. Nos revestimento do



tipo multicamada foi observado um decréscimo de H e E de acordo com o aumento da espessura da camada de MoS<sub>2</sub>. A multicamada com maior H e E foi a Mu3.

Na análise de desgaste por fretting os revestimentos monolíticos não obtiveram resultado significativo no COF se comparado com o aço inoxidável sem revestimento, no entanto, as multicamadas se mostraram superiores tendo melhor resposta no revestimento com maior espessura de MoS<sub>2</sub> (Mu1) pela característica já conhecida de lubrificação sólida deste material.

Analisando todos os resultados dos estudos feitos nesse trabalho, percebeu-se que para os filmes tipo multicamadas houve um comportamento superior aos revestimentos monolíticos em relação a resistência à corrosão e desgaste. Indicando que a junção desses dois materiais aprimoraram características individuais já conhecidas de cada material, portanto, a fim de escolher uma melhor combinação dos resultados, tem-se o revestimento intermediário Mu2 que mostrou ser eficiente tanto para o desgaste quanto para corrosão. Apesar da multicamada Mu3 ter tido o maior valor de H e E, além de melhor resistência à corrosão poderia ser uma forte candidata para atuar como revestimento protetor, se não tivesse apresentado o pior COF e conseqüentemente o pior resultado no ensaio de desgaste.

## 7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que o ambiente da indústria de óleo e gás está cada vez mais hostil sempre trazendo desafios e em busca por materiais cada vez mais tecnológicos e resistentes, sendo assim, sugere-se como perspectivas para trabalhos futuros:

- Realizar deposições de camadas mais finas;
- Fazer análise tribocorrosiva.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARAGIOLA, R. A. **Sputtering: Survey of observations and derived principles** *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* Royal Society, , 15 jan. 2004.
- BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W. **Sputtering by particle bombardment : experiments and computer calculations from threshold to MeV energies**. [s.l.] Springer, 2007.
- BENKAHOUL, M. et al. Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN<sub>x</sub> thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, p. 178–183, 2004.
- BENKAHOUL, M. et al. Electronic states and physical properties of hexagonal h -Nb<sub>2</sub>N and y V -NbN nitrides. v. 494, p. 190–195, 2006.
- BERGER, M. et al. The multilayer effect in abrasion - optimising the combination of hard and tough phases. **Surface and Coatings Technology**, v. 116–119, p. 1138–1144, 1999.
- BLANDO, E. Estudo, Desenvolvimento E Caracterização De Revestimentos Do Tipo Super-Rede De Dureza. **Programa De Pós – Graduação Em Engenharia De Minas, Metalúrgica E De Materiais Da Ufrgs**, p. 1–136, 2005.
- CARTER, G. (GEORGE). **Ion bombardment of solids**. London: Heinemann, 1968.
- CHEN, L.; LIU, Z.; SHEN, Q. Enhancing tribological performance by anodizing micro-textured surfaces with nano-MoS<sub>2</sub> coatings prepared on aluminum-silicon alloys. **Tribology International**, v. 122, n. November 2017, p. 84–95, 2018.
- CONSTABLE, C. P. et al. Structural determination of wear debris generated from sliding wear tests on ceramic coatings using Raman microscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 18, n. 4, p. 1681–1689, 2000.
- FLÁVIUS, E.; SANDES, D. O. Universidade de Brasília Universidade de Brasília. 2011.
- GHORBANI-ASL, M. et al. Electromechanics in MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>: Nanotubes vs. monolayers. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1–8, 2013.
- GUZMAN, P. et al. Tribocorrosion behavior of niobium-based thin films for biomedical applications. **Tribology in Industry**, v. 40, n. 4, p. 624–632, 2018.
- HE, D. et al. Improving the mechanical and tribological properties of TiB<sub>2</sub>/a-C nanomultilayers by structural optimization. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p.

3356–3363, 2018.

