

# Crecimiento, estructura y comportamiento de la fricción de recubrimientos duros del nanocompuesto $WS_2$ -Ti

Crescimento, estrutura e comportamento de atrito dos revestimentos nanocomposite hard  $WS_2$ -Ti

Growth, structure and friction behavior of the nanocomposite hard coatings  $WS_2$ -Ti

Thomas W. Scharf<sup>1</sup>, Federico Sequeda<sup>2</sup>, Juan Manuel González<sup>3</sup>,  
Alexander Ruden<sup>4</sup> y Johan Restrepo<sup>5</sup>

*Recepción: 17-jun-2009/Modificación: 01-nov-2009/Aceptación: 21-ene-2010*  
*Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo*

---

## Resumen

Se depositaron películas delgadas de bisulfuro de tungsteno ( $WS_2$ ) y nanocompuestos de bisulfuro de tungsteno dopados con Titanio ( $WS_2$ -Ti) sobre sustratos de silicio, variando la temperatura del sustrato y la potencia de los blancos por medio de magnetrón co-sputtering, con el fin de obtener diferentes concentraciones de Ti en el nanocompuesto. Los recubrimientos fueron analizados por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de

---

<sup>1</sup> PhD, Scharf@unt.edu, profesor asistente, The University of North Texas, Denton–USA.

<sup>2</sup> PhD, fsequeda@yahoo.com, profesor titular, Universidad del Valle, Santiago de Cali–Colombia.

<sup>3</sup> Magíster en Ciencias física, juanmgonzalezc@gmail.com, estudiante de doctorado, Universidad del Valle, Santiago de Cali–Colombia.

<sup>4</sup> Ingeniero físico, arudenm@gmail.com, estudiante de doctorado, Universidad del Valle, Santiago de Cali–Colombia.

<sup>5</sup> Ingeniero de materiales, johansrestrepo@gmail.com, estudiante de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México–México.

barrido de alta resolución (HRSEM/EDS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), para observar el cambio en la cristalinidad y la morfología de los recubrimientos, con respecto al porcentaje de Ti inducido y el cambio en la temperatura del sustrato. En el proceso co-sputtering, la inclusión de Ti previene la cristalización del WS<sub>2</sub> formando nanocristales amorfos dispersos (1–3 nm). Las pruebas de fricción realizadas por medio de pin en disco (POD), a bajas temperaturas, muestran que los recubrimientos depositados a temperatura ambiente y bajas concentraciones de Ti (entre 5 y 14 %at) poseen mejores tiempos de vida útil que los recubrimientos de WS<sub>2</sub> puros, pero no se observaron cambios significativos en el coeficiente de fricción (COF). El mismo efecto se observa en las pruebas de fricción a alta temperatura (500 °C) con cambios mayores en el COF. Para estudiar los mecanismos de lubricación sólida, se prepararon las muestras por medio de haz de iones focalizado (FIB) y se analizaron por medio de espectroscopia Raman determinando el comportamiento de la deformación en la superficie y la formación de productos triboquímicos en las huellas de desgaste. Observando la formación de WO<sub>3</sub> en la superficie durante el desgaste (tribo-oxidación) y la transferencia del mismo a la contracara del par (generación de un tercer cuerpo). Dopar el material con Ti, produciendo un nanocompuesto, es un procedimiento que mejora las propiedades tribológicas del material en ambientes húmedos y altas temperaturas, reduciendo la oxidación y mejorando el tiempo de vida de las piezas. Esta forma de obtener mejores condiciones de trabajo ha sido poco estudiada en detalle y se presenta un mecanismo de reacción que permite explicar dicho fenómeno utilizando técnicas novedosas de análisis como FIB.

**Palabras claves:** supelubricante, WS<sub>2</sub>-Ti, Raman, pin en disco.

## Resumo

Depositaram-se recobrimientos finos de bisulfuro de tungstênio (WS<sub>2</sub>) e nanocompósitos de bisulfuro de tungstênio dopados com Titânio (WS<sub>2</sub>-Ti) sobre substratos de silício, variando a temperatura do substrato e a potência dos alvos, mediante magnetron co-sputtering, com o intuito de obter diferentes concentrações de Ti no nanocompósito. Os recobrimientos foram analisados mediante difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HRSEM/EDS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), para observar a mudança na cristalinidade e a morfologia dos recobrimientos, com relação à porcentagem de Ti adicionado e à mudança na temperatura do substrato. No processo co-sputtering a adição de Ti evita a cristalização do WS<sub>2</sub> formando nanocristais amorfos dispersos (1-3 nm). Os ensaios de atrito realizados mediante pino sobre disco (POD) a baixas temperaturas, mostram que os recobrimientos depositados a temperatura ambiente e os baixos teores de Ti (entre 5 e 14%), apresentam melhores tempos de vida útil do que os recobrimientos de WS<sub>2</sub> puro, mas não foram observadas mudanças significativas no coeficiente de atrito (COF). O mesmo efeito observa-se nos ensaios de atrito a alta temperatura (500 °C) com mudanças maiores no COF.

Para estudar os mecanismos de lubrificação sólida, prepararam-se as amostras mediante feixe de íons focalizados (FIB) e analisaram-se mediante espectroscopia Raman, determinando o comportamento da deformação na superfície e a formação de produtos triboquímicos nas marcas de desgaste. Observando a formação de  $\text{WO}_3$  na superfície durante o desgaste (tribo-oxidação) e a transferência do mesmo à contraface do par (geração dum terceiro corpo). Dopar o material com Ti, produzindo assim um nanocompósito, é um procedimento que melhora as propriedades tribológicas do material em ambientes úmidos e altas temperaturas, reduzindo a oxidação e melhorando o tempo de vida das peças, esta maneira de obter melhores condições de trabalho tem sido pouco estudada em detalhe e apresenta-se um mecanismo de reação que permite estudar esse fenômeno, utilizando novas técnicas de análise como FIB.

