

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO POR PLASMA DC

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Deise Rebelo Consoni

Orientador: Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.

Co-orientador: Henrique Cezar Pavanati, Dr. Eng.

Florianópolis, fevereiro 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ESTUDO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO POR PLASMA DC

Deise Rebelo Consoni

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS
sendo aprovada em sua forma final.

Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.
UFSC- Depto. Eng. Mecânica
Orientador

Henrique Cezar Pavanati, Dr. Eng.
CEFET/SC – Depto. Eng. Mecânica
Co-Orientador

Ana Maria Malika, Dr. Eng.
Coordenador do Curso de Pós-Graduação

BANCA EXAMINADORA

Ana Maria Malika, Dr. Eng.
UFSC- Depto. Eng. Mecânica
Presidente

Argemiro Soares da Silva Sobrinho, Ph.D.
ITA - Depto. Física
Membro

Valderes Drago, Dr. Fsc.
UFSC - Depto. Física
Membro

**“Para o trabalho que gostamos levantamo-nos
cedo e fazemo-lo com alegria”.**

(William Shakespeare)

**Dedico este trabalho
à minha família
e ao meu noivo.**

AGRADECIMENTOS

Considero a elaboração desta dissertação de mestrado um produto coletivo. Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo. A todas elas registro minha gratidão.

Primeiramente agradeço a Deus, pela minha vida e pelo saber.

Ao meu orientador Professor Aloísio Nelmo Klein, por sua extrema generosidade, pelo incentivo, apoio e oportunidades recebidas, contribuindo de forma intensa na minha formação. Ao co-orientador Professor Henrique Cezar Pavanati por sua irrestrita disponibilidade, sua forma exigente, crítica e criativa de arguir as idéias apresentadas, creio que deram norte a este trabalho, facilitando o alcance de seus objetivos. Aos meus orientadores meus sinceros agradecimentos.

Aos membros desta banca Professores Ana Maria Maliska, Argemiro Soares da Silva Sobrinho e Valderes Drago por aceitarem participar da avaliação e revisão deste trabalho.

Aos colegas do LabMat e da pós graduação: Gisele, Cristiano Binder, Moisés, Cristian, Davi, Cynthia, Roberto, Fabio José, Galiotto, Suzy, Mafra, Allan, Wagner, Daglio, Euclides, Daliana, Karina, Biana, Janaina, Priscila, Tati, Alexandre e Paulo. Aos alunos Leonardo, Gelain, Marcelo, Vagner, Felipe, Matheus, Nabil, Raphael, Gustavo em especial ao aluno André pelo fundamental apoio aos experimentos realizados.

Aos colegas do LCM Juliano, Keila, Lucas, Guilherme, Rodrigo e Mateus em especial a Misleine e a Patrícia, pela amizade e auxílio nas caracterizações realizadas no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Joel Muzart (in memoriam), por sempre incentivar e dedicar-se à pesquisa na área de plasma. Seus conhecimentos deixados foram e são de fundamental importância ao grupo. Ao professor José Daniel Biasoli de Mello e a equipe do laboratório de materiais da Embraco Roberto Binder, Tadeu e Márcio, pelas discussões, contribuições e ensaios realizados ao trabalho.

Ao CNPq, Finep e Embraco que forneceram o incentivo financeiro para a realização do mestrado.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, instrumentos da minha formação acadêmica.

Aos meus pais, pela sólida formação dada até minha juventude, que me proporcionou a continuidade nos estudos, meus eternos agradecimentos. As minhas irmãs e amigas Daiane e

Daniela que acompanharam o meu desenvolvimento humano.

Ao meu noivo, companheiro de todas as horas, pela compreensão e por encorajar-me a prosseguir na execução deste trabalho, sua presença foi a responsável pela minha saúde afetiva. Ao Marlus os meus afetivos agradecimentos.

À todas as pessoas que de uma maneira direta ou indireta, me ajudaram e que não estão aqui relatadas, deixo os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
SÍMBOLOGIA E ABREVIATURA	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	3
2.1.1 <i>Propriedades tribológicas do MoS₂</i>	4
2.2 FUNDAMENTOS DO PLASMA	6
2.2.1 <i>Descargas elétricas – Aspectos gerais</i>	6
2.2.2 <i>Arquitetura das descargas elétricas</i>	7
2.2.3 <i>Principais reações no plasma</i>	8
2.2.4 <i>Reações na bainha catódica</i>	10
2.2.5 <i>Reações na bainha anódica</i>	14
2.3 OBTENÇÃO DE FILMES DE MoS ₂ POR PLASMA - ESTADO DA ARTE	16
3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 AMOSTRAS	20
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	21
3.3 ADEQUAÇÃO DA SEGURANÇA	23
3.3.1 <i>Linha de gases</i>	23
3.3.2 <i>Detector de gases e máscaras de fuga</i>	23
3.3.3 <i>Capela</i>	24
3.3.4 <i>Lavador de Gases</i>	24
3.4 FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS	25
3.5 FONTES DE ENXOFRE	26
3.6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TENSÃO DA FONTE	27
3.7 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SULFETAÇÃO	27
3.8 ESTUDO DA INFLUÊNCIA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S NA MISTURA GASOSA	27
3.9 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TAXA FLUXO DA MISTURA GASOSA	28
3.10 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE SULFETAÇÃO	28
3.11 CARACTERIZAÇÕES	28

3.11.1	<i>Variação de massa</i>	28
3.11.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	29
3.11.3	<i>Preparação metalográfica</i>	29
3.11.4	<i>Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X</i>	30
3.11.5	<i>Caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman</i>	30
3.11.6	<i>Diagnóstico por espectroscopia óptica da descarga</i>	30
3.11.7	<i>Medida de coeficiente de atrito via recíproca</i>	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	FONTES DE ENXOFRE	32
4.1.1	<i>Enxofre sólido</i>	32
4.1.2	<i>Gás H₂S</i>	35
4.2	CONFIGURAÇÃO DOS ELETRODOS	36
4.2.1	<i>Cátodo</i>	38
4.2.2	<i>Ânodo-Cátodo confinado</i>	43
4.3	VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E DO PLASMA	45
4.3.1	<i>Tensão de pico</i>	45
4.3.2	<i>Temperatura</i>	49
4.3.3	<i>Taxa de fluxo da mistura gasosa</i>	52
4.3.4	<i>Concentração de H₂S</i>	54
4.3.5	<i>Tempo de patamar de sulfetação</i>	56
4.4	DEPÓSITO DE ENXOFRE NAS PARTES FRIAS DO REATOR	59
4.5	MECANISMO DE SULFETAÇÃO VIA PLASMA DC	62
4.6	COEFICIENTE DE ATRITO E DURABILIDADE DA CAMADA SULFETADA	65
5	CONCLUSÕES	68
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Morfologias das partículas de MoS ₂ [5].....	4
Figura 2.2 – Ilustração esquemática das estruturas de cristalina ordenada do MoS ₂ [2].	5
Figura 2.3 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descargas elétricas, modificado de [12]	7
Figura 2.4 – Regiões de interesse no plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos numa descarga luminescente anormal [9].	8
Figura 2.5 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo. Adaptado por Pavanati [14] da referência [9].	11
Figura 2.6 – Curvas pd x V para um cátodo de Fe para vários gases [27].	13
Figura 2.7 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao ânodo. Adaptado por Pavanati [14] da literatura [9].	15
Figura 2.8 – Diagrama esquemático do MIP-6-800 (modificado de [50]).	18
Figura 2.9 – Diagrama esquemático do DW-1 (modificado de [50]).	18
Figura 3.1 – Topografia de uma amostra lixada e polida obtida por interferometria ótica.	21
Figura 3.2 – Esquema do aparato experimental utilizado no presente trabalho	21
Figura 3.3 – Esquema da forma de pulso de tenção da fonte (note que os valores de pico são negativos e estão representados no lado positivo do eixo das coordenadas) para dois casos: (a) t _{on} de 100 μs e (b) t _{on} de 180 μs. [15].....	23
Figura 3.4 – Desenho esquemático dos eletrodos na configuração (a) ânodo-cátodo confinado e (b) cátodo plano.	25
Figura 3.5 – (a) Esquema do cátodo fechado por interferência; (b) vista transparente; (c) vista em corte.	26
Figura 3.6 – Esquema do cátodo plano vista inferior (a); vista em corte (b).	26
Figura 3.7 – Desenho esquemático da posição do enxofre no interior do reator.	27
Figura 4.1 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre posicionada no cátodo.	33
Figura 4.2 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre posicionada no ânodo.	34
Figura 4.3 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre H ₂ S.	36
Figura 4.4 – Morfologia de superfície (a), análise química (b) e espectros de raios X, do cátodo de ferro após sulfetação.	37

Figura 4.5 – Energia livre standard de formação de compostos em função da temperatura (Diagrama de Ellingham-Richardson). Adaptado por Galiotto [5] da referência [31].....	38
Figura 4.6 – Aspecto visual da amostras sulfetadas no cátodo (a), micrografias das superfícies nas região (b) intermediária (3200x) e periférica (800x) e (c) centro (800x).....	39
Figura 4.7 – (a) Região central 400 V; (b) região periférica 400 V; (c) região central 500 V; região periférica 500 V.....	41
Figura 4.8 – Espectroscopia de espalhamento (a) Amostra sulfetada a 400 V; (b) Amostra sulfetada a 500 V, obtida em cátodo.....	42
Figura 4.9 – Espectros de raios X da camada de MoS ₂ obtidas na configuração cátodo a 500 V.....	42
Figura 4.10 – Aspecto macroscópico (a); e microscópicos (b); da superfície da amostra sulfetada em ânodo-cátodo confinado.....	43
Figura 4.11 – Espectros de raios X da camada de MoS ₂ obtidas na configuração cátodo a 500V.....	44
Figura 4.12 – Espectroscopia de espalhamento de amostras sulfetadas a 500 V, obtida na configuração ânodo-cátodo confinado, centro (a) e borda (a) da amostra.....	44
Figura 4.13 – (a) Densidade de corrente necessária para se atingir a temperatura de 500 °C nas tensões correspondentes; (b) intensidade do pico (S* 391 nm) versus tensão.....	46
Figura 4.14 – (a) Variação de massa do cátodo e amostra, (c) espessura de em função da tensão aplicada.....	47
Figura 4.15 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes tensões.....	48
Figura 4.16 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando a tensão.....	49
Figura 4.17 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra (a) valores médios da emissão do enxofre durante o tempo de sulfetação (b).....	50
Figura 4.18 – Variação de massa do cátodo e amostra (a) e espessura da camada, em função da temperatura de sulfetação.....	51
Figura 4.19 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando a temperatura.....	52
Figura 4.20 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra , pressão (a) e densidade de corrente (b), para diferentes fluxos gasosos.....	53
Figura 4.21 – Valores médios da emissão do enxofre durante o tempo de sulfetação (a) e variação de massa, em função do fluxo gasoso total.....	53
Figura 4.22 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes fluxos gasoso.....	54
Figura 4.23 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra, pressão (a) e densidade de corrente (b).....	55

Figura 4.24 – Variação de massa da amostra (a) e espessura da camada, obtidos em diferentes concentrações de H_2S na mistura gasosa.	56
Figura 4.25 – Variação da pressão (a) e densidade de corrente, em função do tempo de sulfetação.	57
Figura 4.26 – (a) Ganho de massa da amostra; (b) Perda de massa do cátodo, em função do tempo de sulfetação.	57
Figura 4.27 – Espessura da camada (a) tempo de tratamento 60 min, aumento: 4000 x; (b) tempo de tratamento 120 min, aumento: 4000 x; tempo de tratamento 180 min, aumento: 4000 x; tempo de tratamento 240 min aumento: 4000 x.	58
Figura 4.28 – Espessura da camada em função do tempo de sulfetação.	58
Figura 4.29 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando o tempo de sulfetação, 60 min (a) e 240 min (b).	59
Figura 4.30 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes fluxos gasoso.	59
Figura 4.31 – Fotos do reator desmontado, base (a) e tampa (b) antes do ciclo de sulfetação, base (c) e tampa (d) após ciclo de sulfetação.	60
Figura 4.32 – Análise química via EDX, no depósito formado nas partes frias do reator.	60
Figura 4.33 – Quantificação do depósito de enxofre nos ciclos variando: tensão (a), temperatura (b), fluxo (c), concentração de H_2S (d), Tempo de patamar (e).	61
Figura 4.34 – Esquema do mecanismo proposto para a formação de MoS_2 no cátodo e no ânodo em uma descarga DC contendo H_2S (a) etapa inicial e (b) etapa final.	63
Figura 4.35 – Espectroscopia de espalhamento Raman (a) e espectro de raios X (b) de amostras Al_2O_3 sulfetadas na configuração ânodo-cátodo confinado.	64
Figura 4.36 – Morfologia do filme de MoS_2 obtido sobre substrato de Al_2O_3	65
Figura 4.37 – Coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração ânodo-cátodo confinado, para duas espessuras.	66
Figura 4.38 – Coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração cátodo, em diferentes posições da amostra.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química da liga Molibdênio TZM.....	20
Tabela 4.1 – Variáveis padrão do processo de sulfetação	45
Tabela 4.2 – Pressão da mistura gasosa para diferentes tensões aplicada ao cátodo para se alcançar 500 °C.....	45

SÍMBOLOGIA E ABREVIATURA

DC – Corrente continua

AC – Corrente alternada

MoS₂ – dissulfeto de molibdênio

RF – Rádio frequência

Ph – potencial hidrogeniônico

sccm – Medida padrão de centimetro cubico por minuto

t_{on} – Tempo de pulso ligado (μs)

t_{off} – Tempo de pulso desligado

S – Enxofre

Pa – Pascal

Torr – Torricelli

°C – Graus Celsius

u.a. – Unidades arbitrárias

μm – Micrômetro

eV – Eletrovolt

P – Pressão

T – Temperatura

V – tensão

EDX – energia dispersiva de raios X

d - espessura da bainha catódica

λ - é o livre percurso médio para colisões íon – espécie neutra

TZM – liga de molibdênio

RESUMO

Uma série de novos revestimentos de MoS₂ tem sido desenvolvida, para aplicações nas indústrias, aeroespacial, automotiva, médica e alimentícia, principalmente onde a aplicação de lubrificação líquida é dificultada ou impossibilitada. Este trabalho apresenta o estudo da obtenção e caracterização de filmes de dissulfeto de molibdênio (MoS₂), via descarga luminescente anormal. Duas configurações de eletrodos foram utilizadas: cátodo e ânodo-cátodo confinado. Objetivando avaliar o efeito das diferentes condições no tratamento de sulfetação foram variados parâmetros da descarga e do processamento, tais como, tensão aplicada ao cátodo, temperatura de sulfetação, fluxo gasoso, concentração de H₂S e tempo no patamar de sulfetação. As fontes de enxofre utilizadas foram ou na forma de enxofre puro no estado sólido ou através de um gás contendo enxofre (H₂S). A caracterização dos filmes obtidos foi realizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios X. Os ciclos de sulfetação realizados utilizando-se enxofre sólido não foram bem sucedidos devido à instabilidade na descarga gerada pelo excesso de enxofre na atmosfera da câmara. O processo foi obtido com sucesso somente nos casos em que foi utilizado H₂S como fonte de enxofre. As camadas obtidas na configuração cátodo não são uniformes ao longo da amostra, devido à pulverização da mesma. As camadas formadas a partir da configuração ânodo-cátodo confinado são homogêneas. Os parâmetros que mais influenciaram na formação da camada de MoS₂ obtida na configuração ânodo-cátodo confinado foram a tensão, concentração de H₂S e o tempo de patamar. Variando estes parâmetros pode-se variar a espessura da camada. Este trabalho mostrou que é viável a obtenção de MoS₂ usando descarga luminescente anormal na configuração ânodo-cátodo confinado.

ABSTRACT

A series of new MoS₂ coatings have been developed for application in the aerospace, automotive, food and medical industries, generally when the presence of liquid lubricants is not recommended or forbidden for contamination reasons. This work presents the study about obtaining and characterizing molybdenum disulfide coatings (MoS₂), obtained by applying abnormal glow discharge technique. Two different electrodes configuration have been used: cathode and confined anode-cathode. In order to evaluate the effect of the different processing conditions on the sulfuration, both discharge and processing parameters have been varied: cathode applied voltage, temperature, gas flow rate, H₂S concentration and sulfuration time. Also have been studied two different sulfur sources: solid (solid sulfur) and gaseous (H₂S). Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman scattering spectroscopy have been used for film characterization. The results show that sulfuration carried out with solid sulfur was not achieved due to instability in the discharge generated by sulfur excess in the chamber atmosphere. Coatings obtained from the cathode configuration are not uniform over the sample due to the sputtering. The deposits formed from the confined anode cathode configuration, are homogeneous. The parameters with major influence on the obtained MoS₂ coatings formation using the confined anode cathode configuration were the cathode applied voltage, H₂S concentration and sulfuration time. The variation of these parameters can vary the thickness of those layers. This work showed that it is possible to obtain MoS₂ using abnormal glow discharge.

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais lubrificantes que garantissem confiabilidade e durabilidade entre superfícies com movimentos relativos, como juntas mecânicas, em ambiente de alto vácuo ou no espaço, deu início a um novo campo de pesquisas, que busca novos materiais com características de baixo coeficiente de atrito. Muitas soluções utilizando lubrificação líquida já foram estudadas, porém não obtiveram muito sucesso, em se tratando de ambiente de alto vácuo. O uso de lubrificantes líquidos em alto vácuo é dificultado, devido ao processo de evaporação e, conseqüentemente sua vida é reduzida. Estes tipos de lubrificantes também possuem limitação de temperatura de trabalho. É provável que, futuramente, a utilização de lubrificantes sólidos (ou mesmo redução da quantidade de lubrificantes líquidos) seja imposta por legislação (por exemplo, para a proteção do ambiente) e também para a redução de custos (pois, o tratamento de lubrificantes usados é muito oneroso) [1]. Atualmente a lubrificação seca tem encontrado aplicações, também, nas indústrias, como por exemplo, nas áreas têxteis e alimentícias onde a contaminação de produtos é um fator indesejável.

Com este panorama, os lubrificantes sólidos foram e estão sendo extensivamente estudados. A lubrificação seca divide-se em três categorias, que dependem do tipo de material utilizado: a primeira baseia-se em filmes metálicos macios como o chumbo, o índio, o ouro e a prata; a segunda baseia-se nos sólidos cristalinos dotados de estruturas lamelares como o dissulfeto de molibdênio e o disseleneto de tungstênio; e a terceira é baseada em polímeros como o teflon[®] (PTFE) e poliamidas [2]. As categorias apresentadas têm em comum o fato de que utilizam materiais que não evaporam, não fluem e são pouco susceptíveis às variações de temperatura e velocidade quando comparados aos lubrificantes líquidos. Dentre estes materiais, destaca-se o dissulfeto de molibdênio (MoS₂), que vem sendo utilizado há mais de 60 anos em aplicações espaciais com excelentes resultados. Contudo, somente nos últimos dez anos, com a aplicação das técnicas PVD (*physical vapor deposition*), tornou-se possível produzir filmes finos de boa aderência em substratos metálicos. A técnica mais popular entre os pesquisadores é via *magnetron sputtering*, onde os filme de MoS₂ é depositado na forma

de filme a partir da pulverização de um alvo de MoS₂.

Nesta pesquisa foram realizados estudos da obtenção de MoS₂ utilizando descarga luminescente anormal, motivados pelas potencialidades de aplicação do MoS₂ e pela carência de estudos utilizando plasma DC na obtenção de filmes de MoS₂. De forma geral, este trabalho contribuirá com informações sobre a viabilidade de obtenção de filmes de MoS₂ via plasma DC e nos possíveis mecanismos envolvidos no processo.

Com base nestes objetivos, foram realizados os seguintes estudos:

- Estudo da influência das fontes de enxofre na camada de MoS₂. Neste estudo foram utilizados dois tipos de fonte de enxofre: enxofre na fase sólida e um gás a base de enxofre (H₂S);
- Estudo da influência da configuração dos eletrodos na sulfetação. As configurações utilizadas foram: cátodo plano e ânodo-cátodo confinado. Este estudo visa, principalmente, analisar a morfologia e características das camadas produzidas nas diferentes configurações sob ação direta ou indireta do bombardeamento das espécies energéticas do plasma;
- Estudo da influência dos parâmetros de processamento e da descarga elétrica. Os parâmetros estudados foram: tensão aplicada ao cátodo, temperatura de sulfetação, fluxo total de gases, concentração de H₂S e tempo no patamar de sulfetação. Este estudo é importante para se verificar quais parâmetros possuem maior influência nas características da camada sulfetada, além de auxiliar na proposição dos possíveis mecanismos de sulfetação atuantes.

Esta dissertação está estruturada seguindo a seqüência tradicional, apresentando no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica do assunto a ser abordado. Esta revisão explora os principais aspectos do MoS₂ e da tecnologia de plasma. A descrição dos materiais, procedimento experimental e da metodologia utilizada na pesquisa está apresentada no Capítulo 3. No Capítulo 4 é apresentada a discussão dos resultados obtidos. Finalmente, as conclusões, sugestões e referências bibliográficas são enumeradas no fim do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma sucinta apresentação das principais características do dissulfeto de molibdênio (MoS_2), como o MoS_2 encontrado na natureza, quando começou o interesse do mesmo como lubrificante sólido. Será também discutida a importância do dissulfeto de molibdênio e suas propriedades tribológicas. Em seguida será apresentada uma fundamentação das principais características das descargas elétricas pouco ionizadas. Serão tratados os aspectos relacionados às reações que ocorrem na descarga, principalmente, próximo ao cátodo e ânodo. Não foram encontrados na literatura trabalhos que estudassem a obtenção de MoS_2 via plasma DC. Muitos estudos foram encontrados sobre obtenção de filmes de MoS_2 utilizando o processo de *magnetron sputtering*, que serão apresentados no final deste capítulo.

2.1 Dissulfeto de molibdênio

O dissulfeto de molibdênio é encontrado naturalmente como mineral chamado de molibdenita. Na natureza é encontrado em larga escala, principalmente nos Estados Unidos, Peru, Alemanha, Romênia, Canadá e China. A molibdenita apresenta-se principalmente em finos veios alterados no granito, em baixas concentrações [3]. Do solo é retirado apenas 0,04 % do MoS_2 bruto, de forma que a maior parte do MoS_2 existente no comércio é obtido artificialmente [4]. A Figura 2.1 mostra uma imagem feita via microscópio eletrônico de varredura (MEV) do MoS_2 , nesta imagem é possível observar o empacotamento das lâminas de MoS_2 , evidenciando sua característica lamelar.

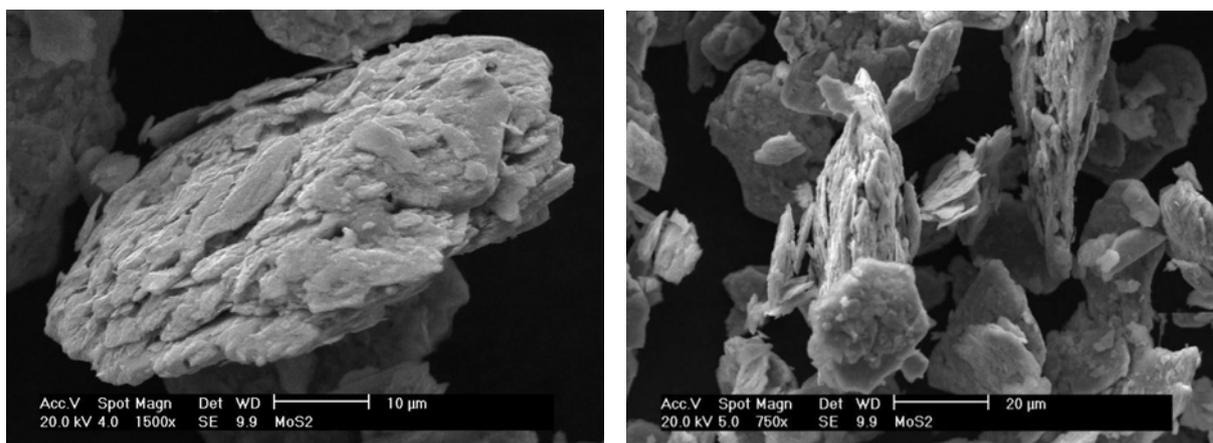


Figura 2.1 – Morfologias das partículas de MoS₂ [5].