HOVSEPIAN, P. E. et al. Corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings grown by various physical vapour deposition techniques. **Thin Solid Films**, v. 488, n. 1–2, p. 1–8, 2005.

HSIEH, J. H. et al. Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 108–109, p. 132–137, 1998.

HÜBLER R. **Revestimentos Protetores Com Filmes Finos de TiN e Multicamada de Ti/TiN**. [s.l.] UFRGS, 1994.

JIAO, P. et al. Tribological properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets solid lubricant planted on TiO<sub>2</sub> nanotube array bed. **Tribology International**, v. 125, n. February, p. 12–16, 2018.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

LA ROCHE YEPES, J. DE et al. Mechanical and Tribological Properties of Ti/TiN Bilayers. v. 80, p. 115–122, 2013.

LENGAUER, W. et al. Phase reactions in the Nb-N system below 1400°C. **Acta Materialia**, v. 48, n. 10, p. 2633–2638, 14 jun. 2000.

LEWIS, D. B. et al. The effect of (Ti+Al):V ratio on the structure and oxidation behaviour of TiAlN/VN nano-scale multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 177–178, p. 252–259, 2004.

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

LI, H. et al. Structure and tribological behavior of Pb-Ti/MoS<sub>2</sub> nanoscaled multilayer films deposited by magnetron sputtering method. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 48–54, 2018.

LI, W. et al. Structure, mechanical properties and thermal stability of CrAlN/ZrO<sub>2</sub> nanomultilayers deposited by magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 562, p. 5–10, 2013.

LI, X.; ZHU, H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 1, p. 33–44, 1 mar. 2015.

LIU, M. X. et al. Scale dependent plastic deformation of nanomultilayers with competitive effects of interphase boundary and grain boundary. **Materials Science**

**and Engineering A**, v. 477, n. 1–2, p. 295–299, 2008.

MAISSEL, L. I.; GLANG, R. **Handbook of thin film technology**, [s.l.] McGraw-Hill, 1970.

MAMUN, M. A. et al. Nanomechanical properties of NbN films prepared by pulsed laser deposition using nanoindentation. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 10, p. 4308–4313, 2012.

MAXIMATOR, S. A. **Air Driven , High Pressure Liquid Pumps**. Disponível em: <<https://maximator.com.br/catalogos/bombas-hidropneumaticas/MAXIMATOR-High-Pressure-Pumps-07-2017.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2021.

NI, W. et al. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 18, p. 4028–4030, 1 nov. 2004.

NORDIN, M. et al. Wear and failure mechanisms of multilayered PVD TiN/TaN coated tools when milling austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, p. 240–246, 2000.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. experiments. n. 1, 1992.

PAPP, S. et al. Multilayered nanocrystalline CrN/TiAlN/MoS<sub>2</sub> tribological thin film coatings: Preparation and characterization. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 47, n. 1, 2013.

PARUPALLI, S. R. et al. **Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e Caracterização para produção de Hidrogênio**. [s.l.: s.n.].

PIERSON, H. O. Carbides of Group VI. **Handbook of Refractory Carbides and Nitrides**, p. 100–117, 1996.

PRENGEL, H. G. et al. A new class of high performance PVD coatings for carbide cutting tools. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 1, p. 25–34, 2001.

RAJENDHRAN, N. et al. Enhancing of the tribological characteristics of the lubricant oils using Ni-promoted MoS<sub>2</sub> nanosheets as nano-additives. **Tribology International**, v. 118, n. October 2017, p. 314–328, 2018.

SANDU, C. S. et al. Morphological , structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. v. 200, p. 6544–6548, 2006.

SHANG, K. et al. Improving the tribological and corrosive properties of MoS<sub>2</sub> based coatings by dual-doping and multilayer construction. **Applied Surface Science**, v. 437, p. 233–244, 2018.