**Palavras chaves:** superlubrificante,  $\text{WS}_2$ -Ti, Raman, pino sobre disco.

### Abstract

Tungsten disulphide ( $\text{WS}_2$ ) and titanium doped tungsten disulphide ( $\text{Ti-WS}_2$ ) nanocomposites were deposited on silicon substrates, varying substrate temperature and target power, using magnetron co-sputtering in order to obtain different Ti contents in the nanocomposite. The films were analyzed using X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (HRSEM/EDS) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) to observe the crystallinity and morphology behavior respect the induced Ti percentage and the substrate temperature variation. The inclusion of Ti on the co-sputtering process prevents the  $\text{WS}_2$  crystallization forming dispersed amorphous nanocrystals (1-3 nm). The friction tests performed in a Pin on Disk (POD) at low temperatures, shows that the room temperature and low Ti concentrations films (between 5 and 14%at) possesses higher life times that pure  $\text{WS}_2$  films but no significant changes in friction coefficients (COF) were observed. The same effect is determined in high temperature POD tests ( $500^\circ\text{C}$ ) with higher changes in COF. To study solid lubricant mechanisms, samples prepared by focus ion beam (FIB), were analyzed by Raman spectroscopy, determining surface deformation and tribo-chemical compounds formation in the wear track. The formation of  $\text{WO}_3$  in the surface during wear (tribo-oxidation) and transfer to the counterface (third body generation) was observed. Ti doping, producing a nanocomposite, is a procedure that improves tribological properties of the material in humid and high temperature environments. Obtaining these improvements by means of element doping has been poorly studied in detail and a reaction mechanism is presented allowing the phenomena explanation using advanced novel analysis techniques like FIB.

**Key words:** Superlubrication,  $\text{WS}_2$ -Ti, Raman, Pin on disk.

---

## 1 Introducción

Las propiedades de lubricación sólida que poseen los dialcogenuros de metales transición, tales como el bisulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>) y el bisulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>), han permitido su aplicación en la industria aéreo espacial, en celdas fotovoltaicas y como catalizador [1, 2]. La ventaja en el uso del WS<sub>2</sub>, comparado con el MoS<sub>2</sub>, es la mayor estabilidad térmica y el aumento de la temperatura de operación hasta aproximadamente 100°C [3]. El WS<sub>2</sub> es un material con estructura lámina, en el cual, los átomos que forman cada capa poseen enlaces covalentes, pero las capas adyacentes están unidas mediante fuerzas de Van der Waals, lo que resulta en debilidad mecánica interlamina [4]. Los mecanismos de resistencia al corte de este tipo de materiales han sido estudiados previamente y poseen las siguientes características básicas: reorientación del plano (002) paralelo a la dirección de deslizamiento en la huella de desgaste, desarrollo de una película en el contrapar para generar rodadura, el coeficiente de fricción se mantiene en ausencia de contaminantes tales como carbono, oxígeno o agua; debido a esto los bajos coeficientes de fricción sólo se sostienen en atmósferas inertes o en ultra alto vacío (UHV) [5]. Diferentes grupos de investigación han obtenido películas de WS<sub>2</sub> utilizando diferentes técnicas de deposición, obteniendo coeficientes de fricción del orden de 0,02 a 0,05 en atmósferas controladas o en UHV [4, 6, 7, 8, 9]; contrario a esto, en ambientes húmedos, el compuesto reacciona con los elementos del ambiente, principalmente oxígeno, generando aumentos en el coeficiente de fricción (COF), alto desgaste y falla eventual del recubrimiento [9], de forma que para obtener bajos COF, tanto en atmósferas controladas (argón, nitrógeno y UHV) y húmedos (vapor de agua y oxígeno) como en alta temperatura, deben estar presentes diferentes fases en el material que se adapten a las condiciones de trabajo. Dopar el material con diferentes elementos y compuestos, formando nanocompuestos (nc), ha probado ser un método eficaz para reducir el COF y aumentar la vida útil de las piezas [10, 11, 12]. Además, poseen mejor respuesta al trabajo a alta temperatura formando óxidos lubricantes como el WO<sub>3</sub> [13]; es así que la obtención de nc tales como nc-WC/DLC [14], nc-Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>N [15] y nc-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC [16], entre otros, a base de MoS<sub>2</sub>, carbón amorfo y DLC, han mostrado poseer bajos COF, tanto en aire como el UHV [10, 11]. La temperatura de trabajo tiene un papel importante en el comportamiento de la fricción ya que pueden presentarse reacciones oxi-