Somente a partir de 1934 tornou-se claro o verdadeiro potencial de baixo coeficiente de atrito da estrutura cristalina do dissulfeto de molibdênio. Desde então, muito vem se estudando sobre este material. Segundo Lansdown [3] o MoS₂ foi sintetizado artificialmente em 1941 por Beli e Findlay, entretanto o desenvolvimento mais importante do MoS₂ como um lubrificante, foi realizado pela US National Advisory Committee for Aeronautics (NACA) em 1946. A partir, destes desenvolvimentos o MoS₂ começou a ser aplicado em uso militar, na aviação e na indústria automobilística. Em termos de volume atualmente o campo automobilístico é a mais importante área de aplicação do MoS₂ [3].

2.1.1 Propriedades tribológicas do MoS₂

Alguns materiais, como dissulfeto de molibdênio apresentam comportamento lubrificante, devido a sua estrutura cristalina lamelar. A estrutura do MoS₂ é hexagonal e lamelar, com seis planos de simetria e duas moléculas por célula unitária (Figura 2.2). Cada átomo de enxofre está equidistante de três átomos de molibdênio, e cada átomo de molibdênio está equidistante de seis átomos de enxofre, tendo espaçamento inter-atômico de $2,41 \pm 0,06 \text{ \AA}$ [3].

Cada átomo de molibdênio está no centro de um prisma reto triangular de altura $3,17 \pm 0,10 \text{ \AA}$ e aresta do triângulo $3,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$, em cujos vértices estão seis átomos de enxofre. A célula unitária contém duas moléculas e os parâmetros de rede são $a = 3,15 \text{ \AA}$ e $b = 12,39 \text{ \AA}$. A distância entre as camadas adjacentes de enxofre é $3,49 \text{ \AA}$, sendo maior que a espessura total de uma camada de dissulfeto de molibdênio, alguns autores atribuem a excelente clivagem basal do MoS₂ a esta grande distância entre os átomos de enxofre [1].

Neste tipo de estrutura, os átomos em um mesmo plano, estão fortemente ligados por ligações covalentes e iônicas, formando assim, uma camada rígida, porém essas camadas estão fracamente ligadas entre si por ligações de Van der Waals [2]. Dessa maneira, quando

esse material está presente em uma superfície deslizante, as camadas cristalinas se alinham paralelamente na direção do movimento relativo e movem-se umas sobre as outras com relativa facilidade, promovendo o efeito lubrificante.

O MoS_2 e outros metais de transição dicalcogênios trabalham melhor no vácuo ou em deslizamento a seco e degradam-se rapidamente em ambientes úmidos e oxidativos. Os coeficientes de atrito dos metais dicalcogênios auto-lubrificantes são tipicamente de 0.002 a 0.05 no vácuo ou em atmosferas secas e inertes e aumentam rapidamente para a 0.2 no ar úmido. O MoS_2 oxida em temperaturas elevadas, e perde assim sua lubricidade, mantendo seu poder de lubrificação até 400°C [2].

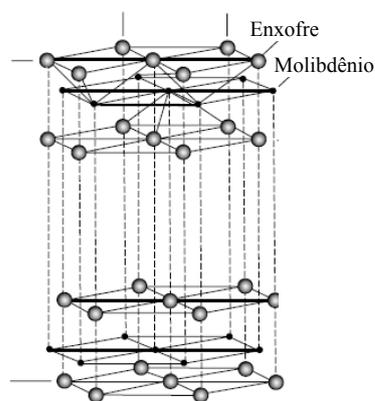


Figura 2.2 – Ilustração esquemática das estruturas de cristalina ordenada do MoS_2 [2].

A estrutura lamelar do MoS_2 às vezes é comparada com a do grafite, mas há algumas diferenças relevantes. No grafite todos os átomos são idênticos, e além das forças de Van der Waals entre as camadas há uma contribuição resultante da interação entre os orbitais causada pelos pares de elétrons π dos átomos de carbono. No dissulfeto de molibdênio há duas espécies atômicas diferentes e a atração entre o molibdênio e o enxofre é a ligação covalente, mas entre as camadas há somente as forças de Van der Waals [3].

Durante muitos anos, o MoS_2 foi usado como lubrificante apenas na forma de pó. O pó era espalhado sobre a superfície que se desejava lubrificar e em seguida aplicava-se uma força com arraste, provocando a formação de um filme lubrificante no local.

O MoS_2 pode também ser obtido na forma de filmes, onde está centrado o estudo deste trabalho. Segundo Wang e colaboradores [6] as camadas de MoS_2 são excelentes tipos de lubrificante sólido. Até o momento, métodos, tais como síntese por catalise, *magnetron sputtering*, foram utilizados para preparar os filmes de lubrificantes sólidos de MoS_2 , para reduzir eficientemente o atrito e o desgaste entre os pares em movimento relativo.

2.2 Fundamentos do Plasma

Todo gás em condições normais contém determinados números de elétrons e íons livres. Ao nível do mar a atmosfera da terra contém, em média, 1000 íons positivos e negativos por centímetro cúbico, devido à radiação cósmica e ultravioleta e a radioatividade. Estas partículas carregadas, íons e elétrons, acima de determinada concentração, alteram as propriedades do gás, podendo mover-se através deste sob a influência de um campo elétrico. Nestas condições, um gás, é dito ionizado ou ainda denominado de “plasma” [8].

Um parâmetro importante para a classificação dos plasmas é o grau de ionização. O grau de ionização é definido como sendo o número de espécies ionizadas dividido pelo número total de espécies do meio gasoso. Este pode variar de 1 (gás completamente ionizado) até valores muito baixos como por exemplo 10^{-4} - 10^{-6} , para gases parcialmente ionizados. Esta diferença no grau de ionização existe devido à possibilidade de gerar plasmas por diferentes métodos de excitação, tais como aplicação de corrente contínua entre eletrodos podendo ser pulsada ou não, rádio frequência, microondas, entre outros.

Neste trabalho utilizou-se um plasma de corrente contínua (DC) pulsada, onde o grau de ionização é tipicamente da ordem de 10^{-4} - 10^{-5} , estes tipos de plasmas são chamados de plasma frio ou fracamente ionizado [9]. Os plasmas fracamente ionizados são definidos como sendo uma mistura de íons positivos e negativos e elétrons dispersos aleatoriamente em um grande número de átomos neutros e/ou moléculas neutras. Este meio de par íon-elétron é criado pelo processo de ionização e são destruídos por recombinação. Como o número de íons e elétrons deve ser o mesmo, devido à natureza dos processos de ionização e recombinação, o plasma permanece macroscopicamente neutro.

Uma das maneiras de se obter uma descarga luminescente do tipo fracamente ionizada consiste em aplicar-se uma determinada diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso à baixa pressão [10]. Este foi o procedimento aplicado para a obtenção das descargas elétricas neste estudo.

A seguir procura-se detalhar alguns aspectos das descargas elétricas de corrente contínua, considerados importantes para o entendimento de processo de sulfetação por plasma.

2.2.1 Descargas elétricas – Aspectos gerais

As descargas elétricas podem ser obtidas, dentre outras maneiras, através da aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos num sistema com gás sob baixa pressão, produzindo conseqüentemente a ionização do gás deste sistema. Estas descargas comportam-se distintamente em função dos parâmetros do processo, podendo ser classificadas em diferentes regimes [11, 12], esquematizado na Figura 2.3.

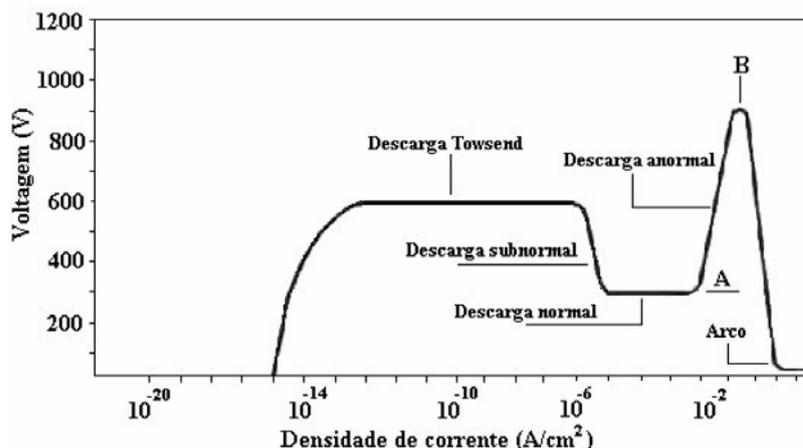


Figura 2.3 – Curva característica corrente-tensão dos regimes de descargas elétricas, modificado de [12]

Por serem correntes muito fracas, e conseqüentemente não envolverem todo o cátodo, as descargas de Townsend e corona não são adequadas aos tratamentos superficiais, tais como, nitretação, cementação, sinterização, enriquecimentos, entre outros [12].

A descarga luminescente normal, utilizada em lâmpadas luminescente e tubos fluorescentes, apresentam menor interesse para aplicações em tratamento superficiais de materiais por não recobrir totalmente o cátodo e conseqüentemente não apresentar um tratamento uniforme em toda a superfície.

A região luminescente anormal é a região onde a voltagem e a corrente aumentam simultaneamente e o cátodo é completamente envolto pela descarga, proporcionando um tratamento uniforme. Desta forma, a região luminescente anormal é a mais indicada para tratamentos superficiais por plasma.

Na região anormal, a corrente total alcança valores elevados, de modo que qualquer aumento localizado da densidade de corrente poderá resultar num aumento da concentração de elétrons na descarga, dando origem a uma descarga de arco localizada. Esta descarga de arco poderá causar pequenas danificações localizadas na peça, devendo assim ser evitada. A descarga de arco pode ser evitada pela utilização de uma fonte de tensão pulsadas. A fonte utilizada neste trabalho foi uma fonte de tensão pulsada e sua descrição detalhada é apresentada no capítulo 3.

2.2.2 Arquitetura das descargas elétricas

Em uma descarga elétrica em regime anormal, formada entre eletrodos com uma distância relativamente pequena, algumas regiões distintas podem ser classificadas através da distribuição de potencial apresentadas na Figura 2.4. Esta não é a distribuição exata, porém, segundo Chapman [9] pode ser considerada uma boa aproximação para fins de estudos

teóricos. A estrutura de uma descarga DC apresenta uma região central luminescente e duas regiões escuras que são as bainhas, catódica e anódica.

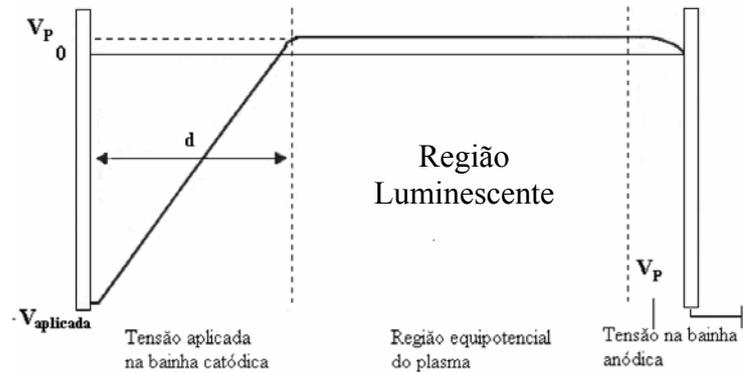


Figura 2.4 – Regiões de interesse no plasma e distribuição de potencial entre os eletrodos numa descarga luminescente anormal [9].

Na região catódica, há um campo elétrico muito forte. Os íons provenientes da região luminescente são acelerados em direção ao cátodo. Esses íons, ao colidirem com o cátodo, causam, dentre outros efeitos, a emissão de elétrons secundários que são acelerados em direção à região luminescente. Desta maneira, adquirem energia necessária para causar ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas [13].

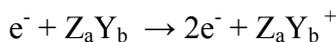
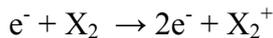
A região luminescente apresenta um potencial ligeiramente positivo (V_p) de maneira a “aprisionar” parte dos elétrons e garantir a existência do plasma. É nesta região onde ocorre a maior parte das reações do plasma, tais como ionização, relaxação e excitação. E por fim, temos a bainha anódica que não apresenta grande importância na aceleração de íons, devido a seu fraco campo elétrico, quando comparado com a bainha catódica. A bainha anódica se apresenta como uma barreira para os elétrons, possibilitando que somente elétrons com energia cinética superior a V_p [eV] possam escoar pelo ânodo.

2.2.3 Principais reações no plasma

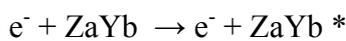
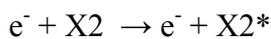
É principalmente na região luminescente que se formam as espécies químicas reativas do plasma. Os principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons, que pela ação do campo elétrico aplicado, adquirem energia suficiente para provocar uma série de processos de colisão com átomos e/ou moléculas.

Além dos elétrons da região luminescente, chamados de primários, existem os elétrons secundários, que são arrancados do cátodo pelo bombardeamento de íons ou de moléculas rápidas. Estes elétrons secundários são fortemente acelerados na bainha catódica e alcançam a região luminescente com grande energia, sendo responsáveis pela manutenção da descarga. Na criação das espécies ativas, destacam-se os seguintes processos de colisões [9]:

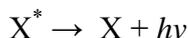
IONIZAÇÃO: A ionização é o processo de maior importância, pois sem ela a existência do plasma não seria possível. O processo de colisão de maior probabilidade em um plasma fracamente ionizado é a ionização por colisão elétron-neutro¹. Neste tipo de interação um elétron colide com um átomo neutro ou molécula neutra e desde que tenha energia superior à energia de ionização deste irá ionizá-los. Como resultado da colisão, temos um íon e dois elétrons. As demais formas de ionização (ionização dupla, tripla e assim por diante) apresentam na maioria dos casos probabilidade relativamente pequena de ocorrência e por isso não serão discutidas.



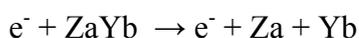
EXCITAÇÃO: A excitação também é um processo causado principalmente por colisões elétron-neutro, mas neste caso a energia que o elétron transfere para o neutro é menor que a energia necessária para a ionização do mesmo. Entretanto, esta energia é suficiente para fazer com que um elétron do neutro seja transferido para um nível energético mais alto. Este processo é seguido da relaxação.



RELAXAÇÃO: Os elétrons das moléculas no estado excitado tendem a retornar ao seu estado fundamental, pois o estado excitado é instável. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores. No decaimento haverá a emissão de luz pela descarga, que produzirá a luminescência característica do plasma. A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga permite identificar e determinar a concentração relativa das espécies presentes no meio ionizado, fundamental para o controle do processo.

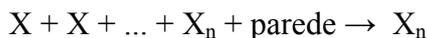
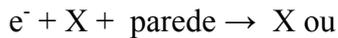


DISSOCIAÇÃO: A dissociação é a quebra de ligações químicas, portanto só ocorre em gases moleculares. O limiar de energia para que a dissociação ocorra está diretamente relacionado à energia de ligação entre os átomos. O processo de dissociação tem grande importância nos tratamentos de materiais, pois os átomos dissociados apresentam maior reatividade que as moléculas de que foram originados.



¹ Entenda-se neutros como espécies neutras do plasma

RECOMBINAÇÃO: O processo de recombinação é o processo pelo qual um íon retorna ao seu estado fundamental, recebendo um elétron ou quando átomos formam uma ligação química, como na recombinação de átomos dissociados. Por motivos de conservação de energia, a colisão de um íon com um elétron, ocorrendo neutralização, é muito mais provável na presença de um terceiro corpo, que receberá o excedente de energia. Devido à baixa probabilidade de ocorrência de uma colisão de três partículas simultaneamente no meio gasoso, a recombinação se dá predominantemente na parede do reator, sendo esta o terceiro corpo.



2.2.4 Reações na bainha catódica

Embora a bainha catódica não emita nenhum sinal luminoso, muitas reações importantes ocorrem nesta região. A Figura 2.5 apresenta as principais reações que ocorrem entre o plasma e a superfície, partindo-se do princípio que a superfície é bombardeada por íons e, neutros rápidos², como é realmente o caso de uma descarga de corrente contínua.

Uma quantidade considerável dos íons é neutralizada antes de atingir uma superfície, devido à emissão de elétrons Auger³ ou troca de carga ressonante. Desta forma, a interação íon-superfície se dá da mesma forma que a interação de neutros rápidos com a superfície.

Vários fenômenos estão ligados a esta interação e são estes os responsáveis pela transferência de energia do íon ou neutro rápido para a superfície. Pode-se citar como sendo os principais fenômenos que ocorrem nesta interação: emissão de elétrons secundários, aquecimento do cátodo, implantação iônica, pulverização catódica, rearranjo microestrutural entre outras.

² Entenda-se neutros rápidos as espécies neutras do plasma com elevada energia cinética.

³ O “efeito” Auger é a emissão de um segundo elétron após um outro elétron ter sido removido por alguma radiação de alta energia. O primeiro elétron removido deixa um “vazio” em um orbital de baixa energia, onde um elétron de um orbital superior acaba decaindo.

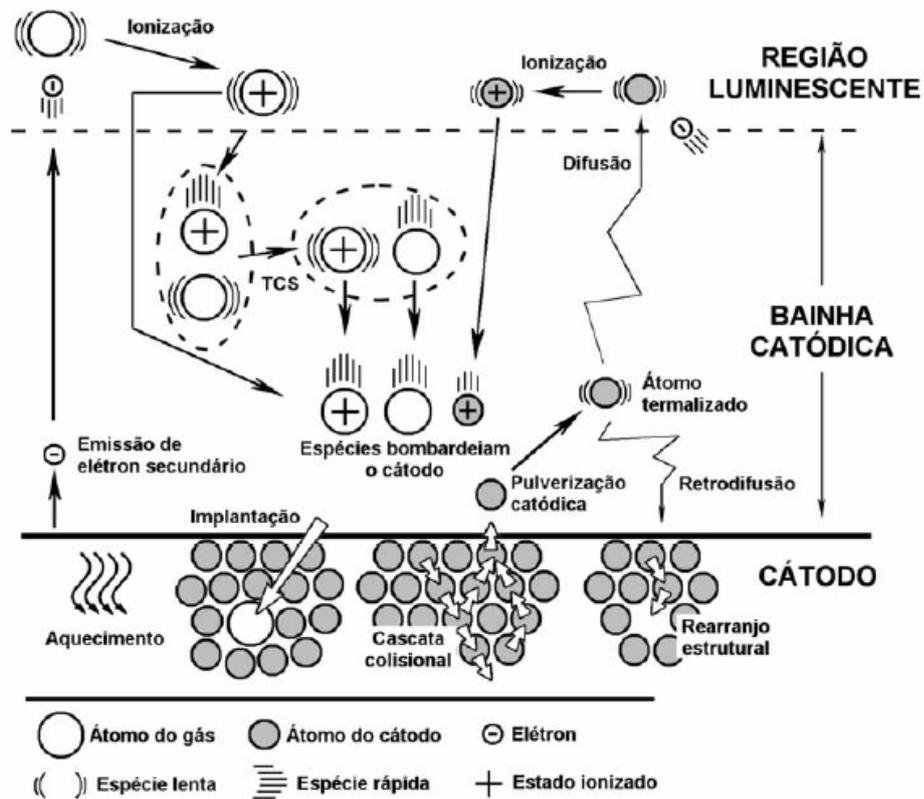


Figura 2.5 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao cátodo. Adaptado por Pavanati [14] da referência [9].

O bombardeamento de espécies rápidas do gás (íons e neutros rápidos) provoca uma série de reações na sua superfície. Os íons formados na região luminiscente são acelerados em direção ao cátodo. Esses íons, ao colidirem com o cátodo, podem causar a emissão de elétrons, chamados elétrons secundários. A emissão de elétrons secundários é uma das mais importantes conseqüências deste bombardeamento. A taxa de emissão de elétrons secundários é dependente da natureza e energia dos íons e neutros que bombardeiam o cátodo, da natureza e da orientação cristalográfica do material que o constitui, assim como das impurezas presentes na superfície [9]. A eficiência da emissão de elétrons secundários, de um modo geral, tende a crescer com o aumento da energia dos íons e neutros e diminuir com a redução de impurezas presentes na superfície. A emissão destes elétrons é responsável pela manutenção da descarga [9]. Os elétrons secundários ejetados são acelerados na bainha pelo campo elétrico em direção à região luminiscente, adquirindo energia necessária para causarem novas ionizações, dissociações ou excitações de átomos e moléculas.

O aquecimento da superfície ocorre pela transferência da energia cinética da espécie incidente no cátodo na forma de vibração da rede cristalina. O aquecimento é importante em alguns tipos de tratamentos, tais como nitretação e sinterização, e inconveniente para a maioria dos tratamentos de deposição de filmes finos, tornando na maioria das vezes necessária a utilização de sistemas de refrigeração do cátodo.

O bombardeamento de espécies rápidas do gás, pode também ser responsável pelo rearranjo microestrutural e está ligado, em geral, à criação de defeitos cristalinos de diversos tipos, podendo causar aumentos significativos nos coeficientes de difusão dos elementos nas regiões adjacentes à superfície [9].

Um fenômeno chamado de implantação iônica também pode ocorrer, porém somente nos casos de partículas que incidem com energia superior a 1 keV.

A pulverização catódica (*sputtering*) é a ejeção de átomos do cátodo, como consequência de sucessivas colisões entre átomos provocados pelo impacto iônico. A pulverização catódica está diretamente ligada à transferência de energia de cinética das espécies que atingem o cátodo. Este processo ocorre por meio de colisões entre os átomos do alvo, chamada de cascata colisional [9]. A ejeção de um átomo ocorre quando uma colisão nesta cascata transferir energia cinética suficiente a um átomo da superfície para romper a ligação deste ao alvo.

É apresentado abaixo o modelo teórico que descreve a eficiência da pulverização catódica (Eq. 2.1), para íons monoatômicos com energia inferior a 1000 eV [9] e [23].

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad \text{Eq (2.1)}$$

Na Eq. 2.1, S é a eficiência da pulverização catódica, que significa o número de átomos arrancados do alvo por íon incidente, E é a energia cinética do íon incidente, α é uma função monotônica crescente de mt/mi (probabilidade de ejeção), mi é a massa do íon, mt é a massa do átomo que sofre a colisão (átomo do alvo) e U_0 é a energia de ligação do átomo na superfície, usualmente igualado ao calor de sublimação, α é uma grandeza sem dimensão que depende da relação entre a massa do íon incidente e a massa dos átomos do alvo. Podemos então verificar através desta equação que a eficiência da pulverização é diretamente proporcional à energia de incidência média da espécie (E). Este modelo foi desenvolvido para alvos amorfos, porém é bem aceito por vários autores para alvos cristalinos.

O efeito da temperatura do cátodo não é incluído no modelo, mas estudos indicam que para materiais refratários a taxa de pulverização catódica não varia significativamente com a temperatura. Possíveis alterações na taxa de pulverização, para temperaturas mais altas, são atribuídas à variação de densidade do gás próximo ao cátodo, devido ao aquecimento do cátodo [9] [24].