SINGH, K.; KRISHNAMURTHY, N.; SURI, A. K. Adhesion and wear studies of

- magnetron sputtered NbN films. **Tribology International**, v. 50, p. 16–25, 2012.
- SOUZA, P. B. **Crescimento de Filme Fino por Magnetron Sputtering Reativo**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2013.
- SRINIVASAN, D.; KULKARNI, T. G.; ANAND, K. Thermal stability and high-temperature wear of Ti-TiN and TiN-CrN nanomultilayer coatings under self-mated conditions. **Tribology International**, v. 40, n. 2 SPEC. ISS., p. 266–277, 2007.
- SRUJAN MANOHAR, M. V. N.; RAMA RAO, Y. S.; SANDILYA, N. Material characterization on dissimilar weldments of aisi 316l/317l austenitic stainless steels with inconel 825 alloy. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 77, n. 9, p. 533–536, 2018.
- STRAPASSON, G. **Estudo da influência do lubrificante sólido MoS2 nas propriedades de revestimentos protetores de TiN Estudo**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2010.
- STRAPASSON, G. et al. Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS2 nanocomposite thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 13–14, p. 3810–3815, 2011.
- STUEBER, M. et al. Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, n. 1–2, p. 321–333, 2009.
- SU, C. Y. et al. Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 5–7, p. 657–660, 2008.
- SUN, L. et al. Microstructures and properties of Mo2N+MoS2 coatings deposited by direct current magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 177, n. December 2019, p. 2–5, 2020.
- TAVARES, C. J. et al. Structural and mechanical analysis on PVD-grown (Ti,Al)N/Mo multilayers. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 425–429, 2000.
- TENTARDINI, E. K. Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al) N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes. **Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas ...**, p. 1–113, 2004.
- TSCIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. **Engenharia de Superfície Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura**. Ouro Preto: [s.n.].
- ULRICH, S. et al. Correlation between constitution, properties and machining performance of TiN/ZrN multilayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 188–189,

n. 1- 3 SPEC.ISS., p. 331–337, 2004.

VELASCO, L.; OLAYA, J. J.; RODIL, S. E. Effect of Si addition on the structure and corrosion behavior of NbN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering.

**Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 122, n. 2, p. 1–10, 2016.

VOSSSEN, J. L.; KERN, W. THIN FILM PROCESSES II. v. 2, p. 857, 1991.

WEN, M. et al. Effects of modulation periodicity on microstructure, mechanical and tribological properties of NbN/AlN nanostructured multilayer films. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 331–339, 2013.

WILLIAMS, P. The sputtering process and sputtered ion emission. **Surface Science**, v. 90, n. 2, p. 588–634, 1979.

WINER, W. O. Molybdenum disulfide as a lubricant: A review of the fundamental knowledge. **Wear**, v. 10, n. 6, p. 422–452, 1 nov. 1967.

XU, J. et al. Structure transition of BN layers and its influences on the mechanical properties of AlN/BN nanomultilayers. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 23, p. 8640–8645, 2008.

YANG, Q.; SEO, D. Y.; ZHAO, L. R. Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice. **Surface and Coatings Technology**, v. 177–178, p. 204–208, 2004.

YOU, A.; BE, M. A. Y.; IN, I. Transition temperatures and crystal structures of single-crystal and polycrystalline NbN x films. v. 1389, n. October 2003, 2006.

YU.V. LEVINSKY, R. M. (1974) 34. Phase diagrams of metals with gases. [s.d.].

ZHANG, E.; LIU, J.; LI, W. Microstructures, mechanical and tribological properties of NbN/MoS<sub>2</sub> nanomultilayered films deposited by reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 160, n. November 2018, p. 205–209, 2019.

ZHANG, G. et al. Microstructure, mechanical and tribological behavior of MoN x /SiN x multilayer coatings prepared by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 231–236, 2013.

ZHANG, K. et al. Growth and mechanical properties of epitaxial NbN(001) films on MgO(001). **Surface and Coatings Technology**, v. 288, p. 105–114, 2016.

ZHANG, S. et al. Toughening of hard nanostructural thin films: A critical review. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 2–8, 2005.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)