dantes que generan desgaste y posterior falla de la película. La grafitización del DLC alrededor de  $400^{\circ}\text{C}$  y la oxidación del  $\text{MoS}_2$  alrededor de  $300^{\circ}\text{C}$  en  $\text{MoO}_3$  resulta en un aumento en el COF y en el desgaste, mientras que el  $\text{WS}_2$  se oxida cerca de  $500^{\circ}\text{C}$  produciendo  $\text{WO}_3$ , que posee mejores propiedades que el  $\text{MoO}_3$ , dicha fase provee cierta lubricación, pero eventualmente se desgasta [13], debido a esto, existe la necesidad de añadir aditivos que presenten mejor comportamiento a altas temperaturas, modificando la composición o la estructura del material con el fin de protegerlo contra la oxidación y el desgaste. La presencia de estos dopantes lleva a un aumento en la densidad de la película, formación de nanocristales en una matriz reforzada y estabilidad a la oxidación, resultando en disminución del COF y el desgaste, además, puede resultar en la formación de óxidos de Magnély,  $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$  ó  $\text{Me}_n\text{O}_{3n-2}$  (Me=W, Ti, V, Re, etcétera) y, además, por las cuales presentan deficiencia de oxígeno y se conforman de estructuras con deficiencias interlaminares [17, 18], las cuales se forman durante el deslizamiento debido a reacciones tribo-químicas. En este artículo se estudia la microestructura, la evolución del coeficiente de fricción de partículas de  $\text{WS}_2$  y  $\text{WS}_2$  dopadas con titanio y el comportamiento triboquímico, tanto en bajas como en altas temperaturas.

## 2 Detalles experimentales

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100), por medio de Magnetron Sputtering y co-sputtering a temperatura del sustrato ambiente ( $\text{RT}\approx 22^{\circ}$ ) y  $300^{\circ}\text{C}$ , los cuales fueron limpiados ultrasónicamente por 15 minutos. La deposición se llevo a cabo en atmósfera de argón a una presión de 5 mTorr. Se utilizaron blancos de  $\text{WS}_2$  y de Ti (99,99 %) de 6,55 centímetros de diámetro, la densidad de potencia del blanco de  $\text{WS}_2$  fue de  $2,2\text{ W/cm}^2$  y  $4,4\text{ W/cm}^2$  mientras que la de Ti fue variada desde  $0,1\text{ W/cm}^2$  hasta  $2,2\text{ W/cm}^2$  que corresponde a un porcentaje de Ti de 5 at % hasta 35 at % en la matriz del  $\text{WS}_2$  obtenidas por medio de EDS. Una capa semilla de Ti fue depositada ( $\sim 30\text{ nm}$ ) utilizando una densidad potencia de  $2,2\text{ W/cm}^2$ , el espesor de las películas fue  $\sim 500\text{ nm}$ , con tasa de deposición entre 6 y 8 nm/min. En la tabla 1 se observan las condiciones de deposición de las películas.

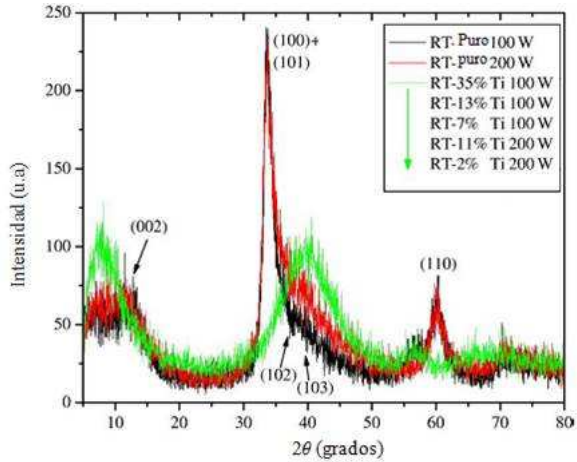
**Tabla 1:** condiciones de deposición para las películas de WS<sub>2</sub> y nc-WS<sub>2</sub>-Ti, donde se observa la temperatura del sustrato, la potencia de los blancos y el porcentaje de Ti en la matriz de WS<sub>2</sub> obtenidas por EDS

Recubrimiento	Temperatura del sustrato (°C)	Potencia del blanco (Watts)		at %Ti
		WS <sub>2</sub>	Ti	
WS <sub>2</sub>	RT~22	200	–	–
WS <sub>2</sub>	RT	100	–	–
WS <sub>2</sub>	300	100	–	–
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	RT	100	100	35
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	300	100	100	33
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	300	100	25	14
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	RT	100	25	13
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	RT	100	15	7
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	300	100	15	5
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	RT	200	25	11
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	300	200	25	8
nc-WS <sub>2</sub> -Ti	RT	200	5	2

### 3 Resultados y discusión

En la figura 1 se observan los patrones de difracción para las capas sintetizadas a temperatura ambiente con respecto al aumento en el porcentaje de titanio inducido por co-sputtering. Es posible determinar que las películas de WS<sub>2</sub> puro crecidas a diferentes potencias poseen estructura hexagonal con una textura combinada en los planos (100) y (101), lo que indica que estos planos basales son predominantes con respecto a los planos perpendiculares (002). Se observa que, con la inclusión de cualquier porcentaje de titanio, los patrones de difracción presentan picos más anchos idénticos, mostrando un cambio en la estructura y una transición amorfa, revelando que el Ti previene la formación de cristales de WS<sub>2</sub>. Este comportamiento es similar al observado en películas de MoS<sub>2</sub> dopadas con diferentes elementos [19, 20, 21].