Alguns autores estudaram o efeito da temperatura com relação à eficiência de pulverização catódica. O bombardeando alvos metálicos policristalinos com estrutura cúbica

de corpo centrada (CCC) aquecidos entre 70 e 730°C com íons Ar^+ (2 a 10 keV), apresentam uma leve tendência em aumentar a eficiência de pulverização catódica com o aumento da temperatura, característica não observada nos metais com estrutura cúbica de face centrada (CFC) [25]. A dependência da taxa de produção de pulverização catódica com a temperatura é complicada e pouco estudada, demonstrando uma tendência de aumento a temperaturas elevadas.

No caso de descargas luminescentes, acredita-se que a energia dos neutros ao colidirem com o cátodo é próxima à energia dos íons que bombardeiam o cátodo. Sugere-se, ainda, que a relação entre o número de neutros por íon incidindo no cátodo deve variar de 10 a 100 neutros por íon para uma descarga de argônio. Isto leva a supor que a pulverização catódica em uma descarga luminescente se dá principalmente por colisões espécies neutras - cátodo e não por íons [26].

A pulverização catódica depende diretamente da energia cinética das espécies que colidem com o cátodo. A distribuição de energia dos íons é determinada basicamente pela voltagem aplicada ao cátodo e relação d/λ onde d é a espessura da bainha catódica e λ é o livre percurso médio para colisões íon – espécie neutra. Quando “ λ ” é relativamente grande, a maioria dos íons conseguem atravessar a bainha catódica com poucas, ou nenhuma, colisão predominando assim os íons de maior energia. Caso “ λ ” for relativamente pequeno, a maioria dos íons sofrerão colisões muito próximas ao cátodo havendo assim pouco espaço disponível para que os mesmos readquiram energia.

A pressão (p) influencia pouco na distribuição de energia dos íons se a tensão (V) sob o cátodo fosse mantida constante. Isso pode ser explicado com base no produto “ $p.d$ ” (pressão e espessura da bainha catódica) que é conhecida como uma relação relativamente constante para um determinada tensão (V) [9],[27]-[30]. O comportamento do produto “ $p.d$ ” com a tensão aplicada ao cátodo é mostrado na Figura 2.6.

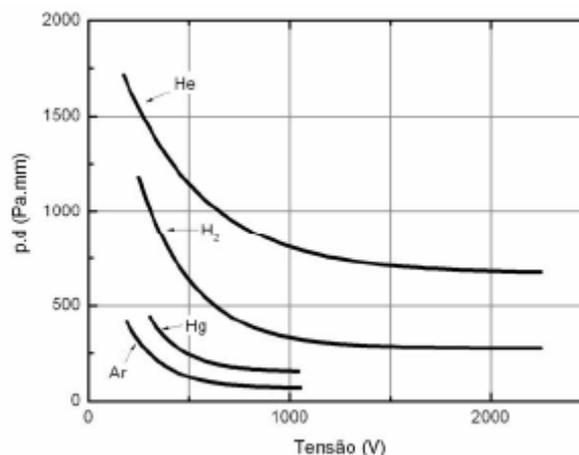


Figura 2.6 – Curvas $p.d$ x V para um cátodo de Fe para vários gases [27].

À medida que a tensão do cátodo (V_c) aumenta o produto “p.d” diminui. Em uma dada pressão, se o potencial aplicado ao cátodo for aumentado haverá conseqüentemente um aumento na energia dos íons na região catódica, pois estes estarão expostos a um campo elétrico de maior intensidade e com uma bainha catódica de espessura reduzida, estando menos sujeitos a perda de energia por colisões. [29], [30].

A queda de potencial entre a região luminescente e o cátodo é igual à soma da tensão de polarização do mesmo (V) e do potencial do plasma (V_p), em módulo. No entanto, como $V_p \ll V$ [9] pode-se considerar válida a aproximação de que o valor desta queda de potencial seja igual a V . Segundo Maliska e colaboradores [56] a energia com que os íons bombardeiam o cátodo depende não somente de V , mas também da perda de energia dos íons devido às colisões com partículas neutras do gás ao atravessar a bainha catódica. Assim, é possível escrever que a energia média dos íons (E_i) é diretamente proporcional à tensão aplicada ao cátodo e inversamente proporcional ao número médio de colisões (N) sofridas pelos íons (Equação 2.2).

$$E_i = C_1 \left(\frac{V}{N} \right) \quad \text{Eq. (2.2)}$$

O número de colisões (N) é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica (d) e inversamente proporcional ao livre caminho médio (λ). Como “ λ ” é inversamente proporcional à pressão do gás (p) dentro da câmara tem-se que,

$$N = C_2 (p.d) \quad \text{Eq (2.3)}$$

Substituindo a Eq (2.3) na Eq (2.2), tem-se que,

$$E_i = C_3 \left(\frac{V}{pd} \right) \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Onde C_1 , C_2 e C_3 são constantes e proporcionalidade.

2.2.5 Reações na bainha anódica

O campo elétrico formado entre a região luminescente e o ânodo é de baixa intensidade, devido à queda de tensão equivalente ao potencial do plasma. Por esse motivo somente elétrons com alta energia, íons com baixa energia e neutros conseguem atingir o ânodo, não sendo capazes de produzir a maioria das reações observadas na superfície do cátodo.

Os átomos ejetados do cátodo com uma dada energia cinética são posteriormente termalizados por colisões elásticas com as demais espécies do meio gasoso, permitindo desta forma o transporte de átomos do cátodo para o ânodo. Cerca de 90% dos átomos ejetados e termalizados difundem em direção ao cátodo, o que chamamos de retrodifusão [24], representado na Figura 2.5. E uma menor parcela destes átomos difunde na direção do ânodo,

sendo então depositados na superfície. Nestas circunstâncias a atmosfera encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja, com uma pressão parcial de átomos metálicos maior que a pressão parcial de equilíbrio (pressão de vapor), assim podemos considerar que todo átomo metálico que atinge uma superfície será depositado [24]. A Figura 2.7 apresenta as principais espécies que bombardeiam o ânodo.

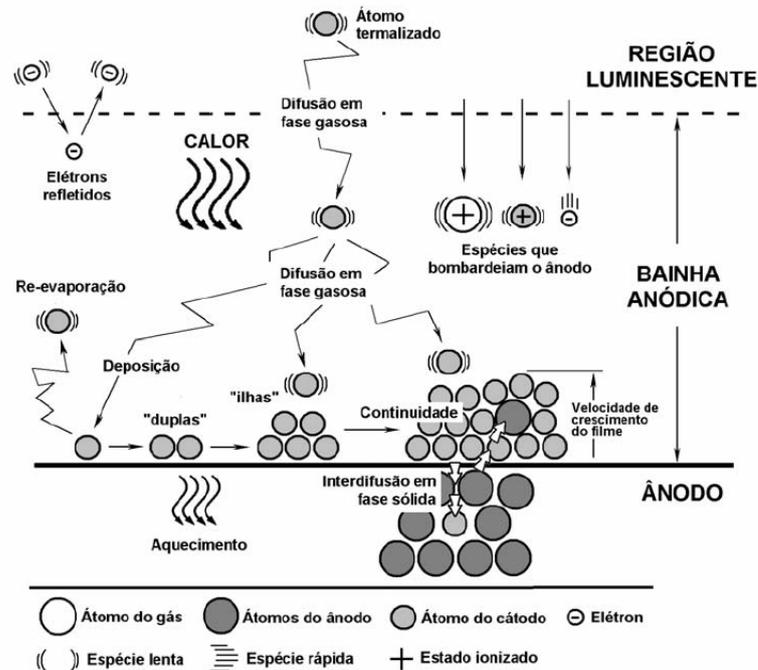


Figura 2.7 – Desenho esquemático das principais reações que ocorrem próximo ao ânodo. Adaptado por Pavanati [14] da literatura [9].

O calor é transmitido ao ânodo por convecção e radiação térmica, sendo este último o mais importante na maioria das condições em que se formam as descargas luminescentes anormais.

No mecanismo de deposição para o caso de formação de filmes finos, não é considerada a interdifusão entre o material do substrato e do filme depositado uma vez que a deposição de filmes finos é, em sua maioria, realizada a temperaturas suficientemente baixas para que o fenômeno de interdifusão não seja significativo [9]. O primeiro estágio de deposição de filme no ânodo é a chegada de um átomo à superfície do substrato, já no substrato o átomo pode migrar na superfície deste ou re-evaporar. Os átomos não re-evaporados migram na superfície até que encontrem outro átomo e se combinem com este, ocorrendo a nucleação e a formação de “ilhas de átomos”. O fenômeno subsequente é o crescimento destes núcleos e, estes núcleos crescem até que ocorra o encontro das ilhas de átomos e a formação de um filme contínuo. A formação de filmes finos está diretamente relacionada com a energia cinética dos átomos depositados, quanto maior a energia maior será a mobilidade dos átomos depositados na superfície do substrato. Com maior mobilidade os átomos depositados formam um filme

com maior homogeneidade (ou uniformidade) e conseqüentemente de maior qualidade. No caso aqui estudado os átomos depositados estão termalizados, devido ao grande número de colisões sofridas no meio gasoso, no percurso entre o cátodo e o ânodo. A temperatura de tratamento 500 °C utilizada não é suficiente para que os átomos depositados possam difundir para o interior do substrato, bem como os átomos do substrato possam difundir para o interior das “ilhas de átomos”.

2.3 Obtenção de filmes de MoS₂ por plasma - Estado da arte

Atualmente diversos grupos de pesquisa estão desenvolvendo novas maneiras para se produzir filmes contínuos de lubrificação utilizando descargas elétricas [6]. A principal técnica atualmente estudada para obtenção de filmes de dissulfetos de molibdênio, envolvendo descargas elétricas é a técnica de *magnetron sputtering*. A Implantação iônica por multi-arco também é estudada, porém menos extensivamente [3]. Não foram encontradas literatura ou estudos que utilizassem descargas elétricas DC na formação da camadas de MoS₂. Foram encontrados, apenas estudos de sulfetação com plasma DC na formação de sulfetos de ferro [37]-[42]. Os autores destes trabalhos mencionam que o princípio da sulfetação por plasma DC é similar a da nitretação por plasma.

Filmes de MoS₂ são amplamente produzidos por *sputtering*, Spalvins e Przybyszewski foram os primeiros a propor e descrever esta técnica de obtenção de filmes MoS₂, em 1967. Na técnica de deposição por ‘*sputtering*’, o filme é formado pela transferência de material proveniente de um eletrodo situado dentro de uma câmara de vácuo. Existem vários modelos de ‘*sputtering*’ para deposição de filme. Dois modos de descarga são bastante usados para obter o processo de ‘*sputtering*’ na superfície do alvo, via DC (corrente contínua) ou AC (corrente alternada), com auxílio ou não de um magnetron. O magnetron, um gerador de campo magnético, usado para confinar os íons gerados na região de descarga. Quando o alvo é condutor utiliza-se uma diferença de potencial (ddp) entre o ânodo e o cátodo com corrente contínua DC, para alvos não condutores utiliza-se a corrente alternada com frequência (RF - rádio frequência), pois evita o acúmulo de cargas na superfície do alvo. O consumo do alvo ocorre, lentamente, com o bombardeamento de íons, em geral de argônio. Os átomos de argônio são ionizados a partir da aplicação de uma diferença de potencial gerando uma descarga. O alvo atua como cátodo da descarga atraindo os íons de argônio resultando na ejeção de aglomerados, átomos, moléculas e/ou íons que são transferidos para o substrato, propiciando o crescimento do filme. Elétrons secundários são emitidos também do alvo, e neste local exercem a importante função de sustentar o plasma, auxiliando na ionização do argônio [4]. A utilização de *magnetrons* (ímãs permanentes), estrategicamente colocados no

interior da câmara e nas proximidades do alvo auxilia na densificação e confinamento dos eletrons em uma região próxima ao alvo (cátodo), mantendo o processo físico. O campo magnético gerado pelo *magnetron* determina o caminho do elétron secundário aumentando a taxa de íons de argônio que irão colidir com o alvo, oferecendo maiores taxas de deposição.

Atualmente a técnica de obtenção de filmes de MoS₂ mais pesquisada e utilizado por grupos pesquisa é via *magnetron sputtering* [32]-[36]. Filmes de MoS₂ depositados por *sputtering* rádio frequência (RF) [43]-[44] possuem uma estrutura dupla, com uma camada densa de 100 nm e uma segunda camada com estrutura colunar de fácil remoção. Muitos desses filmes só podem ser usados em vácuo ou ambiente sem umidade.

Os filmes de MoS₂ depositados por *magnetron sputtering* DC tem uma qualidade melhor quando comparados aos filmes obtidos via RF, devido ao potencial negativo aplicado ao substrato. A estrutura do filme depositado por *magnetron sputtering* é mais densa e tem melhor adesão ao substrato, pois há um bombardeamento de íons energéticos no substrato [1]. Estudos mostram que a deposição de uma intercamada de Titânio melhora a adesão do filme de MoS₂. A incorporação de titânio entre as camadas de MoS₂ resulta em melhor coeficiente de atrito (μ 0,02-0,1 com 40% de umidade) e resistência ao desgaste [1]. A concentração de titânio modifica as propriedades do filme compósito original MoS₂/titânio [49].

Outros elementos também são usados para melhorar as propriedades dos filmes de dissulfetos obtidos por *magnetron sputtering*, Cr, W, Mo, Zr, CrN e TiN [46]-[49].

O trabalho mais recente e inovador na produção de filmes de MoS₂ por plasma foi desenvolvido por Hai-Dou, W. e colaboradores [50]. Este novo método de formação de filme compósito de MoS₂ consiste na deposição do filme em dois estágios. Primeiramente é usada a implantação iônica por multi-arco para depositar Mo na superfície de um aço AISI 1045 e o segundo passo é sulfetação por plasma.

A Figura 2.8 apresenta o esquema do equipamento usado por Hai-Dou, W. e colaboradores. na primeira etapa. Há um alvo do Mo com Ø150mm X 30 mm. As amostras são colocadas em um “cavalete” próximo ao alvo de Mo que se move uniformemente. O gás usado é o Ar e a pressão é ajustada para gerar um arco criando feixe de íons de molibdênio que são acelerados em direção da amostra, depositando um filme de Mo. O tempo de deposição do Mo é de 2 horas.

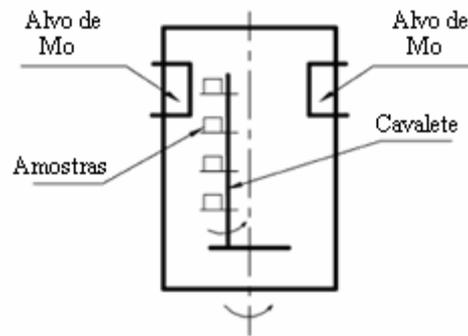


Figura 2.8 – Diagrama esquemático do MIP-6-800 (modificado de [50]).

A Figura 2.9 apresenta o esquema do equipamento usado na segunda etapa do processo de formação do MoS₂.

Segundo Hai-Dou, W. e colaboradores. [50], o princípio da sulfetação por plasma a baixa temperatura é similar a nitretação por plasma com descarga luminescente. As amostras com filme de Mo atuam como cátodo da descarga. Um gás de amônia é introduzido na câmara e ionizado elevando a temperatura, da mesma. Quando a temperatura alcança o valor de 190 °C, o bombardeamento é cessado. Nesta temperatura o enxofre sólido que está na câmara gaseifica-se e o enxofre na forma de gás penetra no filme de molibdênio principalmente pelos defeitos cristalinos, produzindo um filme de MoS₂.

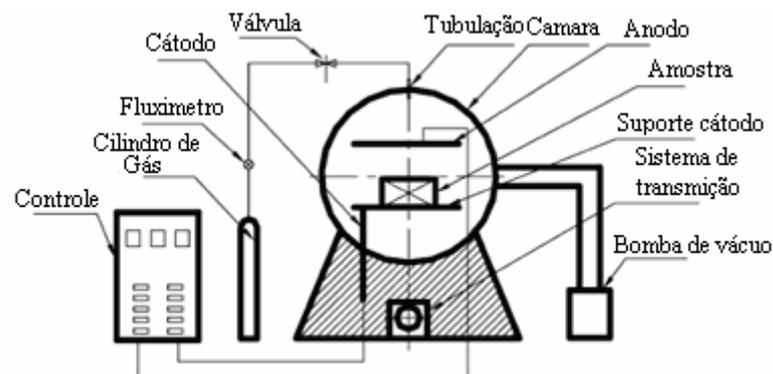


Figura 2.9 – Diagrama esquemático do DW-1 (modificado de [50]).

Segundo os autores este novo método de formação de filme de MoS₂ utilizando um filme de Mo obtido através do processo de implantação iônica por multi-arco e seguido pela processo de sulfetação por plasma, apresentou resultados interessantes. Na superfície o filme de MoS₂ é dominante, nas camadas mais profundas predomina o Mo. Segundo os autores este tipo da camada possui excelentes propriedades tribológicas e um coeficiente de atrito ideal. Sob a condição extrema, esta camada composta de Mo/MoS₂ falha por “descamação”.

Existem estudos realizados na sulfetação de ferro e aços utilizando-se enxofre no estado sólido [17]-[21]. Nos respectivos estudos os autores não especificam as condições do uso do enxofre sólido para a sulfetação. Segundo os mesmos o enxofre sólido torna-se gasoso a

aproximadamente 190 °C misturando-se com o gás no interior do reator de plasma. Pela ação do plasma íons de enxofre são gerados e acelerados em direção ao cátodo na bainha catódica, formando desta forma um filme de FeS. De acordo com os autores o mecanismo de sulfetação de aços é semelhante à nitretação, onde as amostras atuam como cátodo da descarga.

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada a metodologia empregada no desenvolvimento dos experimentos, nos ensaios e caracterizações realizadas neste trabalho. Inicialmente serão descritas as amostras utilizadas, a seguir será feita uma descrição detalhada do reator, seus componentes e os tipos de eletrodos empregados na sulfetação. Será descrito separadamente a adequação da segurança realizada no reator. Posteriormente serão detalhados os procedimentos utilizados na etapa de sulfetação, os métodos de diagnóstico aplicados para a caracterização das amostras.

3.1 Amostras

No desenvolvimento deste estudo foram utilizadas amostras de molibdênio (TZM) obtidas a partir de uma barra com secção retangular de 12 mm por 16 mm. As amostras apresentaram altura diferente, pois as mesmas foram seccionadas utilizando-se serra fita. A tabela 3.1 mostra a composição química desta liga conforme dados do fabricante.

Tabela 3.1 – Composição química da liga Molibdênio TZM.

Mo	Ti	Zr
99,43	0,5	0,07

Para eliminar possíveis interferências provenientes da rugosidade das amostras, estas passaram por processos de lixamento e polimento, para padronizar as superfícies. No processo de lixamento, foram utilizadas lixas de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh e posterior polimento. Na etapa de polimento foram utilizados um prato com pano de pelo alto para alumina de 3 μm e 1 μm . Após o processo de lixamento e polimento foram realizadas medições da rugosidade das amostras em um interferômetro ótico (Veeco Wykont 1100). As amostras apresentaram uma rugosidade média (Ra) de 21 nm e rugosidade média geométrica (Rq) de 29 nm. A Figura 3.1 mostra a topografia da amostra lixada e polida.

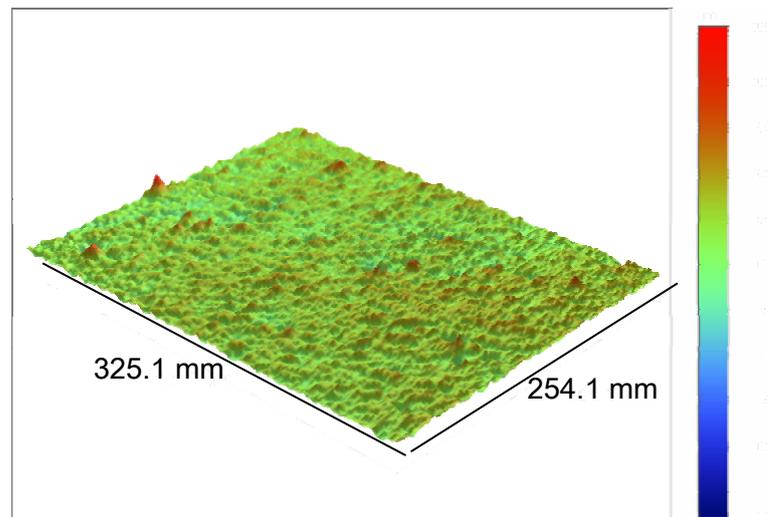


Figura 3.1 – Topografia de uma amostra lixada e polida obtida por interferometria ótica.

Após o processo de lixamento e polimento das amostras, as mesmas passaram por um processo de limpeza por ultra-som em acetona 30 minutos.

3.2 Aparato experimental

Para realizar a sulfetação das amostras neste estudo, foi utilizado um reator de plasma em escala de laboratório. Na Figura 3.2 encontra-se representado de forma esquemática o aparato experimental construído para o desenvolvimento do presente trabalho.

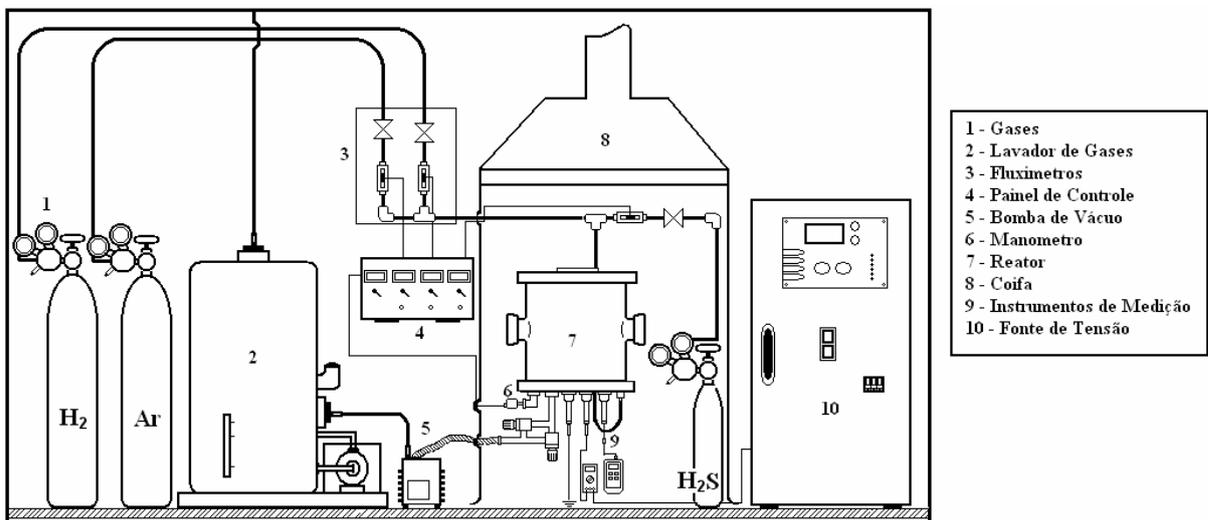


Figura 3.2 – Esquema do aparato experimental utilizado no presente trabalho

O reator é constituído por uma câmara de vácuo cilíndrico de aço inoxidável ABNT 310 com 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura. As tampas inferiores e superiores do reator são placas do mesmo material do cilindro com 16 mm de espessura. As conexões de entrada de gases, bomba de vácuo, manômetro capacitivo, termopar e os eletrodos, são adaptados na

placa inferior.

A vedação do sistema é obtida por anéis de silicone e borracha. As tubulações de gás de argônio e de hidrogênio são constituídas de tubulações rígidas de cobre de ¼” de diâmetro, e as conexões são de latão. A tubulação do gás H₂S também é de ¼” de diâmetro rígida, porém constituída de aço inoxidável, bem como suas conexões.

A instalação apresenta também, uma bomba de vácuo mecânica tipo rotativa de duplo estágio com vazão de 20 m³/h, responsável pela manutenção do fluxo de mistura gasosa a baixa pressão. O vácuo limite do sistema aberto é de 1,33 Pa (10⁻² Torr). Há um lavador de gases, após a bomba de vácuo, maiores detalhes do lavador de gases serão apresentados na seqüência.