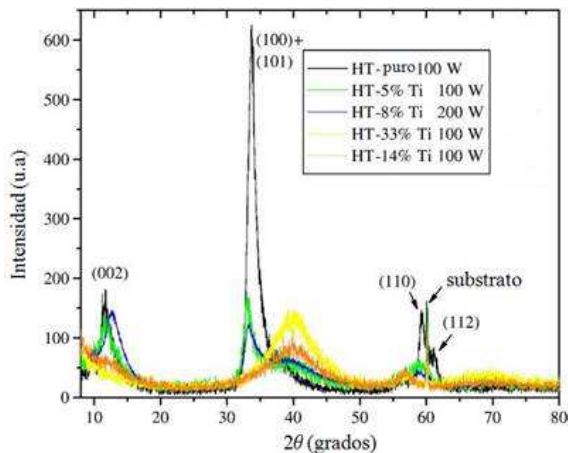
Los patrones de difracción para las películas crecidas con 300°C de temperatura de sustrato se observan en la figura 2. A esta temperatura, las películas de WS<sub>2</sub> puro muestran un incremento en la orientación perpendicular (002); se observan la aparición del pico (112) y una disminución de las orientaciones (100) y (101), las cuales desaparecen a partir de un 14 % de Ti. A



**Figura 1:** patrones de difracción para las películas de  $WS_2$  y  $nc-WS_2-Ti$  depositadas a RT

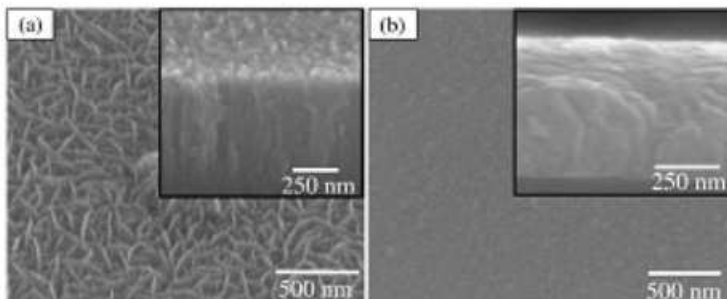
comparación del crecimiento a RT, la inclusión de bajos porcentajes de Ti en la matriz del  $WS_2$  no muestra un ensanchamiento o corrimiento de los picos, lo que indica que no se forma una estructura amorfa con crecimientos competitivos en las direcciones (002) y (100)+(101). Esto es debido a que a mayor temperatura, la alta difusión y movilidad del Ti no previene la formación de  $WS_2$ , sin embargo, al aumentar el porcentaje de Ti, se observan cambios en los picos del  $WS_2$  que sugieren que la red se ha vuelto desordenada o amorfa, lo que supone la solución sólida intersticial del Ti en la estructura del  $WS_2$ , la cual es similar a la del  $MoS_2$  [19, 22]; con la introducción máxima de Ti (33 at%), la película se vuelve amorfa, de igual forma que en las películas crecidas a RT. No se observa la formación de óxidos superficiales debido a la exposición al ambiente.

En las figuras 3(a) y 3(b) se observan las micrográficas HRSEM planar y de sección transversal para la película de  $WS_2$  puro depositada a RT con una potencia de 200 W y para la película depositada a RT con 7% Ti a 100 W, respectivamente. La figura 3(a) muestra una estructura columnar zona 2 del diagrama de Thornton, la cual posee porosidades inherentes con cristalitas de dimensiones aproximadas de  $50 \times 250$  nm orientados en planos al azar, por el contrario, la adición de Ti, en cualquier porcentaje, resulta en una estructura



**Figura 2:** patrones de difracción para las películas de WS<sub>2</sub> y nc-WS<sub>2</sub>-Ti depositadas a 300°C

amorfa debido a que los átomos de Ti entre las moléculas de WS<sub>2</sub> evitan la nucleación y formación de granos cristalinos de WS<sub>2</sub> (figura 3(b)); se observa una morfología más densa (zona 1) la cual resulta en movilidad de átomos muy baja o nula [1].

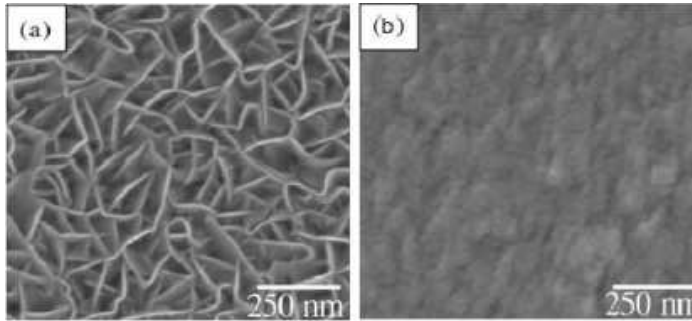


**Figura 3:** micrografías HRSEM para las películas de (a) WS<sub>2</sub> depositada a RT (200W) y (b) con 7%Ti (100 W)

Las figuras 4(a) y 4(b) muestran las micrografías HRSEM para las películas depositadas de WS<sub>2</sub> puro a 300°C con potencia de 100 W y con la intro-



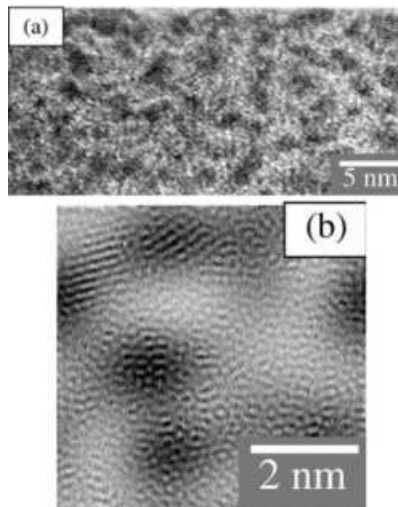
ducción de 14 at % Ti con potencia del blanco de 100 W, respectivamente. De forma similar que para los recubrimientos a RT, la figura 4(a) muestra una estructura columnar zona 2, con porosidad inherente (figura 3(a)). La figura 4(b) muestra que al aumentar el porcentaje de Ti, el recubrimiento posee morfología similar a la zona 1 que las películas depositadas a RT, las cuales también son amorfas, mostrando que la incorporación de Ti, incluso a bajas cantidades, resulta en una transición amorfa de la estructura del WS<sub>2</sub>.