A determinação da pressão de trabalho da câmara de descarga (reator) foi realizada por um manômetro capacitivo absoluto mks 722 A, com um fundo de escala de 1330 Pa (10 Torr).

A alimentação do gás foi realizada por meio de garrafas de argônio, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio (H₂S) ultra-puros. O fluxo da mistura gasosa foi regulado através de fluxímetros com fundos de escala de 8,33.10⁻⁶ m³/s (500 sccm) para os gases de Ar e H₂ e de 8,33.10⁻⁷ m³/s (50 sccm) para o H₂S. O cálculo do fluxo da mistura gasosa foi realizado considerando a relação em volume de ambos os gases.

Para a medição da temperatura foi utilizado termopares do tipo K inseridos 5 mm dentro de amostras de referência. Todo o sistema do reator juntamente com o cilindro foi instalado dentro de uma capela como pode ser observado na Figura 3.2.

A tensão aplicada ao cátodo é obtida através de uma fonte que converte corrente alternada para corrente contínua com saída pulsada e tensões negativas de 300V, 400V, 500V, 600V e 700V. O tempo de aplicação do pulso chamado de t_{on} é controlado pelo operador, podendo variar de 10 a 240 μ s em passos de 1 μ s. O valor do tempo de pulso desligado t_{off} se refere ao tempo complementar do pulso. O tempo total $t_{on} + t_{off}$ é igual a 250 μ s. Numa tensão de pico aplicada é possível controlar a potência fornecida aos eletrodos variando os parâmetros de t_{on} , conforme a Figura 3.3. A potência que depende da corrente aplicada é função dentre outros parâmetros, da área do cátodo, sendo maior quanto maior a sua área.

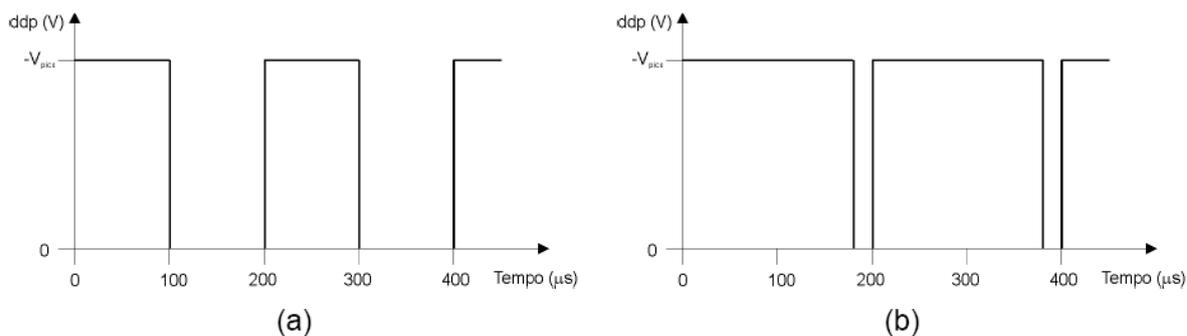


Figura 3.3 – Esquema da forma de pulso de tenção da fonte (note que os valores de pico são negativos e estão representados no lado positivo do eixo das coordenadas) para dois casos: (a) t_{on} de 100 μs e (b) t_{on} de 180 μs . [15]

3.3 Adequação da segurança

Neste item serão descritos os cuidados que foram tomados em etapa anterior ao início do estudo da sulfetação utilizando o gás H_2S . Algumas modificações foram realizadas no reator já existente para operar o sistema com total segurança, tanto para operador quanto para o meio ambiente.

O gás sulfídrico (H_2S) é um gás altamente tóxico, mais pesado que o ar, em baixas concentrações (< 3 ppm) possui odor forte e desagradável (ovo podre), em concentrações elevadas inibe o sentido do olfato, é corrosivo e é capaz de degradar rapidamente vários tipos de borrachas. Se for inalado, poderá causar danos à saúde, podendo inclusive levar à morte.

O reator utilizado na sulfetação estava em uma sala com pouca ventilação, o mesmo foi transferido para uma sala com um sistema de ventilação apropriado e algumas modificações na sua instalação foram feitas. Foram montadas novas linhas de gases, construído uma capela em aço inox e instalado um lavador de gases na saída da bomba de vácuo. Os procedimentos de adequação da segurança serão descritos a seguir.

3.3.1 Linha de gases

A linha de gás para a condução do H_2S ao reator é constituída por tubos de $\frac{1}{4}$ de aço inoxidável, pois H_2S é um gás corrosivo. Os acessórios como anilhas de vedação, porcas e válvulas são do mesmo material da tubulação. Na saída do cilindro de H_2S foi instalado um regulador de pressão especial para gases corrosivos. Tais cuidados evitam possíveis vazamentos e contaminações geradas por oxidação.

3.3.2 Detector de gases e máscaras de fuga

Um detector de H_2S também foi adquirido, apesar deste gás possuir odor característico como já mencionado, o olfato humano não é capaz de detectá-lo em altas concentrações. A

exposição prolongada ao H_2S pode acarretar perda da sensibilidade ao odor, de acordo com a concentração do mesmo. Então, uma pessoa exposta ao H_2S durante períodos prolongados ou o aumento da concentração, terá a percepção de que a concentração do gás está diminuindo, quando na realidade poderá estar aumentando. Por esse motivo é imprescindível a utilização de um detector de H_2S . Por apresentar densidade maior que a do ar, são esperadas concentrações mais elevadas nos pontos mais baixos, por este motivo o aparelho de detecção de H_2S foi posicionado na parte inferior do reator. A susceptibilidade ao envenenamento pelo H_2S varia de acordo com a concentração e o tempo das exposições a este gás.

Para maior proteção do usuário máscaras semi-faciais com filtros químicos, (cartuchos) classe 1, testados com 1000 ppm, permaneciam próximo ao reator de sulfetação. Estas máscaras são para a proteção apenas das vias aéreas superiores (nariz e boca). Muito importantes na proteção do usuário, caso haja um vazamento. Com o uso da máscara o usuário poderá fechar o cilindro do H_2S , num eventual vazamento, sem provocar danos a sua saúde.

3.3.3 Capela

Um sistema de exaustão foi montado, contando com um exaustor centrifugo, tubulação e coifa em aço inox e laterais de acrílico. O reator, as linhas de gases e o cilindro do H_2S ficam dentro deste sistema de exaustão, para que em caso de vazamento de gás, o mesmo seja eliminado para fora da sala, permitindo que o operador tome as devidas providências, garantindo desta forma à segurança do mesmo.

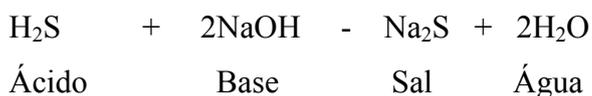
3.3.4 Lavador de Gases

Para que o H_2S não seja eliminado na atmosfera, o mesmo passa por um sistema de lavagem, assim que sai da bomba de vácuo.

Um lavador de gases foi especialmente desenvolvido para utilização no reator de sulfetação por plasma. Este é um lavador de gases em escala de laboratório, e possui o mesmo princípio dos lavadores industriais.

O lavador de gases é conectado na saída da bomba de vácuo retendo, assim, o H_2S excedente removido do reator. O H_2S então é direcionado para o sistema de lavagem, passando por algumas etapas de lavagem com hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica. Esta solução neutraliza o gás, não permitindo que o mesmo seja eliminado na atmosfera. O hidróxido de sódio é uma base forte e por isso reage com ácidos (orgânicos e inorgânicos) gerando sais e água.

Reação de neutralização:



A saturação da solução de hidróxido de sódio é controlada através de seu pH. Para medir o pH da solução é utilizado um pHmetro de bancada digital microprocessado Spenser (SP3610-45). Quando a solução apresenta saturação a mesma é trocada.

O gás resultante da neutralização então é dispensado no ambiente sem causar danos ou poluição ao mesmo.

3.4 Fabricação dos Eletrodos

Duas configurações de cátodos foram empregadas no estudo da formação das camadas de dissulfeto de molibdênio, ânodo-cátodo confinado e cátodo, como pode ser visto na Figura 3.4.

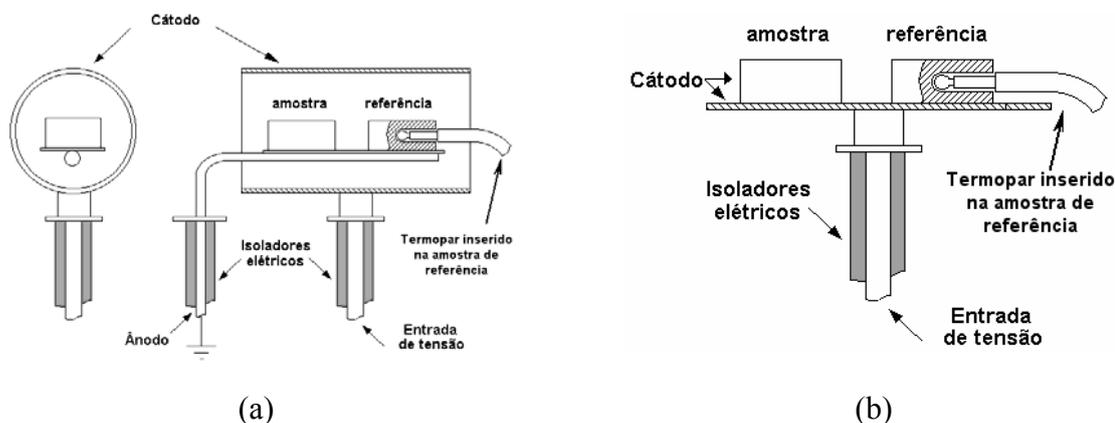


Figura 3.4 – Desenho esquemático dos eletrodos na configuração (a) ânodo-cátodo confinado e (b) cátodo plano.

O cátodo utilizado na configuração ânodo-cátodo confinado foi fabricado a partir de uma chapa de Molibdênio (TZM) de 0,65 mm de espessura ficando com as dimensões 40 mm de comprimento e 34 mm de diâmetro. O cátodo foi produzido por conformação da chapa na forma de tubo, sem adição de solda. O sistema de fechamento do mesmo foi realizado por interferência no encaixe do cátodo ao passador de corrente. A chapa na base do cátodo ficou superposta, como pode ser observado na Figura 3.5.

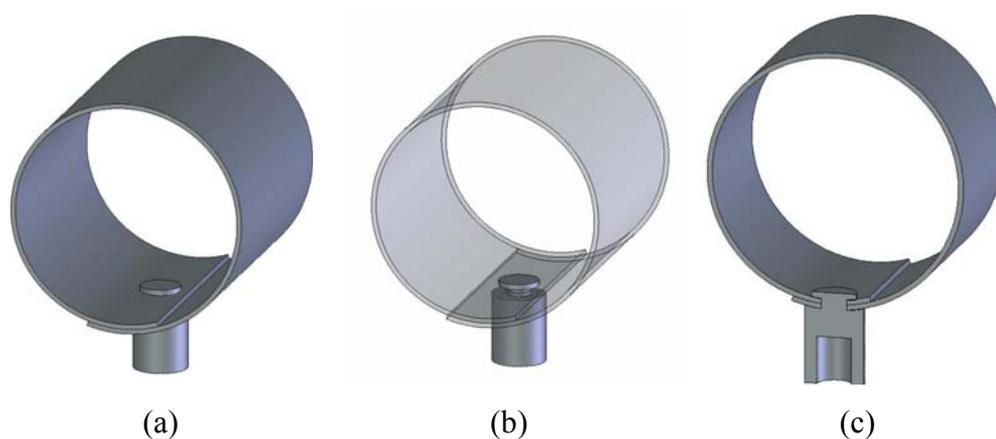


Figura 3.5 – (a) Esquema do cátodo fechado por interferência; (b) vista transparente; (c) vista em corte.

O cátodo plano foi obtido a partir uma barra Molibdênio (TZM) com secção retangular de 12 mm X 16 mm com 28 mm de comprimento. A fixação do cátodo na haste do eletrodo foi alcançada através um furo de 5 mm de diâmetro e 6 mm de profundidade feito no cátodo, como pode ser visto na Figura 3.6.

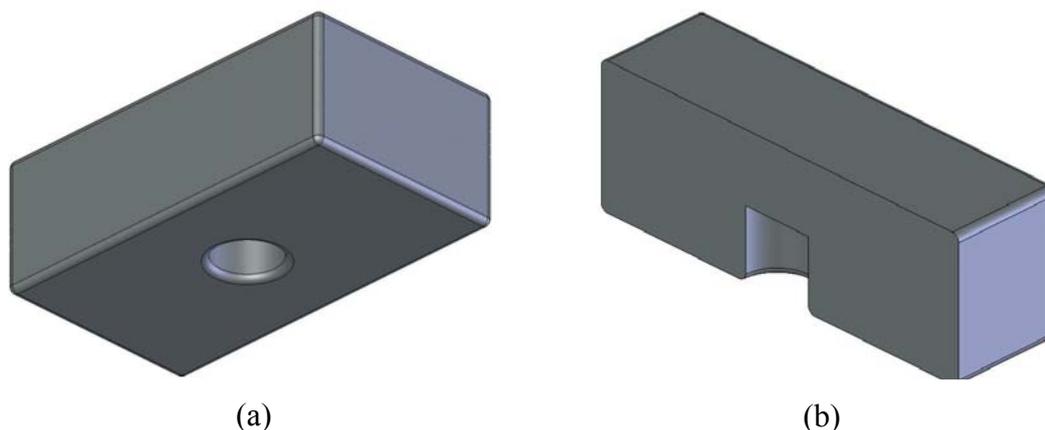


Figura 3.6 – Esquema do cátodo plano vista inferior (a); vista em corte (b).

3.5 Fontes de Enxofre

A sulfetação por plasma DC pode ser obtida utilizando-se pequenas quantidades de gases contendo enxofre como CS_2 , H_2S , ou enxofre sólido puro [17]. Existem estudos realizados na sulfetação de ferro e aços utilizando-se enxofre no estado sólido [17]-[21].

Com base nos estudos de sulfetação apresentados na literatura, dois tipos de fontes de enxofre foram utilizados no estudo da sulfetação por plasma, sendo uma fonte de enxofre na forma sólida e uma na forma gasosa.

O enxofre sólido encontrava-se na forma de pó, portanto amostras de enxofre foram compactadas com diâmetro de 9,5 mm de aproximadamente 6 mm de altura.

Os ensaios de sulfetação utilizando $\text{S}_{\text{sólido}}$ foram realizados com o enxofre posicionado

sobre o cátodo ao lado da amostra a ser tratada (Figura 3.7a) e posicionado no ânodo, acima do cátodo aproximadamente 70 mm (Figura 3.7b).

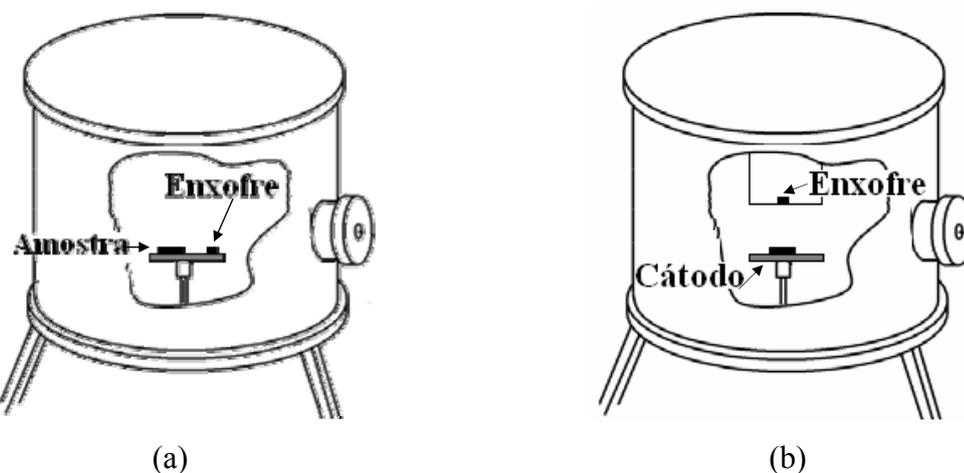


Figura 3.7 – Desenho esquemático da posição do enxofre no interior do reator.

O gás a base de enxofre utilizado nos ensaios de sulfetação foi o sulfeto de hidrogênio - H_2S .

3.6 Estudo da influência da tensão da fonte

Este estudo foi realizado na configuração ânodo-cátodo confinado. As tensões negativas de pico utilizadas foram de 300, 400, 500, 600 e 700 V, temperatura de 500 °C, tempo de processamento de 2 h, t_{on} de 200 μs , fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6} m^3/s$ (100 sccm) com 75% de Ar e 25% de H_2S .

3.7 Estudo da influência da temperatura de sulfetação

O estudo do efeito da temperatura de enriquecimento também foi realizado na configuração ânodo-cátodo confinado. As temperaturas de sulfetação utilizadas foram de 400, 450, 500, 550 e 600 °C, tempo de processamento de 2 h, t_{on} de 200 μs , tensão negativa de 500 V, fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6} m^3/s$ (100 sccm) com 75% de Ar e 25% de H_2S .

3.8 Estudo da influência concentração de H_2S na mistura gasosa

A otimização da concentração do H_2S na mistura gasosa também é um parâmetro importante neste estudo. Nesse experimento a concentração da mistura gasosa foi variada em 5, 10, 15, 20 e 25 % de H_2S , temperatura de 500 °C, tempo de processamento de 2 h, t_{on} de 200 μs , tensão negativa de 500 V, fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6} m^3/s$ (100 sccm) com 75% de

Ar e 25% de H₂S. Este estudo também foi realizado na configuração ânodo-cátodo confinado.

3.9 Estudo da influência da taxa fluxo da mistura gasosa

Foram também realizados estudos para a otimização do fluxo total de gases, visando a utilização do menor fluxo de gás possível. Os fluxos estudados foram 1×10^{-6} , $1,17 \times 10^{-6}$, $1,33 \times 10^{-6}$, $1,50 \times 10^{-6}$ e $1,67 \times 10^{-6}$ m³/s (60, 70, 80, 90 e 100 sccm), com 75% de Ar e 25% de H₂S, temperatura de 500 °C, tempo de processamento de 2 h, t_{on} de 200 μs, tensão negativa de 500 V. A configuração ânodo-cátodo confinado foi a utilizada neste estudo.

3.10 Estudo da influência do tempo de sulfetação

O efeito do tempo na sulfetação por plasma foi realizado utilizando os tempos de 1, 2, 3 e 4 h, na configuração ânodo-cátodo confinado, temperatura de 500 °C, tempo de processamento de 2 h, t_{on} de 200 μs, tensão negativa de 500 V, fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6}$ m³/s (100 sccm) com 75% de Ar e 25% de H₂S.

3.11 Caracterizações

Após os tratamentos de sulfetação, foi realizada uma série de caracterização nas amostras sulfetadas, que serão descritas a seguir.

3.11.1 Variação de massa

A medida de massa das amostras e do cátodo foi realizada utilizando-se uma balança com resolução de 0,0001g, antes e depois do processo de sulfetação. Assim, como as amostras e o cátodo uma lamínula de vidro também foi pesada, pois em ensaios preliminares observou-se um depósito de enxofre nas partes frias do reator. Objetivando avaliar a influência dos parâmetros de sulfetação neste depósito uma lamínula de vidro era posicionada na base do reator.

Os resultados da variação de massa serão apresentados como percentual de massa adquirido em relação à massa inicial da amostra. Como mencionado na seção 3.1, as amostras possuíam alturas distintas e, conseqüentemente, áreas de deposição distintas. O ganho de massa da amostra tenderia a ser maior para a amostra com maior área exposta. Apesar dos resultados mostrados terem sido apresentados em função de um aumento percentual da massa das amostras o ideal seria medir a variação de massa por área exposta ao tratamento. Entretanto, os resultados obtidos em relação ao percentual de massa mostraram-se consistentes.

3.11.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o tratamento, foi realizada uma caracterização superficial das amostras por microscopia eletrônica de varredura foram analisadas no aparelho Philips XL-30 para avaliação da morfologia das camadas de sulfeto.

As imagens da superfície foram obtidas, utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). Foram também realizadas algumas imagens utilizando o detector de elétrons retroespalhados (BSE) no intuito de destacar a presença de falhas na camada. As imagens foram realizadas em toda a superfície das amostras, bordas e centro.

Para verificação da espessura da camada as amostras foram preparadas metalograficamente, como será descrito na seqüência.

As amostras foram recobertas com carbono, para uma melhor qualidade das imagens. As imagens das camadas foram obtidas com aumentos de 4000x utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE), as medidas de tamanho da camada foram realizadas diretamente no programa do MEV.

3.11.3 Preparação metalográfica

Por se tratar de uma camada muito “mole” um procedimento metalográfico especial foi desenvolvido para que fosse possível a caracterização da espessura da camada das amostras. O procedimento metalográfico convencional removeria a camada no processo de lixamento e polimento.

O primeiro passo para a preparação metalografica das amostras é compactar mais ou menos 15 gramas de resina epóxi de alta dureza (Isofast – Struers) na embutidora, para que a mesma fique com a superfície plana. É colocado em cima da resina compactada um pedaço de lâmina de cobre com espessura de 0,2 mm. A lâmina de cobre deverá ser aproximadamente 3 mm maior que a amostra, em todos os lados. Amostra é posicionada com o lado da camada voltada para lâmina de cobre. O restante da cavidade da embutidora é então preenchido com mais 15 gramas de resina. Este tipo de embutimento melhora a aderência do cobre à camada, facilitando a preparação nas etapas seguintes.

Após o embutimento as amostras são, seccionadas utilizando-se uma máquina de corte com disco adiamantado. Em seguida são submetidas a uma seqüência de lixamento e polimento. O lixamento foi realizado com as lixas 400, 600, 1000 e 1200 mesh. O processo de polimento foi realizado com alumina de 1 μm e pano de pelo alto. Não houve a necessidade de ataque químico para a revelação da camada de dissulfeto de molibdênio.

3.11.4 Análise das fases cristalinas por difratometria de raios X

Objetivando caracterizar as fases presentes, as amostras sulfetadas também foram analisadas por Difração de raios-X utilizando um difratômetro Philips X'Pert MPD com ânodo de cobre, radiação $\text{K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com potência de 40 kV e 30 mA.

Os parâmetros de leitura utilizados foram: varredura de 2θ entre 10° e 117° , tamanho do passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de passo igual a 1 s.

Nos espectros de raios X apresentados no decorrer da dissertação as intensidades dos picos correspondentes à fase MoS_2 foram normalizados como o objetivo de evidenciá-los quando comparados com a fase Mo metálico. Isto porque os picos referentes ao Mo mostraram-se muito intensos, dificultando assim uma análise mais cuidadosa.

3.11.5 Caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman com laser tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, principalmente de sólidos. A caracterização foi feita em um microscópio Raman Renishaw InVia. Os parâmetros utilizados foram: lente objetiva 200x, laser de argônio com comprimento de onda 514 nm, intensidade do laser 100%, 2 acumulações, tempo de exposição 10s e varredura de 100 a 3000 deslocamentos Raman/ cm^{-1} .

Os espectros Raman foram adquiridos nas regiões do centro e borda das amostras.

3.11.6 Diagnóstico por espectroscopia óptica da descarga

Durante o processo de sulfetação, foram obtidos espectros de emissão óptica. Para isso, foi utilizado equipamento de espectroscopia óptica OceanOptics USB2000+, com faixa de leitura de 200,0 a 1100,0 nm e resolução de 0,1 nm. O sinal luminoso foi adquirido através de fibra óptica com diâmetro de 3 mm. A fibra óptica foi posicionada no visor frontal do reator através de um adaptador recolhendo as emissões de luz. Foram monitoradas as linhas espectrais 336 nm e 391 nm referentes à linha do enxofre e o pico 886 nm do argônio. Para a obtenção da intensidade relativa dos picos de enxofre foi realizada uma normalização dos mesmos. A normalização dos picos de enxofre foi feita através da divisão da intensidade do pico de enxofre pelo pico de argônio. Esta normalização serve para eliminar possíveis interferências como diferentes posicionamentos da fibra ou do cátodo que podem interferir na aquisição dos espectros.