**Figura 4:** micrografías HRSEM para las películas de (a) WS<sub>2</sub> puro depositada a 300C (100 W) y (b) con 14 % Ti(100 W)

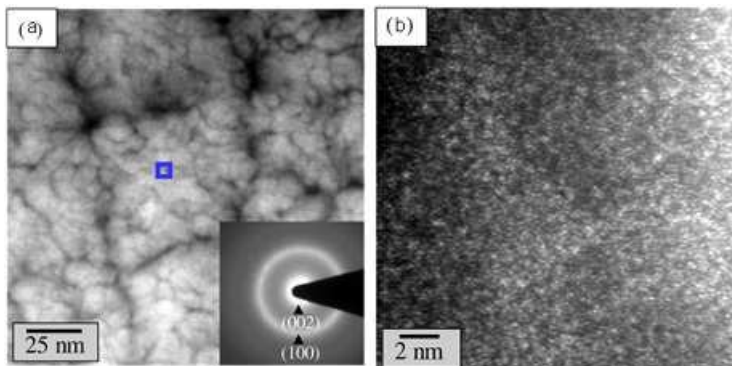
Para confirmar el carácter amorfo de los recubrimientos se utilizó HRTEM para determinar si existía algún tipo de ordenamiento nanoestructural. La figura 5(a) muestra el HRTEM de campo brillante para la película depositada a RT con 7% de Ti y potencia de 100 W, donde se confirma una estructura nanocompuesta con cristales de  $\sim 1$  a 3 nm, con átomos alineados en la matriz amorfa. En la figura 5(b) se observa una mayor magnificación donde se presenta ordenamiento en planos direccionales, así como la evidencia de que la red comienza de la parte amorfa, con espaciamentos aproximados de 0,2 a 0,26 nm en granos aleatoriamente orientados.

La figura 6(a) muestra el HRTEM para el recubrimiento depositado a 300°C con 14 at % de Ti, la cual no muestra ordenamiento de corto alcance, no se observan orientaciones en planos, incluyendo una mayor magnificación (figura 6(b)), lo que se explica por la solución sólida del Ti en los planos de la red de WS<sub>2</sub> haciendo que la estructura sea totalmente amorfa. El inserto en la figura 6(a) muestra el patrón de difracción de electrones (SAED) donde se



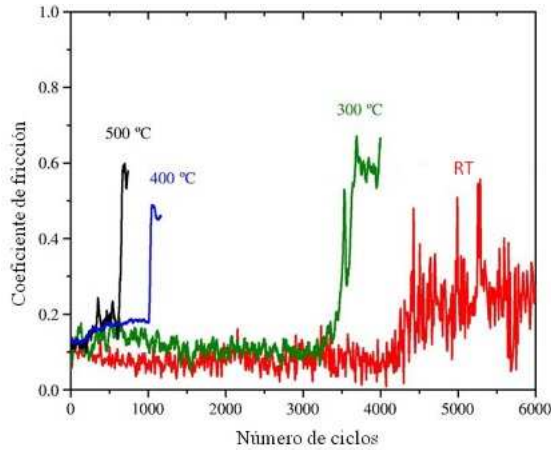
**Figura 5:** micrografías HRTEM: (a) película depositada a RT con 7 % de Ti (100 W), (b) mayor magnificación donde se observan nanocristales orientados aleatoriamente en la matriz amorfa

observan anillos difusos, lo que indicaría que los granos poseen ordenamiento de muy corto alcance.



**Figura 6:** micrografías HRTEM: (a) película depositada a 300°C con 14 at % de Ti, (b) mayor magnificación donde no se observan nanocristales. Inserto: patrón SAED

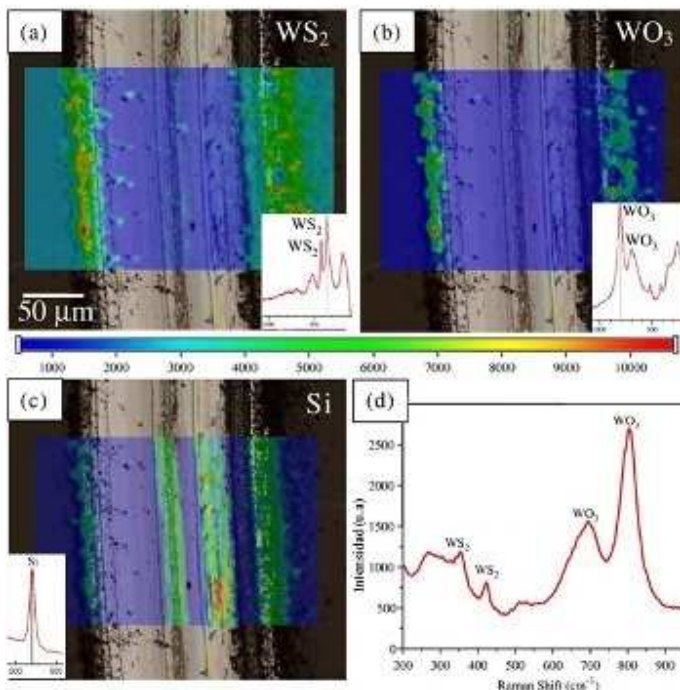
La figura 7 muestra las curvas de COF para los recubrimientos depositados a RT (100 W) realizados a temperatura ambiente, 300, 400 y 500°C. La película depositada a RT se empleó como modelo ya que muestra un XRD y una morfología similar para todos los recubrimientos de WS<sub>2</sub> puro. Se evidencia que a mayores temperaturas de ensayo, el recubrimiento falla totalmente debido al pico súbito en las gráficas y que al incrementar la temperatura, la falla se produce en menor tiempo. El estado estacionario del COF posee valores de 0,1 seguido por un incremento (0,2) justo antes de la falla, con valores de 0,4, el cual es el valor aproximado del COF para el sustrato utilizado. Debido a la morfología de las películas (zona 2), se espera una fractura acelerada de las columnas, efecto igualmente observado en recubrimientos de MoS<sub>2</sub> [1]. Para determinar la falla prematura a altas temperaturas, se realizó espectroscopia Raman a cortes realizados por FIB dentro de la huella de desgaste.



**Figura 7:** coeficiente de fricción vs número de ciclos para los recubrimientos de WS<sub>2</sub> puros depositados a RT (100 W)

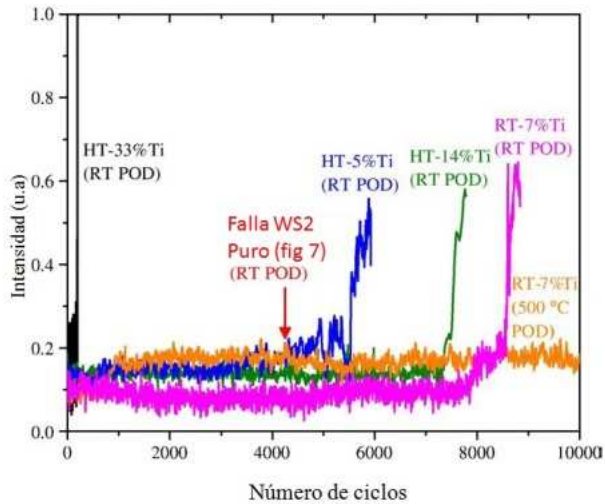
La figura 8 muestra los mapeos Raman superpuestos dentro de la huella de desgaste del ensayo POD realizado a 400°C antes de la falla (900 ciclos). En la figura 8(a) se puede observar que el WS<sub>2</sub> está presente en la superficie del recubrimiento (fuera de la huella de desgaste); una pequeña cantidad de WS<sub>2</sub> está presente como *debris* producido por el desgaste. La figura 8(b) muestra el mapeo para el WO<sub>3</sub> donde se observa que, al contrario que el WS<sub>2</sub>,

está presente dentro de la huella de desgaste; no se observa este compuesto fuera de la huella. Se puede observar que el *debris* en la figura 8(a) se encuentra oxidado, lo que es evidente debido al aumento en intensidad del pico de WO<sub>3</sub>. En la figura 8(c) se presenta el mapeo para el pico del sustrato; se observan regiones preferenciales dentro de la huella de desgaste donde la señal del Si es mayor, pero se presenta coexistencia con las fases de WS<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>. Esto es debido a que el ensayo se detuvo antes de la falla completa del recubrimiento. En la figura 8(d) se observa el espectro completo obtenido de la bola de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, donde se muestran los picos del WS<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>, evidenciando la formación de una película en el par formada tanto del recubrimiento como de los materiales producto de la reacción tribo-química; también se puede observar que existe mayor intensidad del pico de WO<sub>3</sub> que del pico WS<sub>2</sub>.



**Figura 8:** mapeo Raman para el recubrimiento de WS<sub>2</sub> puro (RT, 100 W) realizado a 900 ciclos, 400°C: (a) pico de WS<sub>2</sub>, (b) pico de WO<sub>3</sub>, (c) mapeo para Si y (d) espectro amplio tomado de la bola de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La figura 9 muestra el COF con respecto al número de ciclos para diferentes nanocompuestos de Ti-WS<sub>2</sub>, depositados tanto a RT como a altas temperaturas, a temperaturas de ensayo de ambiente y 500°C. Se observa que a mayor porcentaje de Ti introducido, el WS<sub>2</sub> pierde efectividad como lubricante sólido y la película falla a 200 ciclos. El mismo comportamiento muestra la película depositada con mayor porcentaje de Ti (35 at %), luego la temperatura de deposición bajo la introducción de altas cantidades de Ti no posee algún efecto en la fricción y fallan antes que los recubrimientos de WS<sub>2</sub> puros, sin embargo, los depositados a RT y a 300°C con bajos porcentajes de Ti (5, 7 y 14 at %) muestran mayores tiempos de vida que las de WS<sub>2</sub>, entre 2000 y 4000 ciclos adicionales. Este comportamiento está influenciado por la morfología zona 2 de los recubrimientos debido a la porosidad y al rompimiento de las columnas.