3.11.7 Medida de coeficiente de atrito via reciprocate

As medidas de coeficiente de atrito foram obtidas em um tribometro UMT CETR tipo reciprocate bola sobre plano. Para a obtenção das medidas de coeficiente de atrito utilizou

como contra-corpo esferas de aço ABNT 52100 de 3 mm de diâmetro, pista de 5 mm, frequência de 2 Hertz e carga aplicada de 6,7 N.

As análises de coeficiente de atrito foram feitas ao ar, à temperatura ambiente ≈ 22 °C e umidade do ar 60-65%.

São considerados lubrificantes sólidos materiais cujo coeficiente de atrito é menor que 0,2. Portanto a durabilidade da camada de MoS₂ foi medida através da evolução do coeficiente de atrito, sendo medida, através da distância percorrida com coeficientes de atritos abaixo de 0,2, para coeficientes maiores considera-se que a camada não esteja mais atuando no sistema.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão inicialmente apresentados os resultados dos ensaios de sulfetação utilizando-se diferentes fontes de enxofre. Na seqüência, serão apresentados os resultados experimentais utilizando diferentes configurações de cátodo e os resultados das variações dos parâmetros do processo e do plasma utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado.

4.1 FONTES DE ENXOFRE

O estudo da sulfetação de molibdênio por plasma DC utilizou duas fontes diferentes de enxofre (S). As fontes de enxofre utilizadas foram ou na forma de enxofre puro no estado sólido ou através de um gás contendo enxofre. Neste caso, enxofre em pó ($S_{\text{sólido}}$) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), respectivamente.

A sulfetação de molibdênio por plasma DC foi iniciada utilizando-se o enxofre sólido, pois o mesmo não é tóxico, apresentando assim uma vantagem frente à utilização dos gases que contém enxofre.

4.1.1 Enxofre sólido

Os ensaios de sulfetação utilizando $S_{\text{sólido}}$ foram iniciados com o enxofre posicionado sobre o cátodo ao lado da amostra a ser tratada, (Figura 3.7a).

Os ensaios também foram efetuados com $S_{\text{sólido}}$ posicionado no ânodo, acima do cátodo aproximadamente 70 mm, como mostra a Figura 3.7b. Estes estudos foram realizados utilizando a configuração cátodo.

Em ambos os casos, a amostra foi posicionada sobre o cátodo. Assim, o enxofre sólido (não sendo bom condutor de eletricidade) é aquecido principalmente por condução térmica quando posicionado no cátodo ou principalmente por radiação quando posicionado no ânodo.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de sulfetação com $S_{\text{sólido}}$ no cátodo e ânodo foram: tensão de 500 V, t_{on} 120 μ s, pressão 333 Pa (2,5 Torr), tempo de patamar 30 min, fluxo gasoso $8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (50 sccm) com 90% H_2 e 25% Ar.

Algumas dificuldades foram encontradas nos ensaios utilizando o $S_{\text{sólido}}$ em ambas as configurações utilizadas (Figura 3.7). Quando o enxofre sólido passa à fase gasosa a temperaturas superiores a 190 °C verifica-se uma dificuldade em controlar sua entrada na atmosfera da descarga elétrica.

A temperatura máxima atingida (da amostra) nos experimentos realizados utilizando $S_{\text{sólido}}$ posicionado no cátodo foi de aproximadamente 300 °C. Não foi observada a formação de MoS_2 , para estas condições de sulfetação. Como pode ser observado na Figura 4.1a, não há mudança na morfologia da superfície da amostra. O espectro de raios X, também não evidencia a formação da fase de MoS_2 como pode ser observado na Figura 4.1b.

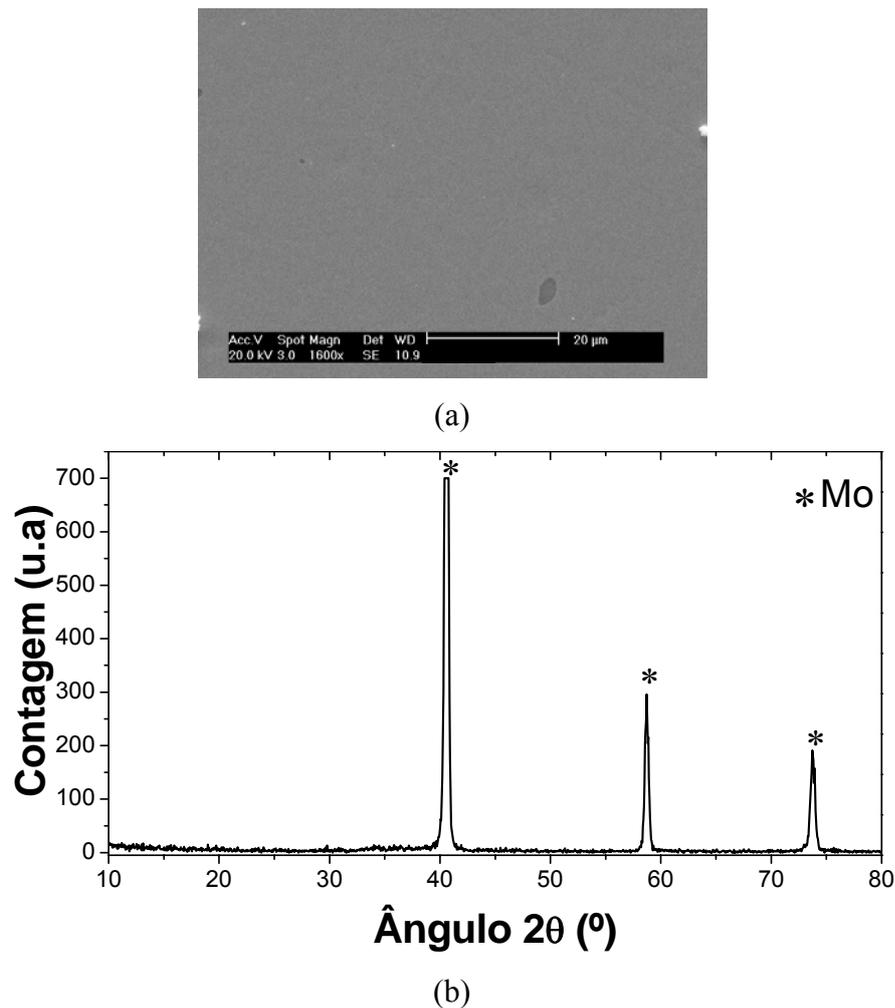


Figura 4.1 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre posicionada no cátodo.

A utilização de temperaturas superiores a 300 °C não foi possível, devido à instabilidade gerada na descarga elétrica pela presença de arcos ocasionados pela entrada excessiva de enxofre na mistura gasosa do plasma.

Nos experimentos com o $S_{\text{sólido}}$ posicionado no ânodo, a temperatura atingida foi próxima de 500 °C. Nesta temperatura, foi observado que a pressão dentro da câmara de vácuo

aumentou drasticamente dificultando o controle da mesma. Este acréscimo de pressão é atribuído ao aumento da gaseificação do $S_{\text{sólido}}$ dentro da câmara do reator, sendo este, supostamente induzido pelo aumento da temperatura. A presença do mesmo na descarga elétrica torna-se excessivo deixando-a instável ao ponto de impossibilitar a continuidade do processo.

Nesta condição de tratamento, também não foram observadas a formação de MoS_2 , como pode ser visto pela morfologia de superfície da amostra (Figura 4.2a) e através do espectro de raios X da Figura 4.2b.

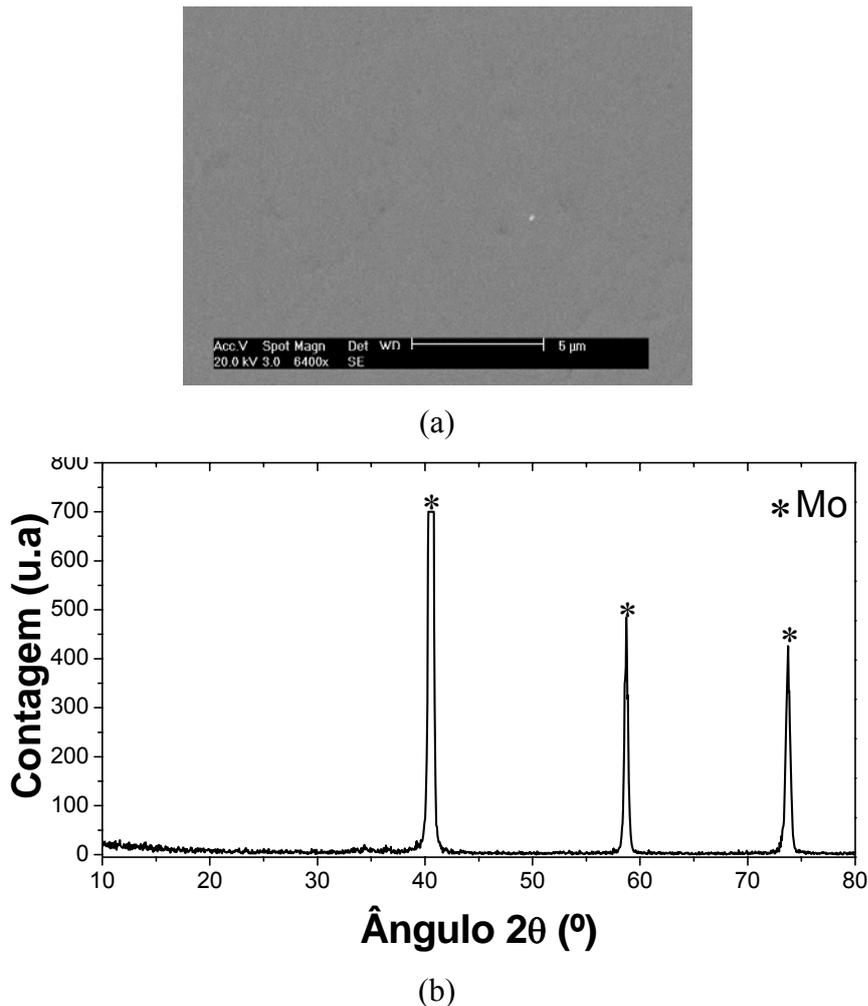


Figura 4.2 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre posicionada no ânodo.

A superfície da amostra se apresenta com a morfologia “lisa”, característica do polimento realizado sobre a mesma em etapa anterior ao tratamento por plasma (Figura 4.2a), não sendo possível notar nenhum tipo de depósito. Como o espectro de difração de raios X também não mostra nenhum pico considerável de sulfetos, pode-se dizer que o processo de sulfetação não foi efetivo para esta condição.

A partir dos ensaios e resultados obtidos com enxofre sólido, observou-se que a utilização

deste tipo de fonte de enxofre não é adequada para processamento por plasma devido às dificuldades encontradas no controle da pressão e um grande volume de arcos é gerado pelo excesso de enxofre na descarga. Diante destes resultados não foram realizados estudos mais aprofundados com este tipo de fonte de enxofre.

4.1.2 Gás H₂S

O gás utilizado na sulfetação por plasma DC foi o sulfeto de hidrogênio - H₂S. Dentre os gases a base de enxofre (CS₂, H₂S, etc.) o H₂S é o mais utilizado nos estudos de formação de sulfetos.

Os ensaios de sulfetação utilizando o H₂S foram realizados com tensão de 600 V, t_{on} 50 μ s, pressão 400 Pa (3 Torr), tempo de patamar 30 min, fluxo gasoso $1,67 \times 10^{-6}$ m³/s (100 sccm) com 75% Ar e 25% H₂S.

Na Figura 4.3a é apresentado a morfologia da camada uma amostra de molibdênio sulfetada com H₂S, posicionada no cátodo o espectro de raios X é mostrado na Figura 4.3b.

Como observado na Figura 4.3a a superfície da amostra apresenta sua morfologia alterada pela formação da camada de MoS₂. O espectro de difração de raios X da Figura 4.3b confirma a formação de fases de MoS₂ através dos picos $2\theta \approx 14^\circ$, 34° e 59° .

Ensaio utilizando o H₂S tornaram evidente a viabilidade do uso deste tipo de fonte de enxofre no processo de obtenção de MoS₂ por plasma a partir de amostras de molibdênio (TZM). O fluxo de entrada de gás no reator é realizado através de fluxímetros, permitindo desta forma, um maior controle do processo, atingindo uma melhor estabilidade da descarga com relação à presença de arcos.

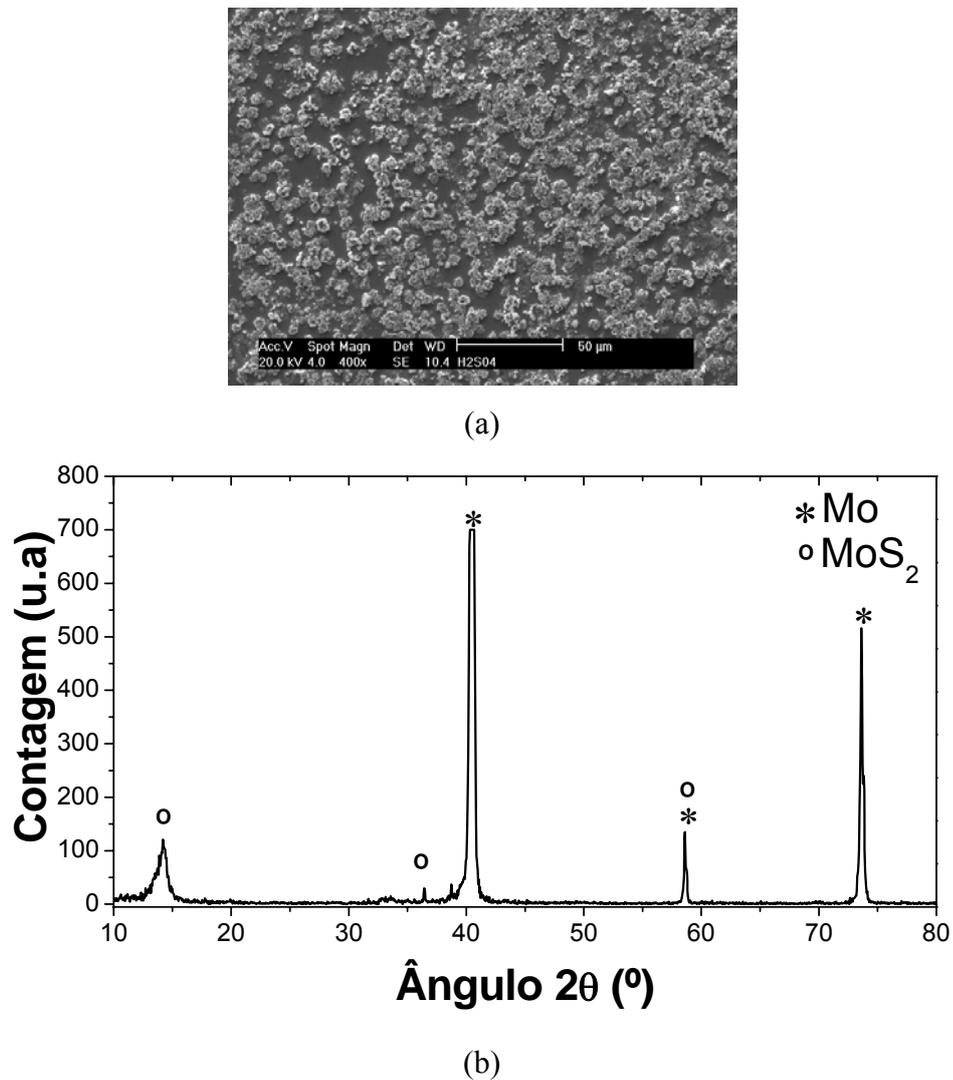


Figura 4.3 – Topografia de superfície (a) e espectros de raios X, fonte de enxofre H₂S.

Como o gás H₂S é tóxico, trazendo riscos à saúde do operador e do grupo de trabalho medidas de segurança foram tomadas, conforme descrito na seção 1.6, para minimizar os riscos de eventuais acidentes na utilização do mesmo para a sulfetação. No decorrer deste capítulo serão apresentados os estudos sistemáticos realizados utilizando o H₂S com fonte de enxofre no processo de sulfetação.

4.2 CONFIGURAÇÃO DOS ELETRODOS

Duas configurações de cátodo foram utilizadas, a configuração ânodo-cátodo confinado (Figura 3.4a) e configuração cátodo plano (Figura 3.4b), onde as amostras a serem tratadas foram posicionadas no ânodo e no cátodo, respectivamente. Quando a amostra é posicionada no cátodo, a mesma fica polarizada negativamente, sendo bombardeada por íons e átomos neutros rápidos. Posicionada sobre o ânodo, a amostra apresenta potencial nulo, ou seja, 0 V, sendo bombardeada por elétrons e íons de baixa energia.

O material utilizado para a confecção dos cátodos foi o mesmo das amostras, pois utilizando cátodo de aço observou-se a formação preferencial de sulfetos de ferro (pirrotita). A Figura 4.4 apresenta a morfologia de superfície, a composição química e o espectro de raios X, do cátodo, após o ciclo de sulfetação utilizando cátodo de aço.

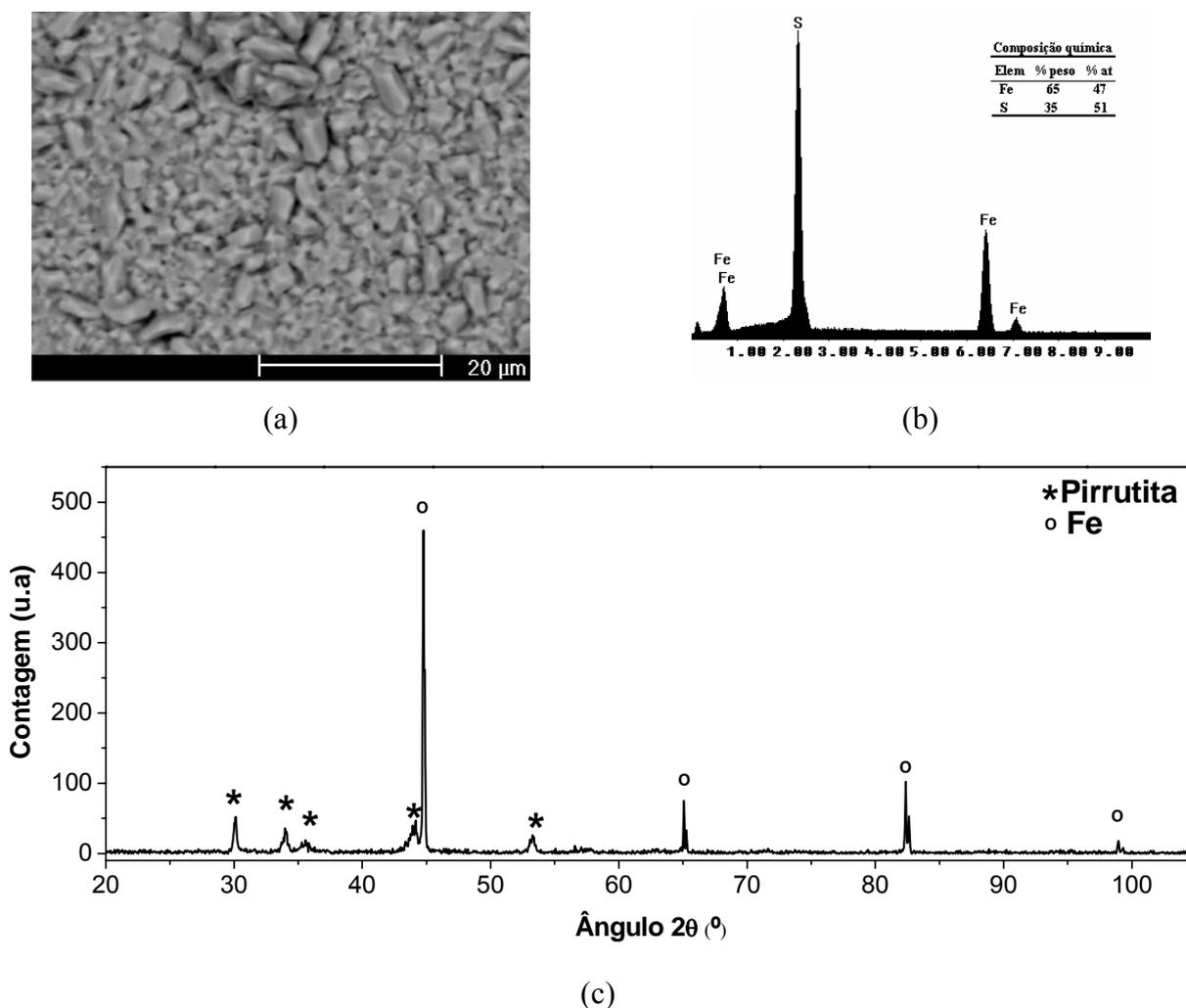


Figura 4.4 – Morfologia de superfície (a), análise química (b) e espectros de raios X, do cátodo de ferro após sulfetação.

Em um ciclo de sulfetação de amostras de molibdênio utilizando cátodo de aço, foi observada somente a formação de um depósito com morfologia em forma de cristais (Figura 4.4a). A composição química realizada via EDX (Figura 4.4b) apresenta uma camada composta por ferro e enxofre. A análise de difração de raios X (Figura 4.4c) mostra que esta camada formada na superfície possui preponderantemente a fase pirrotita. Neste caso, não foi observada a presença de fases de MoS₂ nas amostras.

A formação da fase de pirrotita ao invés da de dissulfeto de molibdênio pode ser explicada analisando o diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 4.5). O diagrama de Ellingham-Richardson mostra a energia livre de formação de compostos variando com a

temperatura. Neste diagrama, pode-se verificar a estabilidade relativa dos compostos ou fases. Como os valores de energia livre de formação (ΔG°_T), são negativos, quanto maior o modulo de ΔG°_T mais estável é o composto na temperatura T. Analisando o diagrama de Ellingham-Richardson Figura 4.5 observa-se que o sulfeto de ferro é mais estável que o dissulfeto de molibdênio.