**Figura 9:** coeficiente de fricción para los recubrimientos de nc-Ti-WS<sub>2</sub> depositados a RT y HT=300°C

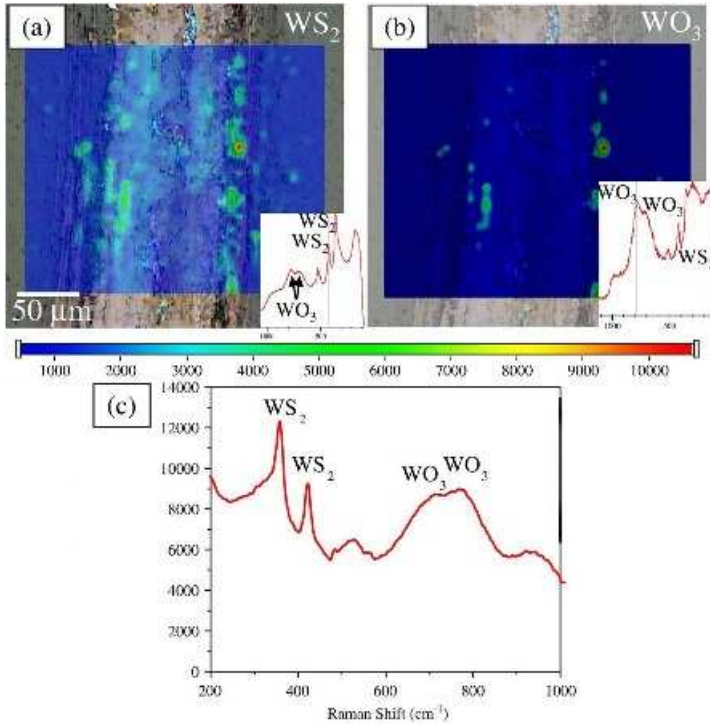
Las películas que mostraron zonas tipo 1 (bajos porcentajes de Ti) y crecimiento competitivo de orientaciones, figura 2, fallan después que las de WS<sub>2</sub> puro, esto ya que no son tan porosas como los recubrimientos de WS<sub>2</sub> y por tanto sobreviven mejor, seguidas por las que contienen 14 y 7 at % de Ti, con morfología tipo zona1 que tiene menos características superficiales y

la introducción de bajos contenidos de Ti permitió una mejor densificación de los recubrimientos mejorando la estabilidad a la oxidación, de igual manera, presentan los menores estados estacionarios ( $\sim 0,1$ ), al parecer, el crecimiento a mayores temperaturas de sustrato, puede inducir la oxidación prematura del WS<sub>2</sub> por fenómenos de termo-oxidación. Por último, se realizó POD a 500°C a la película de Ti-WS<sub>2</sub> (7 at % Ti) para estudiar el comportamiento de la fricción a altas temperaturas. La figura 9 muestra que la fricción se mantiene baja durante los 10.000 ciclos, a pesar de que la película de WS<sub>2</sub> puro falló a 620 ciclos. Para determinar este comportamiento se realizó espectroscopia Raman a un segmento preparado por medio de FIB de forma similar que en la figura 8.

La figura 10(a) muestra el mapeo Raman para el pico de WS<sub>2</sub>. En contraste con la figura 8(a) se observa una mayor concentración de WS<sub>2</sub> en la huella de desgaste que fuera de la misma, la única explicación posible es que parte de la película transferida (tercer cuerpo) contribuya a este aumento de concentración. De la misma manera, se observa mayor concentración de WS<sub>2</sub> como *debris*, el cual sería WS<sub>2</sub> adicional deformado. La figura 10(b) muestra el mapeo Raman para el pico de WO<sub>3</sub>, el cual está presente dentro de la huella de desgaste. La superposición de WS<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> puede explicar también el pequeño aumento del COF (0,16) a 500°C, adicional a esto, no se encontró presencia de la señal de Si; resultado opuesto al obtenido para la película de WS<sub>2</sub> puro debido a que la película no se desgastó totalmente. La figura 10(c) muestra el espectro Raman tomado de la bola de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; se observan los picos de WS<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> los cuales encajan con los compuestos encontrados dentro de la huella de desgaste. Contrario que en la figura 8(d), existe mayor intensidad para el WS<sub>2</sub> que para el WO<sub>3</sub>. Para las películas de nc-Ti-WS<sub>2</sub> no se observó la presencia de TiO<sub>2</sub> ó Ti(WO)<sub>2</sub>, lo que indica la formación de la fase tribo-química WO<sub>3-x</sub> (tribo-oxidación) a RT y a 500°C (termo-oxidación) que posee baja resistencia al corte.

## 4 Conclusiones

La introducción de Ti en el proceso de co-sputtering produce cambios dramáticos en la microestructura del recubrimiento previniendo la formación de cristales de WS<sub>2</sub> haciéndolo amorfo, con nanocristales dispersos precipitados a



**Figura 10:** mapeo Raman para el recubrimiento de nc-Ti-WS<sub>2</sub> (RT, 7 at % 100 W), realizado a 500°C: (a) pico de WS<sub>2</sub>, (b) pico de WO<sub>3</sub> y (c) espectro amplio tomado de la bola de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

lo largo de una estructura densa tipo 1. Las medidas de COF muestran una mejora cuando bajos porcentajes de Ti son introducidos. Para las pruebas realizadas a alta temperatura (500°C) se encontraron COF un poco más altos (0,2) pero con tiempos de vida más largos para los recubrimientos con bajos porcentajes de Ti. Se determinó que el WS<sub>2</sub> se oxidaba formando WO<sub>3</sub> durante el desgaste (tribo-oxidación) y durante el calentamiento a 500°C (termo oxidación) como se observó por medio de espectroscopia Raman en la huella de desgaste y en la película transferida a la bola (tercer cuerpo). Se demostró que la formación del nanocompuesto WS<sub>2</sub>-Ti permite la aplicación de lubricantes sólidos en atmósferas húmedas y con presencia de oxígeno, sobrepasando el tiempo de vida y la capacidad de carga. Además se muestra el

mecanismo completo de formación de los diferentes compuestos envueltos en dicha oxidación el cual no ha sido estudiado en profundidad por otros autores, utilizando técnicas de análisis complejas y novedosas tales como FIB con el fin de analizar los cambios en la nanoestructura.

## Referencias

- [1] T. J. Spalvins. *A review of recent advances in solid film lubrication*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, ISSN 0734-2101, **5**(2), 212-219 (1987). Referenciado en 162, 166, 169
- [2] A. A. Voevodin and J. S. Zabinski. *Supertough wear-resistant coatings with chameleon surface adaptation*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **370**(1), 223-231 (2000). Referenciado en 162
- [3] S. V. Prasad, N. T. McDevitt and J. S. Zabinski. *Tribology of tungsten disulfide-nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500° C*. Wear, ISSN 0043-1648, **237**(2), 186-196 (2000). Referenciado en 162
- [4] A. Ennaoui, K. Diesner, S. Fiechter, J. H. Moser and F. Lévy. *Structural analysis of 2H-WS<sub>2</sub> thin films by X-ray and TEM investigation*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **311**(1-2), 146-150 (1997). Referenciado en 162
- [5] A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, J. S. Zabinski and K. Miyoshi. *A comparison of the wear life of as-deposited and ion-irradiated WS<sub>2</sub> coatings*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **92**(1-2), 120-128 (1997). Referenciado en 162
- [6] J. Jebaraj Devadasana, C. Sanjeeviraja and M. Jayachandranb. *Electrosynthesis and characterisation of n-WSe<sub>2</sub> thin films*. Materials Chemistry and Physics, ISSN 0254-0584, **77**(2), 397-401 (2003). Referenciado en 162
- [7] J. H. Wu, D. A. Rigney, M. L. Falk, J. H. Sanders, A. A. Voevodin and J. S. Zabinski. *Tribological behavior of WC/DLC/WS<sub>2</sub> nanocomposite coatings*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **188**(x), 605-611 (2004). Referenciado en 162
- [8] T. Tsrilina, S. Cohen, H. Cohen, L. Sapir, M. Peisach, R. Tenne, A. Matthaeus, S. Tiefenbacher, W. Jaegermann, E. A. Ponomarev and C. L. Clement. *Growth of crystalline WSe<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> films on amorphous substrate by reactive (Van der Waals) rheotaxy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, ISSN 0927-0248, **44**(4), 457-470 (1996). Referenciado en 162



- [9] S. V. Prasad, J. S. Zabinski and N. T. McDevitt. *Friction behavior of pulsed laser deposited tungsten disulfide films*. Tribology Transactions, e-ISSN 1547-397X, p-ISSN 1040-2004, **38**(1), 57–62 (1995). Referenciado en 162
- [10] A. A. Voevodin, T. A. Fitz, J. J. Hu and J. S. Zabinski. *Nanocomposite tribological coatings with chameleon surface adaptation*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, ISSN 0734-2101, **20**(4), 1434–1444 (2002). Referenciado en 162
- [11] C. C. Baker, R. R. Chromik, K. J. Wahl, J. J. Hu and A. A. Voevodin. *Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **515**(17), 6737–6743 (2007). Referenciado en 162
- [12] D. G. Teer. *New solid lubricant coatings*. Wear, ISSN 0043-1648, **251**(1–12), 1068–1074 (2001). Referenciado en 162
- [13] H. E. Sliney. *Solid lubricant materials for high temperatures a review*. Tribology International, ISSN 0301-6795, **15**(5), 303–315 (1982). Referenciado en 162, 163
- [14] A. A. Voevodin, J. P. O’Neill and J. S. Zabinski. *Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **116–119**, 36–45 (1999). Referenciado en 162
- [15] L. Vergara, O. Sánchez and J. M. Albella. *Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>N nanocomposites by cathodic arc plasma deposition*. Vacuum, ISSN 0042-207X, **83**(10), 1233–1235 (2009). Referenciado en 162
- [16] H. Z. Wu, S. G. Roberts, G. Möbus and B. J. Inkson. *Subsurface damage analysis by TEM and 3D FIB crack mapping in alumina and alumina/5vol.%SiC nanocomposites*. Acta Materialia, ISSN 1359-6454, **51**(1), 149–162 (2003). Referenciado en 162
- [17] N. Fateh, G. A. Fontalvo, G. Gassner and C. Mitterer. *Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings*. Wear, ISSN 0043-1648, **262**(9–10), 1152–1158 (2007). Referenciado en 163
- [18] G. Gassner, P. H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer and M. Katherin. *Magnéli phase formation of PVD Mo–N and W–N coatings*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **201**(6), 3335–3341 (2006). Referenciado en 163
- [19] N. M. Renevier, V. C. Fox, D. G. Teer and J. Hampshire. *Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **127**(1), 24–37 (2000). Referenciado en 164, 165

- [20] K. J. Wahl, L. E. Seitzman, R. N. Bolster and I. L. Singer. *Low-friction, high-endurance, ion-beam-deposited Pb-Mo-S coatings*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **73**(3), 152-159 (1995). Referenciado en 164
- [21] J. S. Zabinski, M. S. Donley, V. J. Dyhouse and N. T. McDevitt. *Chemical and tribological characterization of PbO-MoS<sub>2</sub> films grown by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **214**(2), 156-163 (1992). Referenciado en 164
- [22] N. M. Renevier, J. Hampshire, V. C. Fox, J. Witts, T. Allen and D.G. Teer. *Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS<sub>2</sub>-based coatings*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, **142-144**, 67-77 (2001). Referenciado en 165