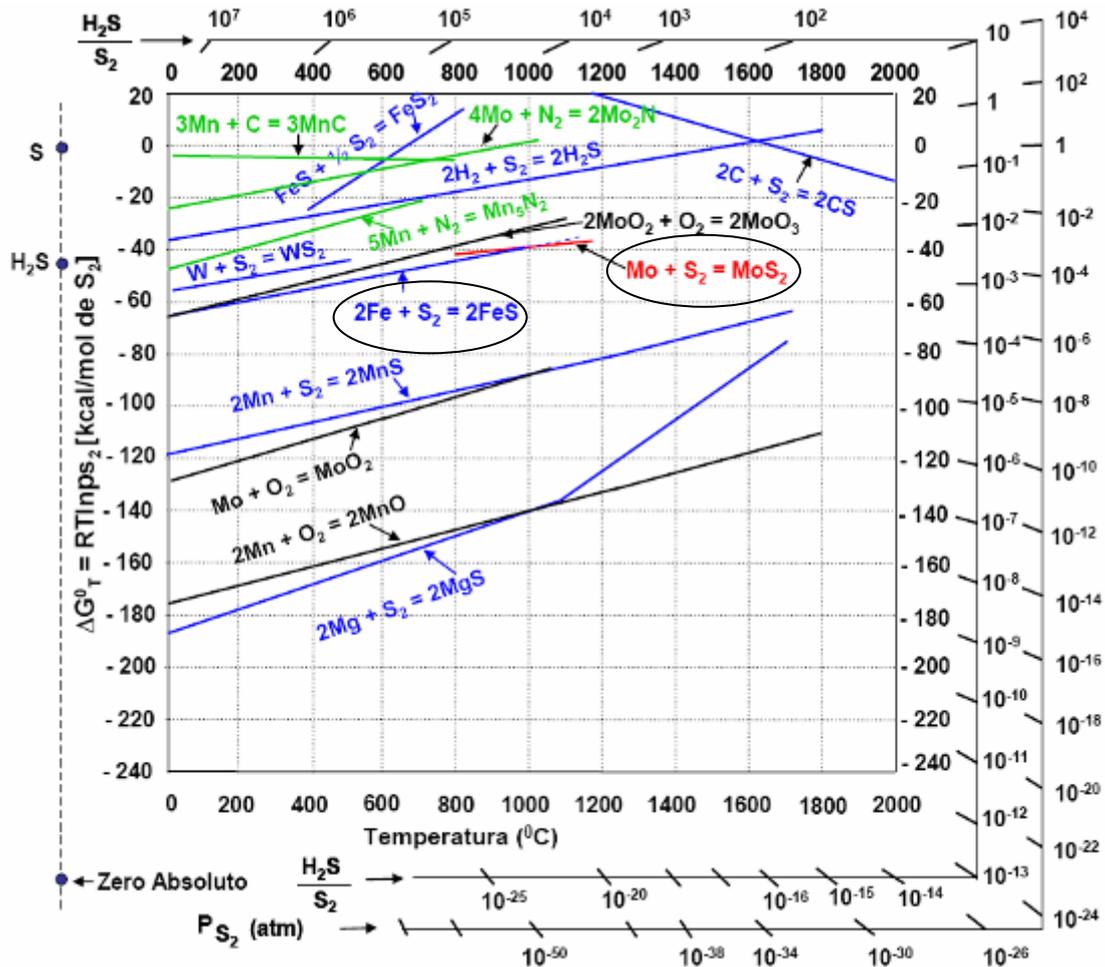


Figura 4.5 – Energia livre standard de formação de compostos em função da temperatura (Diagrama de Ellingham-Richardson). Adaptado por Galiotto [5] da referência [31].

Numa temperatura de 500 $^\circ C$, o sulfeto de ferro (FeS) é mais estável que o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Assim sendo, na presença de materiais que contenham ferro na sua composição o enxofre tenderá a se ligar com este material para formar sulfeto de ferro preferencialmente. Caso o molibdênio esteja na forma metálica este tenderá a permanecer desta forma, entretanto, se o molibdênio estiver na forma de dissulfeto (MoS_2), este tenderá a se dissociar liberando átomos de enxofre para reagir com o ferro.

4.2.1 Cátodo

A maioria dos processos de tratamentos superficiais por plasma, como cementação e nitratação e outros, são realizados no cátodo. Estes tratamentos são mais efetivos na

configuração cátodo, pois em torno do mesmo há uma maior oferta de espécies reativas. Geralmente, o bombardeamento iônico no cátodo gera vacâncias na estrutura cristalina da amostra facilitando a difusão das espécies em interesse. A absorção das espécies reativas próximas ao cátodo supera a perda de massa devido à pulverização catódica [51]. Nos experimentos de sulfetação na configuração cátodo, não prevaleceu os efeitos descritos acima.

Os resultados apresentados abaixo foram obtidos a partir de experimentos realizados com tensão 600 V, pressão de 400 Pa (3 Torr), temperatura 500 °C, com 25% de H₂S e 75% Argônio durante 2 h.

As peças sulfetadas no cátodo mostraram macroscopicamente uma superfície não uniforme, apresentando diferentes colorações entre as regiões central, intermediária e a periférica, como pode ser observada na Figura 4.6a. Essa coloração irregular na peça é um indicativo da não uniformidade ou má formação da camada de MoS₂.

São observados maiores detalhes das regiões central, intermediária e a extremidade através de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As regiões centrais e periféricas apresentam aspectos semelhantes, com baixa concentração de MoS₂ (Figura 4.6b), diferentemente da região intermediária onde a concentração de MoS₂ é alta (Figura 4.6c).

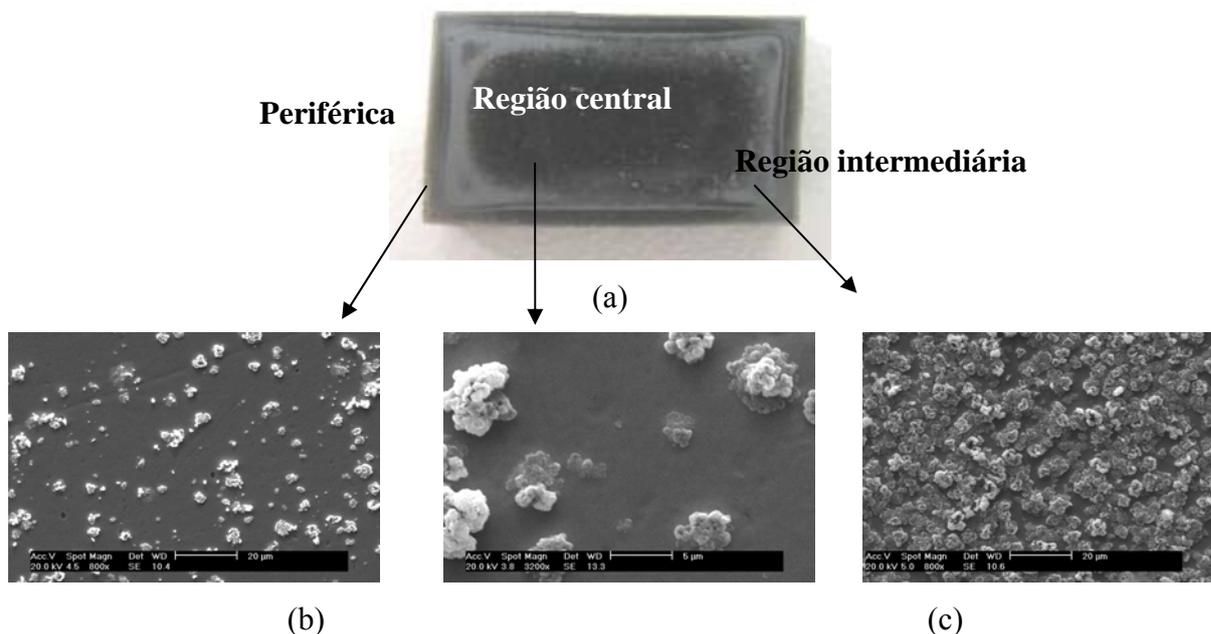


Figura 4.6 – Aspecto visual da amostras sulfetadas no cátodo (a), micrografias das superfícies nas região (b) intermediária (3200x) e periférica (800x) e (c) centro (800x).

Este fenômeno é conhecido como efeito de borda, que está diretamente relacionado com a energia e com o ângulo dos íons incidente no alvo (cátodo). Neste caso, a energia dos íons incidentes na região central e nas bordas é maior que a energia dos íons que atingem a região intermediária, prevalecendo nestas regiões uma maior taxa de pulverização catódica quando

comparada com a deposição [52].

De acordo com a equação 2.4 apresentada por Maliska e colaboradores [52] a pulverização do cátodo é diretamente proporcional à energia média dos íons (E_i), que é diretamente proporcional a tensão aplicada ao cátodo e inversamente proporcional ao produto pd (pressão e espessura da bainha catódica). Esta relação pd é considerada relativamente constante para uma determinada tensão (V), ou seja, ao aumentar a pressão do gás, a espessura da bainha catódica diminui e vice-versa.

Objetivando avaliar a influência da energia dos íons no efeito de borda apresentado na camada de MoS_2 , foram realizados experimentos variando a tensão aplicada ao cátodo. No entanto, não foi possível a realização de experimentos de sulfetação em cátodo utilizando a tensão negativa de 300 V. Isto porque ao se introduzir o H_2S na descarga a densidade de corrente (que é proporcional à quantidade de íons na descarga) diminuiu drasticamente gerando o colapso da descarga.

Sabe-se que a emissão de elétrons secundários é responsável pela manutenção da descarga e a taxa de emissão de elétrons secundários é dependente da natureza e energia dos íons e neutros que bombardeiam o cátodo [9]. A eficiência da emissão de elétrons secundários, de um modo geral, tende a crescer com o aumento da energia dos íons e neutros. Além disso, a introdução de um gás molecular, como o H_2S , faz com que se tenha um maior consumo de elétrons em virtude de um grande número de modos vibracionais e rotacionais da molécula, consumindo então um maior número de elétrons [27] [57]. Assim, com tensão baixa (300 V) tem-se uma produção menor de elétrons e com um gás molecular uma menor eficiência de ionização. Tendo em vista uma menor quantidade de elétrons disponíveis para a ionização temos uma menor densidade de corrente.

Os experimentos apresentados abaixo foram realizados com um ciclo contendo 50% H_2 e 50% Ar até a temperatura de 500 °C. Nesta temperatura iniciou-se a sulfetação alterando-se a proporção dos gases para 75% Ar e 25% H_2S . O tempo de pulso ligado da fonte (t_{on}) foi ajustado para 200 μs e tempo de patamar de sulfetação de 2 h, a pressão dos gases na câmara foi ajustada para a temperatura desejada. Com o aumento da pressão tem-se o aumento da densidade de corrente (consequentemente o aumento da temperatura) logo, a cada valor de tensão aplicado possui um valor de pressão dos gases correspondente para se atingir a temperatura de 500 °C.

As amostras sulfetadas com tensão negativa de 400 V e 500 V também apresentaram macroscopicamente regiões com diferentes colorações. Foi observada uma maior densidade de MoS_2 na região central das amostras sulfetadas a 500 V quando comparadas às amostras sulfetadas a 400 V, como pode ser observado na Figura 4.7. Este efeito pode ser atribuído ao

fato que a taxa de formação de MoS_2 na condição de 500 V pode ser considerada maior do que a taxa de pulverização do mesmo, diferentemente do observado na condição de 400 V, onde a taxa de formação de MoS_2 pode ser menor que a taxa de pulverização.

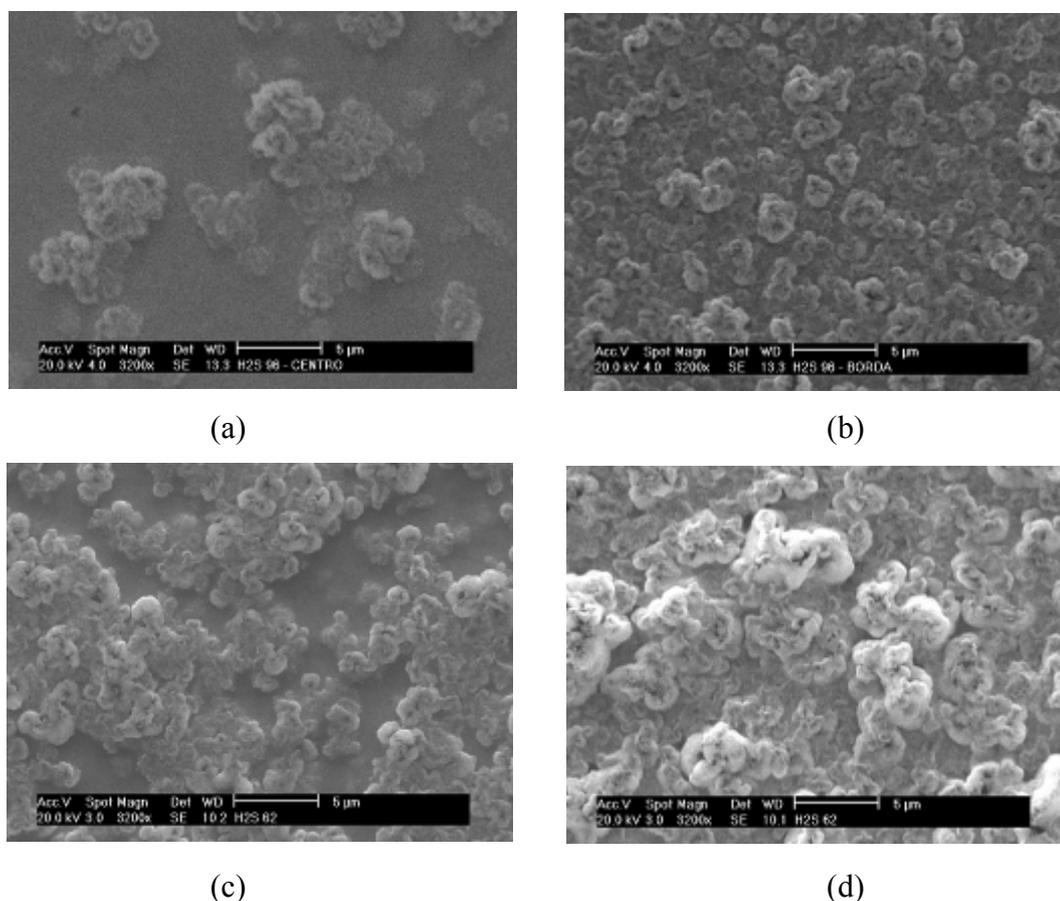


Figura 4.7 – (a) Região central 400 V; (b) região periférica 400 V; (c) região central 500 V; região periférica 500 V.

O tipo de morfologia observado nas camadas obtidas em cátodo se assemelha as camadas denominadas na literatura como morfologia tipo couve-flor (“*cauliflower-like*”) encontradas em filmes depositados por *magnetron sputtering* RF a pressões intermediárias (0.4-P Ar-1.0 Pa Ar). Este tipo de estrutura corresponde a filmes com baixa porosidade [54].

As camadas de MoS_2 , obtidas utilizando a configuração cátodo foram investigadas através da técnica de espectrometria por espalhamento Raman, apresentadas na Figura 4.8. Essa técnica constituiu se em uma importante ferramenta para a caracterização do MoS_2 . Devido ao recurso de micro-focalização, as investigações são bastante precisas em termos de resolução espacial e altamente sensíveis, identificando as diferentes formas cristalinas. Diante destes fatos a espectrometria por espalhamento Raman foi empregada na análise das diferentes regiões encontradas nas amostras sulfetadas (Figura 4.6) obtendo-se bons resultados qualitativos quanto à evidência de fase cristalina das camadas.

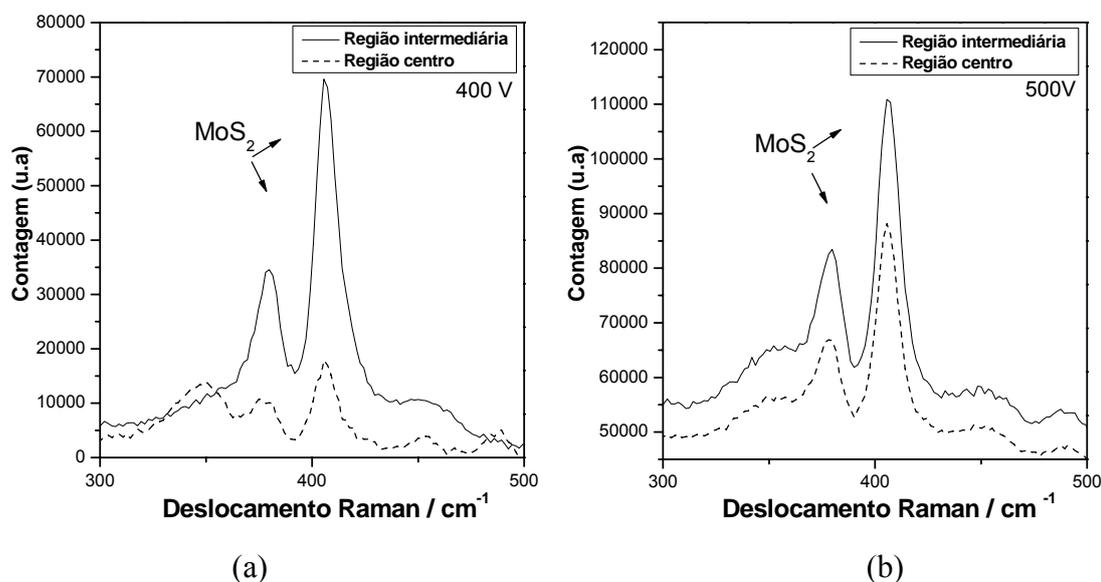


Figura 4.8 – Espectroscopia de espalhamento (a) Amostra sulfetada a 400 V; (b) Amostra sulfetada a 500 V, obtida em cátodo.

Analisando os espectros da Figura 4.8 observa-se o deslocamento Raman característico do MoS₂ com dois picos de referência centrados em 383 cm⁻¹ e 407 cm⁻¹ em ambas as configurações e tratamento. Um ponto a ser observado é a baixa intensidade do espalhamento na região central da amostra sulfetada a 400 V. Este feito pode ser atribuído à interferência do substrato (metálico) no espalhamento de radiação. Reforçando a hipótese de que no centro e na periferia da amostra não há formação de um filme denso de MoS₂.

A Figura 4.9 mostra o espectro de raios X para a mostra sulfetada em 500 V.

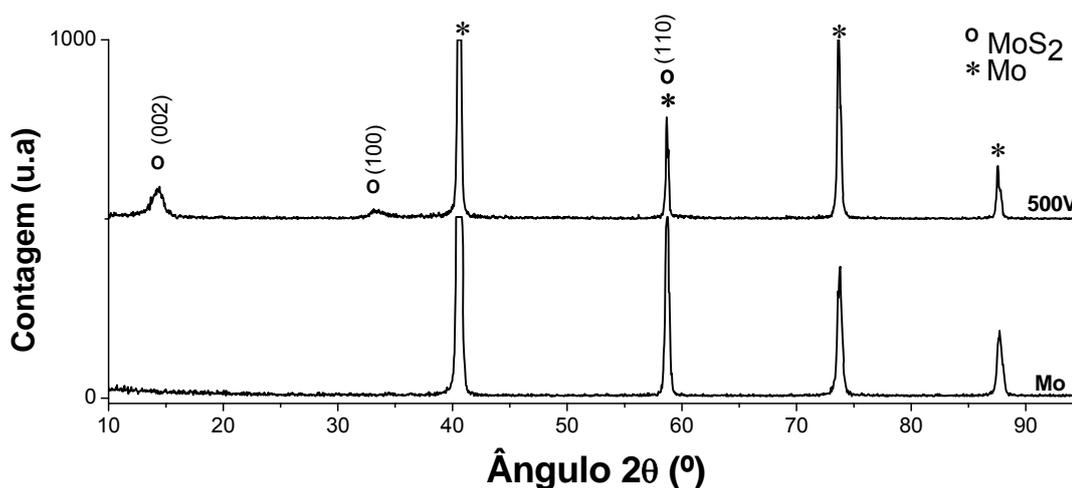


Figura 4.9 – Espectros de raios X da camada de MoS₂ obtidas na configuração cátodo a 500 V.

O espectro de raios X confirma a presença da fase de MoS₂ apresentando o pico (002) que indica a orientação paralela do plano basal com a superfície e os planos (100) e (110) também estão presentes indicando uma orientação perpendicular à superfície [54].

A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, pode-se concluir que a obtenção de MoS₂ em amostras de molibdênio tratadas no cátodo é viável, entretanto a camada formada não é uniforme ao longo da amostra devido ao efeito de borda do plasma.

4.2.2 Ânodo-Cátodo confinado

Nos ensaios realizados na configuração ânodo-cátodo confinado foi utilizada tensão de 500 V, t_{on} 200 μ s, pressão de 253 Pa, fluxo gasoso de $1,67 \times 10^{-6}$ m³/s com 25% H₂S e 75% Ar, tempo de patamar de 120 min a 500 °C.

Nas amostras tratadas na configuração ânodo-cátodo confinado, foi observado, macroscopicamente, uma superfície uniforme apresentando uma coloração acinzentada, como pode ser visualizado na Figura 4.10 (a). Na Figura 4.10 (b) pode ser observada a morfologia do filme da amostra tratada na configuração ânodo-cátodo confinado sendo constate ao longo de toda a superfície.

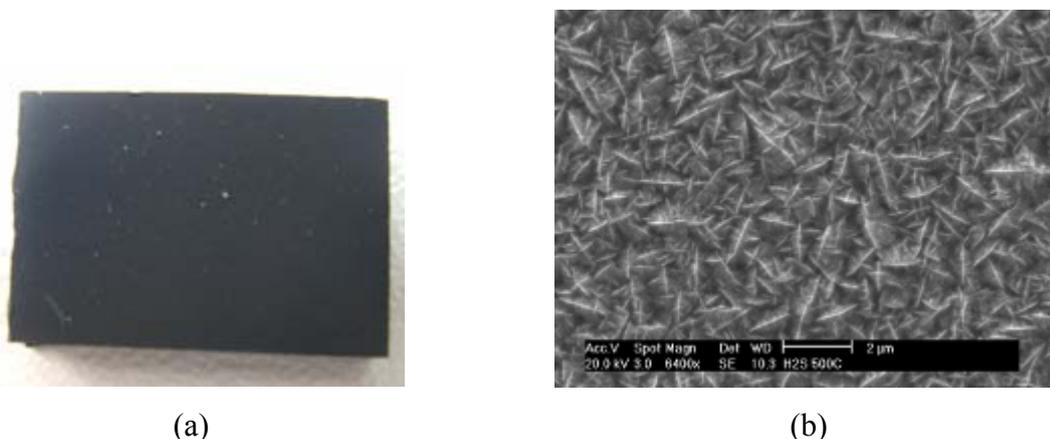


Figura 4.10 – Aspecto macroscópico (a); e microscópicos (b); da superfície da amostra sulfetada em ânodo-cátodo confinado.

A morfologia da camada apresentada nas amostras sulfetadas na configuração ânodo-cátodo confinado é descrita na literatura como estruturas tipo agulhas (“*needle-like*”) que indica uma estrutura com porosidade colunar [54].

A Figura 4.11 mostra o espectro de difração de raios X. Pode-se notar a presença marcante do dissulfeto de molibdênio (MoS₂) com orientação paralela à superfície da amostra através do plano basal (002) e orientação perpendicular a superfície indicado pelos planos (100) e (110). O pico (002) do difratograma do MoS₂ da Figura 4.11 está presente com considerável intensidade, logo, acredita-se que esta amostra apresente um filme relativamente espesso de MoS₂.

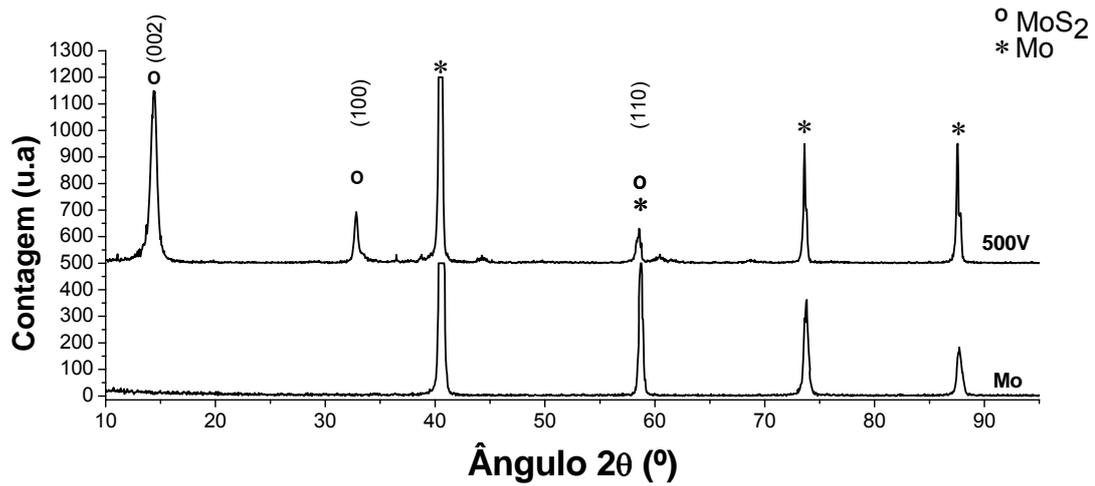


Figura 4.11 – Espectros de raios X da camada de MoS₂ obtidas na configuração cátodo a 500V.

A espectrometria por espalhamento Raman também foi empregada na caracterização das camadas obtidas por ânodo-cátodo confinado, como pode ser visualizado na Figura 4.12.

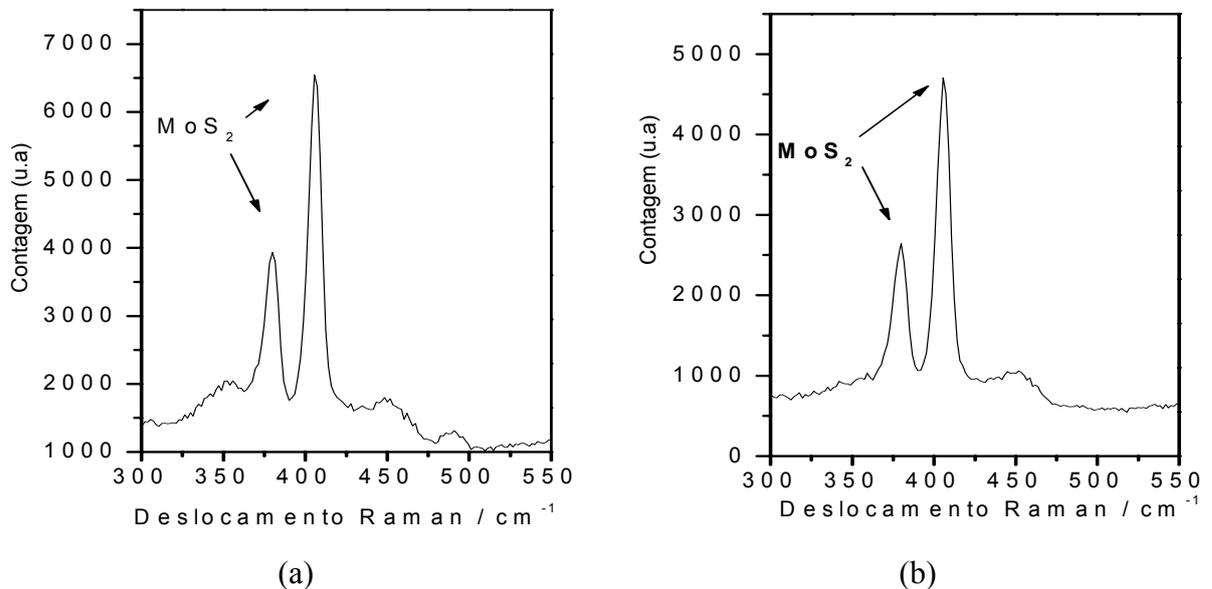


Figura 4.12 – Espectroscopia de espalhamento de amostras sulfetadas a 500 V, obtida na configuração ânodo-cátodo confinado, centro (a) e borda (a) da amostra.

É possível notar, a partir dos espectros da Figura 4.12 os picos característicos da fase de MoS₂ centrados em 383 cm⁻¹ e 407 cm⁻¹, tanto na borda quanto no centro da amostra.

A partir destes resultados conclui-se que a sulfetação utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado produz uma camada de MoS₂ uniforme. Quando comparadas à homogeneidade das camadas, a configuração ânodo-cátodo confinado apresenta um maior potencial frente às camadas obtidas em cátodo plano. Isto porque a camada formada nesta configuração é uniforme ao longo da amostra com relação às camadas obtidas na configuração cátodo plano.

4.3 VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO E DO PLASMA

Estudos sistemáticos foram realizados utilizando a configuração ânodo-cátodo confinado, pois nesta configuração obteve-se uma camada uniforme de MoS₂.

Para a realização destes estudos foram fixadas as variáveis padrão, apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Variáveis padrão do processo de sulfetação

Parâmetros	Valores
t_{on}	200 (μ s)
Temperatura	500 (°C)
Tempo	2 (h)
Fluxo total de gases	$1,67 \times 10^{-6}$ (m ³ /s)
Percentual de H ₂ S	25 (%)
Percentual de Ar	75 (%)
Tensão	500 (V)

A pressão variou em todos os ensaios para que a temperatura desejada fosse atingida.

4.3.1 Tensão de pico.

Neste item serão apresentados os resultados da sulfetação variando-se a tensão negativa aplicada ao cátodo, sendo utilizadas as condições padrão (tabela 4.1) para os demais parâmetros. A tabela 4.2 apresenta a variação da pressão versus a tensão negativa aplicada ao cátodo.

Tabela 4.2 – Pressão da mistura gasosa para diferentes tensões aplicada ao cátodo para se alcançar 500 °C.

Tensão aplicada ao cátodo (V)	Pressão (Pa)
300	880
400	493
500	253
600	200
700	106

Conforme, já discutido na 2.2.3, ao aumentar-se a voltagem aplicada ao cátodo a pressão da mistura gasosa deve ser diminuída para que se mantenha a temperatura de 500 °C.

A Figura 4.13a apresenta a densidade de corrente e os valores médio da intensidade do pico de enxofre (391 nm) obtidos a partir do monitoramento por espectroscopia de emissão ótica descrito no item 3.11.6 são mostrados na Figura 4.13b.

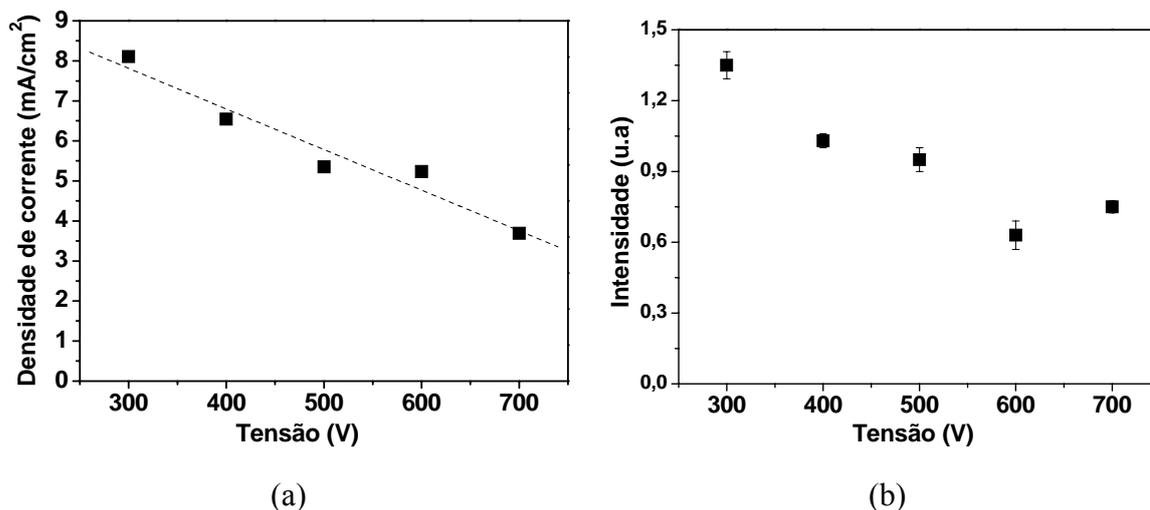


Figura 4.13 – (a) Densidade de corrente necessária para se atingir a temperatura de 500 °C nas tensões correspondentes; (b) intensidade do pico (S* 391 nm) versus tensão.

Como mencionado anteriormente a energia das espécies que bombardeiam o cátodo é proporcional à tensão aplicada ao mesmo. Para manter a temperatura em 500 °C variando a tensão é necessário alterar a pressão da descarga, como pode ser observado na tabela 4.2. Quanto menor a tensão aplicada ao cátodo maior deverá ser a pressão da descarga, gerando desta forma uma maior densidade de corrente. Este efeito está de acordo com o observado na Figura 4.13a, quanto menor a tensão (ou seja, menor a energia dos íons e neutros bombardeando o cátodo) maior é a densidade de corrente, ou seja, maior o número de íons bombardeando o cátodo. Assim, se a transferência de energia das espécies que bombardeiam o cátodo é menor (tensão baixa) maior deve ser a quantidade deles para manter a mesma temperatura. A densidade de corrente segue um decréscimo aproximadamente linear da corrente com o aumento da tensão.

Com relação à emissão de fótons com comprimento de onda característico do enxofre medida por espectroscopia ótica (Figura 4.13b), nota-se que esta é maior quanto maior a densidade de corrente (quantidade de íons). Conforme já discutido na seção 2.2.3, a emissão de luminosidade é consequência do processo de relaxação após a excitação do átomo (ou molécula) por um elétron com energia inferior àquela necessária para a ionização. O comportamento similar ao da densidade de corrente sugere que os átomos são excitados numa proporção semelhante à ionização do gás. Admite-se então que a energia dos elétrons secundários é alterada de modo a alterar a proporção de ionização/excitação dos átomos, com a variação da tensão aplicada ao cátodo.

Na Figura 4.14 são apresentadas as variações de massa das amostras e do cátodo, assim como a espessura da camada das amostras sulfetadas com relação à variação da tensão.

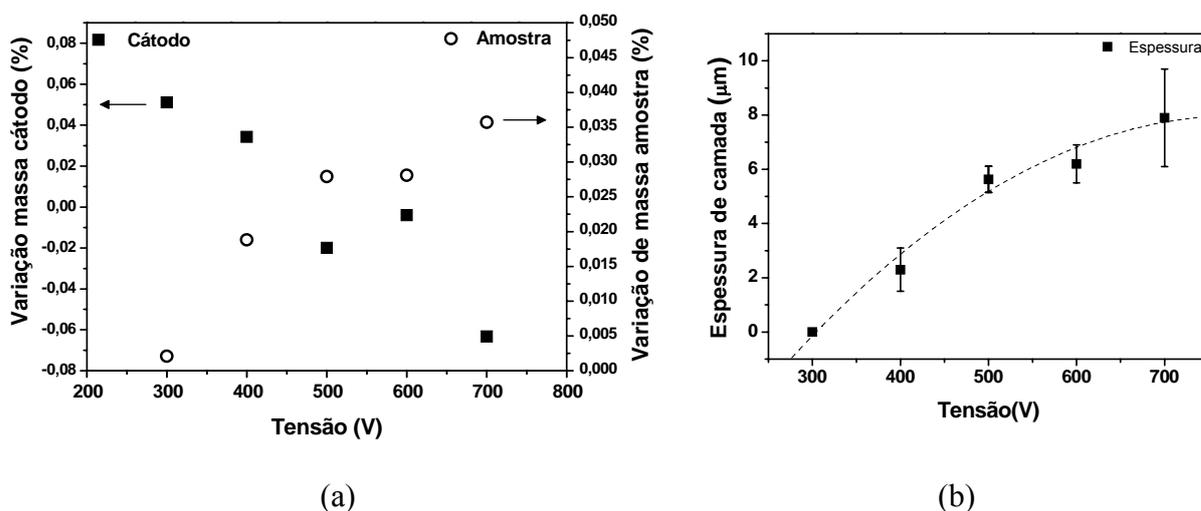


Figura 4.14 – (a) Variação de massa do cátodo e amostra, (c) espessura de em função da tensão aplicada.

Observando a Figura 4.14a percebe-se um aumento de massa da amostra proporcional à perda de massa do cátodo. Percebe-se que a tensão aplicada ao cátodo exerce uma forte influência na perda de massa do mesmo, tornando-se mais intensa quanto maior a tensão aplicada. O efeito observado na perda de massa do cátodo está de acordo com a Equação 2.4 proposta por Maliska [56] descrita no item 2.2.5. Esta equação descreve a eficiência da pulverização catódica como o resultado direto da energia de incidência médias das espécies que é diretamente proporcional a tensão aplicada e inversamente proporcional ao produto $p.d$.

Na Figura 4.14b são mostrados os valores de espessura da camada obtidos através de preparação metalográfica e análise de imagens. Percebe-se que a espessura da camada tem um comportamento crescente com o aumento da tensão aplicada, com razoável concordância com os valores de variação de massa da amostra e do cátodo. Nota-se que para a amostra com energia de bombardeamento menor (300 V), não foi observado através de análise de imagens a presença da camada nesta condição de sulfetação. Ainda para a condição de 300 V, observa-se na Figura 4.14a, um pronunciado ganho de massa do cátodo e um ínfimo ganho de massa da amostra. Pode-se concluir que a energia dos íons incidentes no cátodo não é suficiente para gerar a pulverização do mesmo. Desta maneira, há apenas a formação de MoS_2 no cátodo não sendo o mesmo pulverizado e depositado na amostra. Nas demais condições de sulfetação foram observadas a formação da camada de MoS_2 na amostra.

Desta forma torna-se evidente a influência da tensão na pulverização do cátodo e conseqüentemente, na deposição da camada na amostra. A taxa de deposição de um processo de pulverização catódica realizada por plasma com um alvo homogêneo depende somente da taxa de pulverização e do livre caminho médio para que ocorra a termalização na fase gasosa destes átomos pulverizados. A densidade atômica e o coeficiente de difusão são responsáveis

somente pelos valores absolutos de fração molar e pelo tempo necessário para o processo entrar em regime permanente. A pressão dos gases na câmara exerce uma considerável influência na taxa de deposição de átomos sobre o ânodo, pois nesta distância média é que o átomo pulverizado será termalizado. Da região de termalização em diante o processo ocorre por difusão no estado gasoso, sendo parte dos átomos retrodepositados no cátodo e parte depositados no ânodo, caracterizando a taxa de deposição efetiva [15]. No entanto, pode-se dizer que na Figura 4.14a e 4.14b, mostram um sensível desvio da linearidade. Supondo que o MoS_2 é formado no cátodo sob ação dos íons ou neutros e em seguida pulverizado teríamos então duas etapas principais na formação da camada. Se a formação no cátodo for maior que a pulverização da camada formada no cátodo, ou não teremos filme de MoS_2 na amostra ou um filme de pequena espessura, como é o caso da condição de 300 V. Conforme se aumenta a energia dos íons e neutros (aumento da tensão), a pulverização torna-se cada vez mais importante. A partir do momento em que o processo de pulverização for mais intenso que o processo de formação de MoS_2 sobre o cátodo o aumento da taxa de deposição tenderá a ser menos evidente, conforme observado na Figura 4.1a a partir de 500 V. No entanto, estudos mais aprofundados seriam necessários para confirmar este comportamento.

Na Figura 4.15 são mostrados os espectros de difração de raios X das amostras sulfetadas nas diferentes tensões.

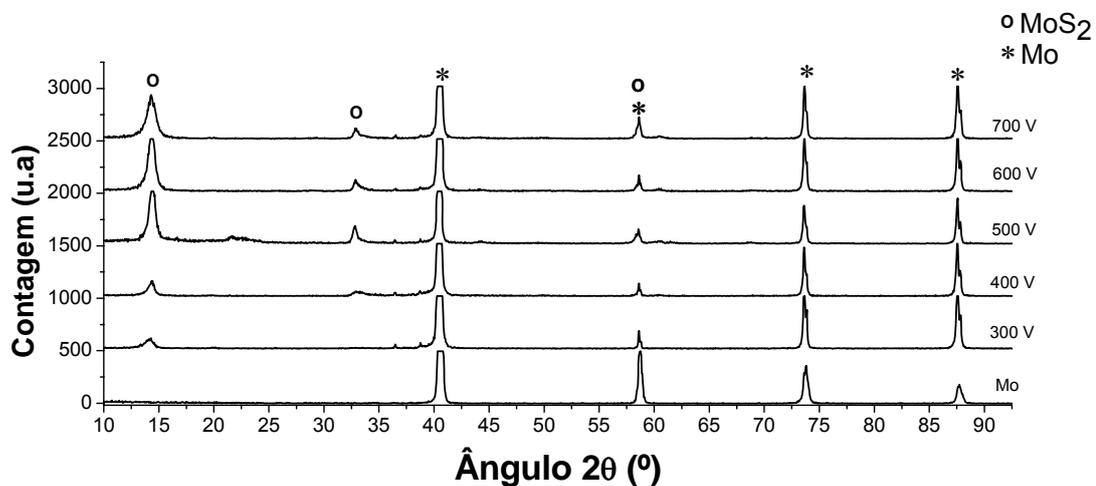


Figura 4.15 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes tensões.

Os espectros de raios X mostram-se coerentes com as variações de massa das amostras. Observa-se que a relação entre os picos das fases de MoS_2 em $2\theta \approx 14^\circ$ e Mo e $2\theta \approx 74^\circ$ é menor para as tensões 300 V e 400 V indicando que nestas tensões a camada de MoS_2 é mais fina.

Na Figura 4.16 é apresentada a morfologia de superfície das amostras sulfetadas nas diferentes tensões. Pode-se perceber que quanto menor a tensão mais refinada é a morfologia de superfície. A amostra tratada em 700 V foi a que apresentou uma morfologia com maior

rugosidade.

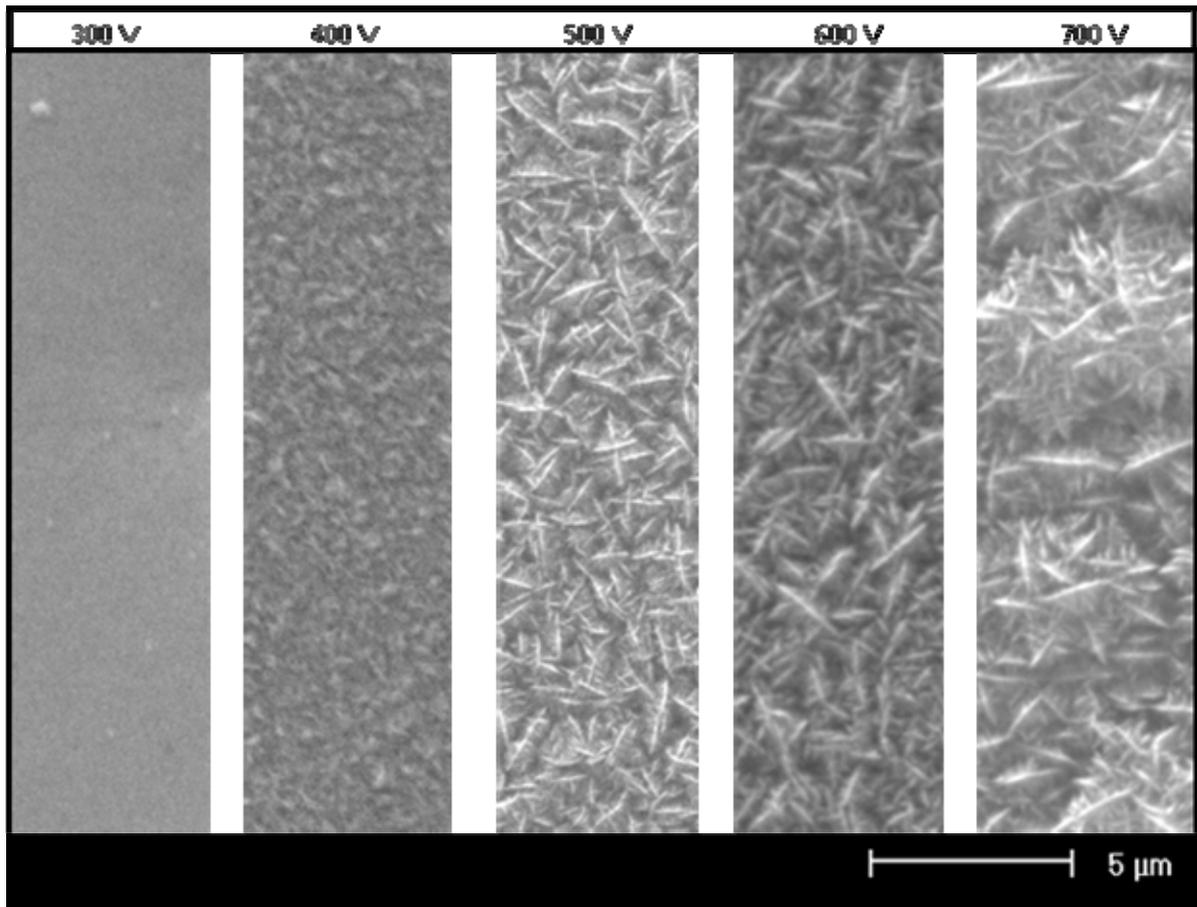


Figura 4.16 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando a tensão.

Supõe-se que a taxa de deposição esteja diretamente relacionada com a morfologia da superfície do depósito de MoS_2 na amostra. Com taxas de deposição menores (300 e 400 V) o filme de MoS_2 se apresenta bastante refinado, comportamento este oposto dos demais casos, onde a taxa de deposição é maior. Com uma taxa menor de deposição para um mesmo tempo de tratamento (2h) os átomos se agrupam de maneira mais “compacta” formando um filme mais denso. Já no caso de uma taxa de deposição maior os átomos permanecem pouco tempo como átomos superficiais tendo menor mobilidade para se rearranjarem, formando então um filme menos denso com morfologia característica (Figura 4.16).

4.3.2 Temperatura

As sulfetações variando a temperatura foram realizadas, nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C, os demais parâmetros aplicados à descarga estão apresentados na tabela 4.1, a pressão dos gases dentro do reator foi variada para se alcançar a temperatura desejada.

Para aumentar a temperatura do sistema, mantendo os demais parâmetros constantes é necessário fornecer uma quantidade maior de energia à descarga, ou seja, maior pressão e, conseqüentemente, maior corrente à descarga, como pode ser observado na Figura 4.17a.

Dentro de certos limites, a variação da pressão faz com que haja somente a variação na quantidade de íons bombardeando o cátodo, refletindo na variação da densidade de corrente aplicada ao mesmo e, logo, há uma variação da temperatura. A Figura 4.17b apresenta os valores médios da intensidade da linha de emissão do enxofre (comprimento de onda 391 nm), medidos por espectroscopia ótica, durante o patamar de sulfetação.

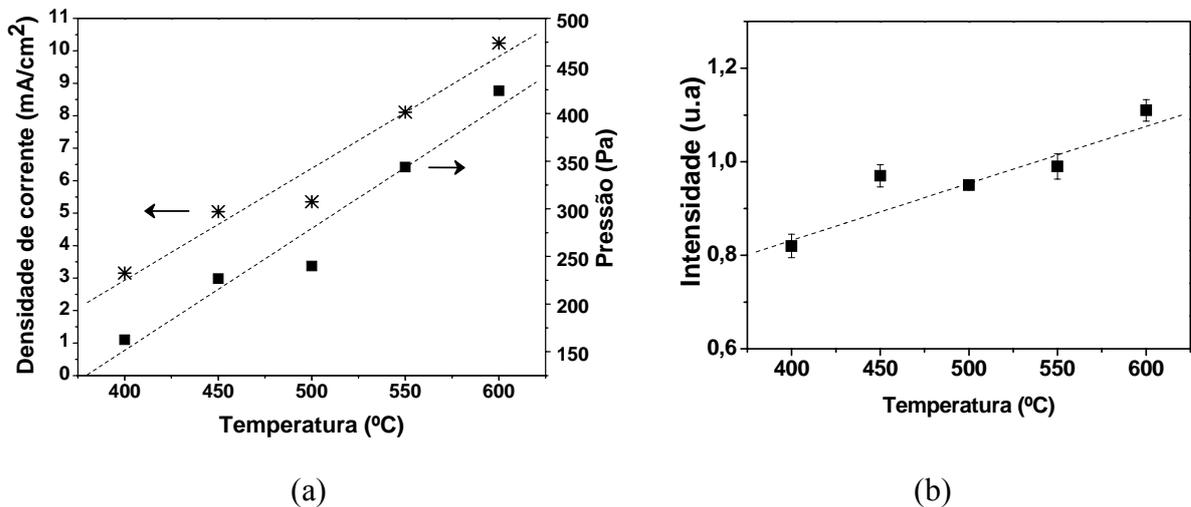


Figura 4.17 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra (a) valores médios da emissão do enxofre durante o tempo de sulfetação (b).

Observando a Figura 4.17a pode-se notar o crescimento aproximadamente linear da corrente e da pressão, gerando um aumento proporcional da temperatura. A característica observada nos experimentos de sulfetação está de acordo com a suposição de que o aumento de pressão, dentro de uma faixa de pressões relativamente baixas, mantendo-se os demais parâmetros da descarga constante não produz significativa modificação na energia de bombardeamento dos íons (produto “ $p \cdot d$ ” constante).

A intensidade de excitação de enxofre medida por espectroscopia ótica mostra um leve aumento, seguindo ao aumento da densidade de corrente, em concordância ao mesmo efeito discutido na seção anterior (seção 4.3.1).

As variações de massa da amostra e do cátodo estão apresentadas na Figura 4.18a e a espessura da camada obtida variando a temperatura de sulfetação na Figura 4.18b.

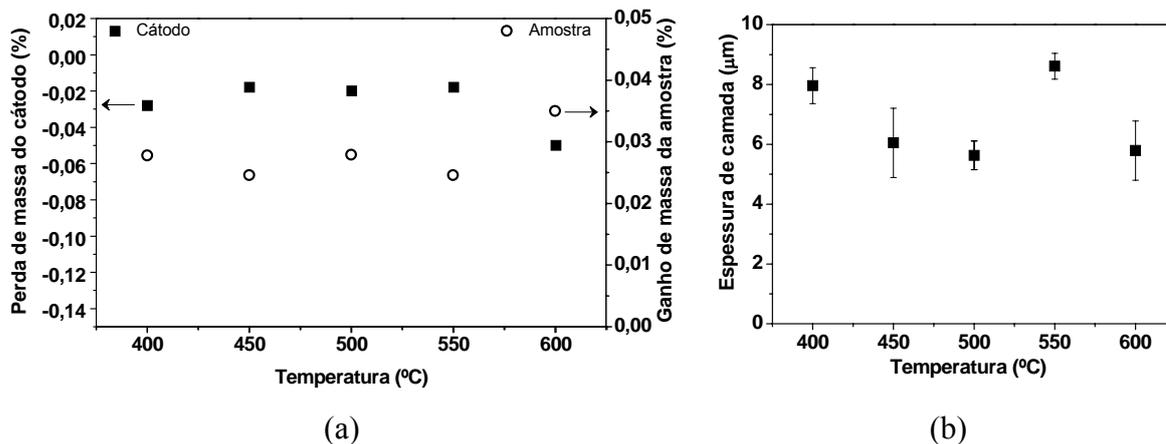


Figura 4.18 – Variação de massa do cátodo e amostra (a) e espessura da camada, em função da temperatura de sulfetação.

Os dados observados na Figura 4.18a evidenciam que o percentual de massa depositado na superfície da amostra possui comportamento semelhante à perda de massa do cátodo. Verifica-se que as variações de massa, tanto do cátodo quanto da amostra, não apresentam significativa modificação com a temperatura de sulfetação. Este efeito comprova que o aumento da temperatura não influencia a energia das espécies que bombardeiam o cátodo, mantendo desta forma uma pulverização catódica semelhante em ambas as temperaturas. É possível que a temperatura influencie na taxa de formação de MoS_2 no cátodo a partir de 600 °C o que poderia explicar a maior perda de massa do cátodo em relação às outras temperaturas estudadas.

No entanto, este ponto necessitaria de estudos mais aprofundados, pois a medida da espessura da camada (Figura 4.18b) não segue o mesmo comportamento e esta medida poderia ser considerado somente um desvio experimental. A dependência da taxa de pulverização catódica com a temperatura é complicada e pouco estudada, existem poucos estudos nesta área. Com a repetibilidade na taxa de pulverização e na variação de massa das amostras é razoável supor que as espessuras da camada depositada sejam semelhantes em função da temperatura de sulfetação. A Figura 4.18b mostra a espessura da camada em função da temperatura. Levando-se em conta os desvios das medidas, pode-se considerar similar a espessura da camada obtidas nas diferentes temperaturas.

Os átomos ou moléculas pulverizados do cátodo são depositados na superfície da amostra por difusão na fase gasosa depois de sofrer algumas colisões. Como os átomos são termalizados próximo ao cátodo, os átomos depositados na amostra possuem energia correspondente à energia térmica. Logo, sua mobilidade deve ser induzida principalmente pela temperatura do substrato.

A morfologia de superfície das amostras sulfetadas em diferentes temperaturas está

apresentada na Figura 4.19. Nota-se em todas as temperaturas obteve-se uma estrutura do tipo colunar (tipo agulha). O tamanho das agulhas aumenta com o aumento da temperatura, confirmando a suposição da termalização.

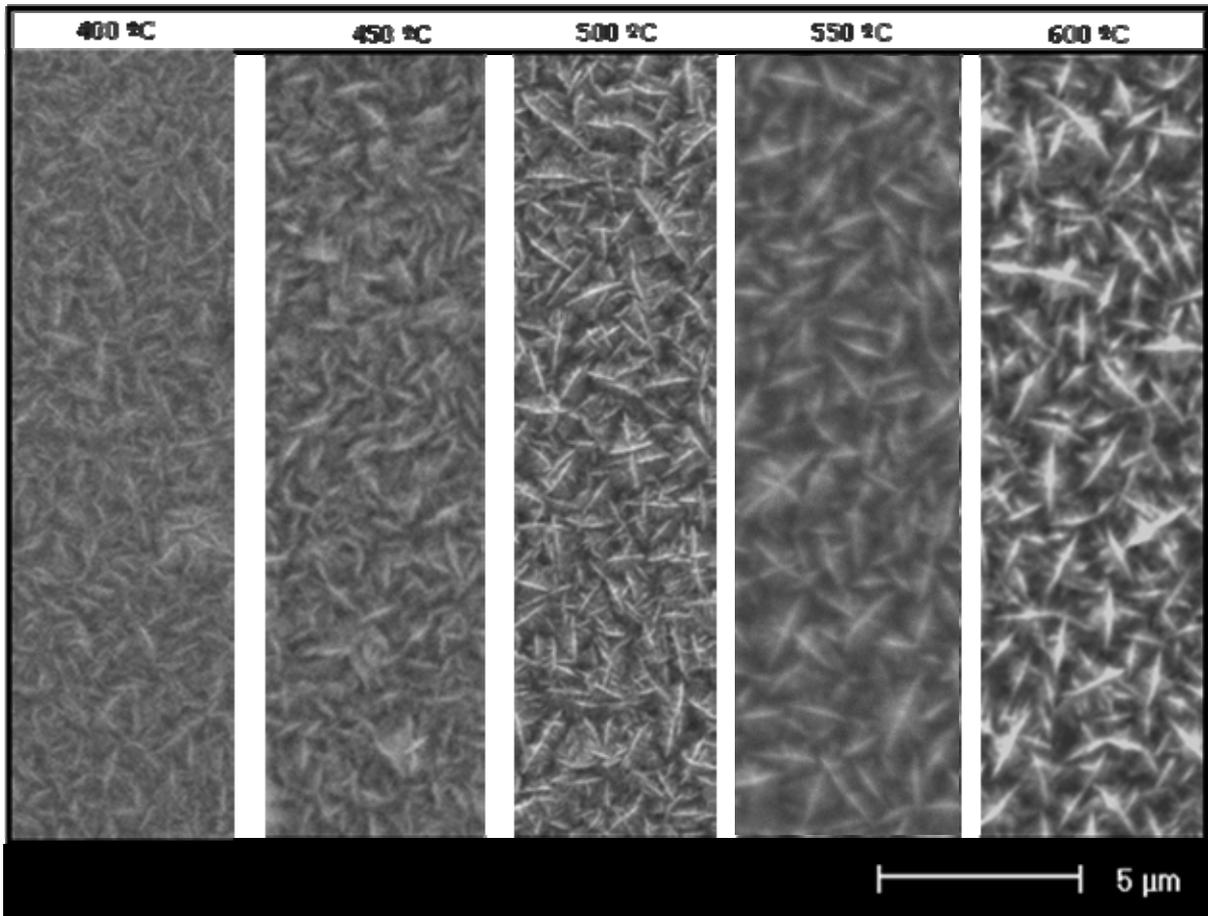


Figura 4.19 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando a temperatura.

Pode-se concluir com os resultados obtidos variando a temperatura de sulfetação que, a mesma, não influencia na espessura da camada, entretanto a morfologia da camada é diferenciada para as diferentes temperaturas.

4.3.3 Taxa de fluxo da mistura gasosa

As amostras foram tratadas com fluxos de 1×10^{-6} , $1,17 \times 10^{-6}$, $1,33 \times 10^{-6}$, $1,50 \times 10^{-6}$ e $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (60, 70, 80, 90 e 100 sccm, respectivamente) na configuração ânodo-cátodo os demais parâmetros estão apresentados na tabela 4.1.

Quando implementado um processo a plasma é necessário uma estratégia de controle da taxa de fluxo, composição e a pressão de trabalho do gás. A combinação particular da taxa de fluxo, pressão e volume do sistema, resultará em um tempo de residência do átomo ou molécula no sistema de vácuo [59].

Pode-se prever, que o aumento do fluxo é acompanhado pelo aumento da velocidade de bombeamento (para pressão constante), assim pode-se eventualmente produzir uma situação

onde espécies ativas sejam bombeadas antes das mesmas terem oportunidade de reagirem [9].

A Figura 4.20a, abaixo mostra a variação da pressão em função da taxa do fluxo gasoso e densidade de corrente é apresentada na Figura 4.20b para que se alcance a temperatura de 500 °C .

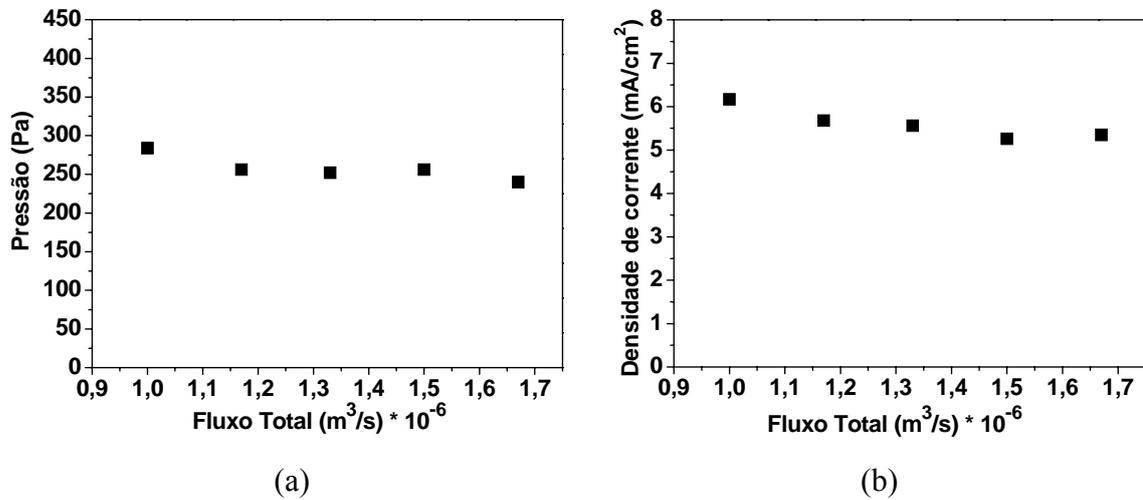


Figura 4.20 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra , pressão (a) e densidade de corrente (b), para diferentes fluxos gasosos.

Verifica-se que a pressão não sofre expressiva modificação com a variação fluxo gasoso, indicando que o fluxo da mistura gasosa não apresenta papel relevante na energia cinética das espécies que bombardeiam o cátodo, como pode ser observado pela densidade de corrente apresentada na Figura 4.20b. A constante pressão e densidade de corrente demonstram que as espécies reativas (enxofre) podem ser bombeadas antes das mesmas terem oportunidade de reagirem.

A Figura 4.21a apresenta os valores médios da intensidade da linha de emissão do enxofre (comprimento de onda 391 nm), medidos por espectroscopia ótica, durante o patamar de sulfetação. A variação de massa das amostras é apresentada na Figura 4.21b.

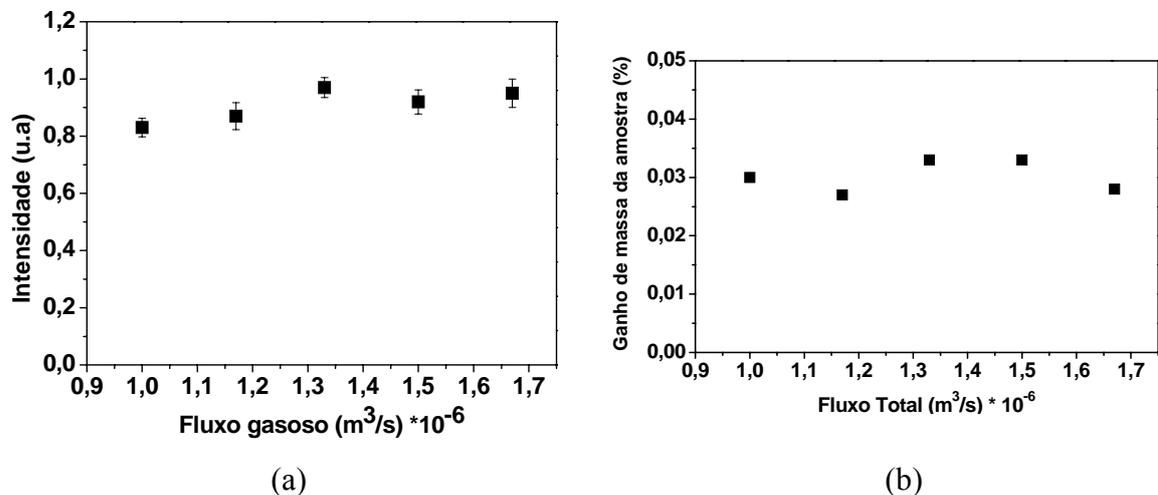


Figura 4.21 – Valores médios da emissão do enxofre durante o tempo de sulfetação (a) e variação de massa, em função do fluxo gasoso total.

Os valores médios da emissão de enxofre observados na Figura 4.21a reforçam a hipótese de que as espécies são bombeadas antes mesmo de regirem com o plasma, tendo desta forma tempo de residência insuficiente para que as mesmas possam reagir na descarga.

Os resultados observados na Figura 4.21b indicam que não há uma significativa influência do fluxo gasoso (dentro da faixa estudada) na variação de massa das amostras.

Os espectros de raios X são apresentados na Figura 4.22.

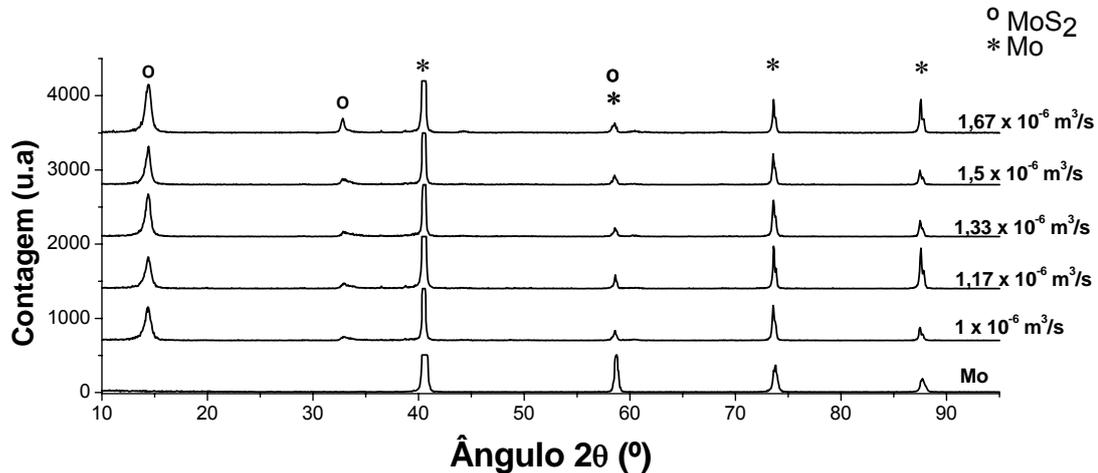


Figura 4.22 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes fluxos gasoso.

Observa-se através dos espectros de raios X a semelhança entre as fases de MoS_2 obtidas nos diferentes fluxos empregados. Somente a amostra sulfetada com o fluxo de $1,67 \times 10^{-6}$ apresenta o pico $2\theta \approx 34^\circ$ com maior intensidade, quando comparado com os demais espectros. O pico $\theta \approx 34^\circ$ corresponde ao plano basal (001), indicando uma maior formação da fase com orientação perpendicular a superfície.

4.3.4 Concentração de H_2S

O estudo da concentração do H_2S foi realizado objetivando a otimização da quantidade do mesmo na descarga na obtenção da camada de MoS_2 . Os estudos da influência da concentração de H_2S foram realizados como 5, 10, 15, 20 e 25 % em volume, os demais parâmetros utilizados estão dispostos na tabela 4.1.

Na Figura 4.23a é apresentada a variação da pressão e a Figura 4.23b mostra a densidade de corrente em função do percentual de H_2S .

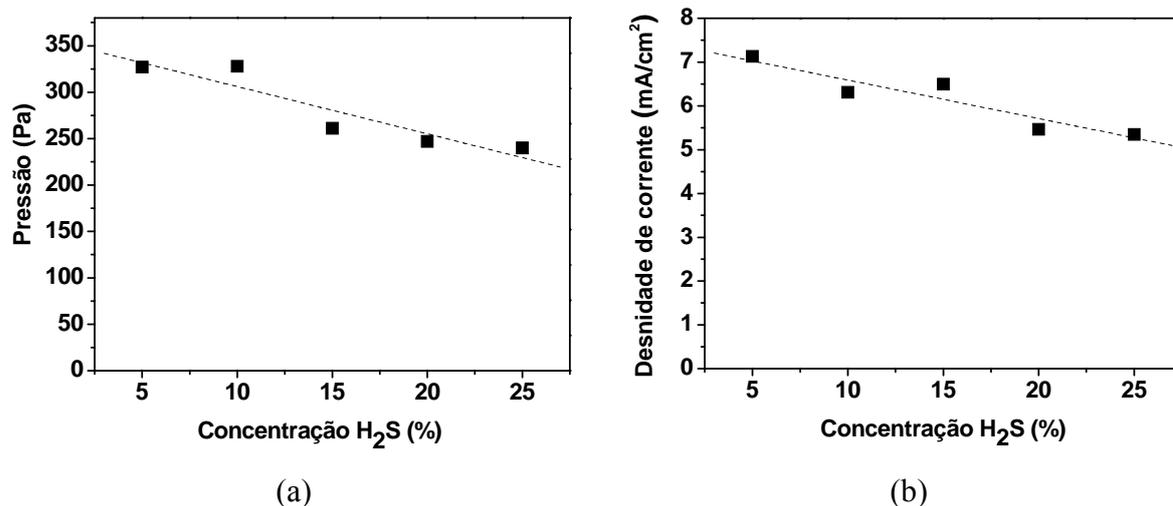


Figura 4.23 – Parâmetros de controle da temperatura da amostra, pressão (a) e densidade de corrente (b).

Observando a Figura 4.23a percebe-se que a pressão e a densidade de corrente apresentam um comportamento aproximadamente linear. Este comportamento revela que número de espécie que atingem o cátodo é modificado pela mudança da proporção entre os gases de Ar e H₂S. Com o aumento da concentração de H₂S foi necessário diminuir a pressão (e conseqüentemente a densidade de corrente) para manter a temperatura constante (500 °C). Isto significa dizer que a energia média dos íons aumentou com o aumento da concentração de H₂S. Sabe-se que numa mistura gasosa Ar/H₂ existe uma proporção ótima para maior eficiência energética. Esta proporção varia de 5 a 20% de hidrogênio na mistura [61]. Este efeito é atribuído à formação de íons ArH⁺. Estas espécies por não terem correspondente no estado neutro não ocorrem as trocas simétricas de carga, principais responsáveis pela redução de energia dos íons na descarga DC. Como a mistura gasosa utilizada é somente Ar e H₂S o efeito de dissociação das moléculas fornece certa quantidade de hidrogênio à descarga, podendo, então, formar as espécies ArH⁺ descritas acima, elevando sensivelmente a energia média dos íons incidentes.

A Figura 4.24 mostra a variação de massa da amostra e a espessura da camada medida em função das diferentes concentrações de H₂S na descarga.

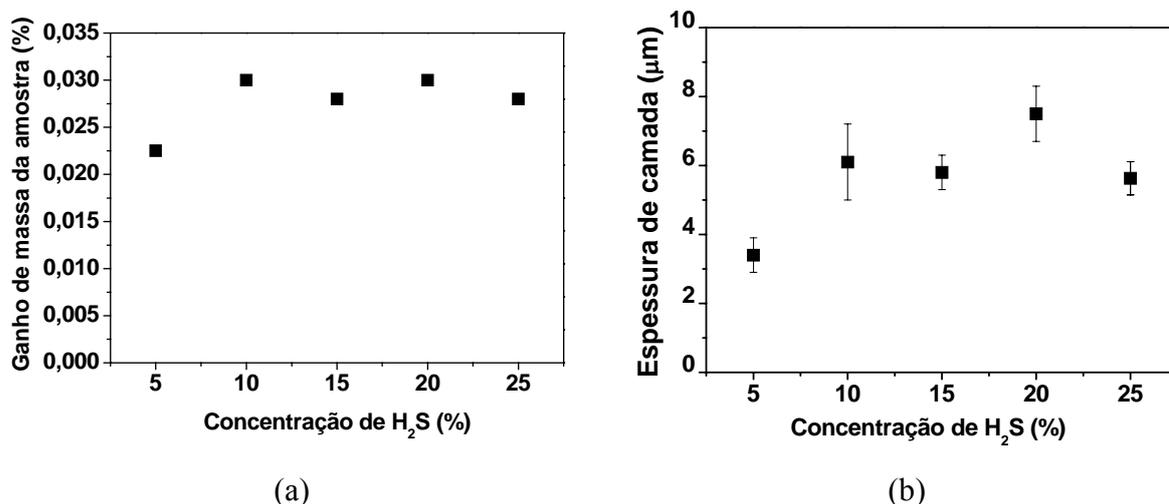


Figura 4.24 – Variação de massa da amostra (a) e espessura da camada, obtidos em diferentes concentrações de H₂S na mistura gasosa.

Pode-se notar que somente para concentração de 5% de H₂S na mistura gasosa a variação de massa e a espessura da camada, foram menores. Levando em consideração a dispersão dos valores nas concentrações acima de 10% de H₂S a espessura da camada e a variação de massa são semelhantes.

A partir destes resultados pode-se concluir que concentrações maiores que 10% não aumentam a eficiência de formação da camada de MoS₂, podendo ser considerado em excessivo. Este excesso de H₂S é evidenciado através do depósito de enxofre nas partes frias do reator, estes dados serão apresentados no item 4.4. O aumento da concentração de H₂S contribui também para uma sensível elevação da energia média dos íons em função da introdução de hidrogênio na descarga.

4.3.5 Tempo de patamar de sulfetação

As sulfetações foram realizadas para os tempos de patamar de 60, 120, 180 e 240 minutos na configuração ânodo-cátodo confinado. Os demais parâmetros de sulfetação estão apresentados na tabela 4.1.

A Figura 4.25 mostra a evolução comparativa dos valores médios da pressão e da densidade de corrente em função do tempo de tratamento, relativas à etapa de sulfetação.

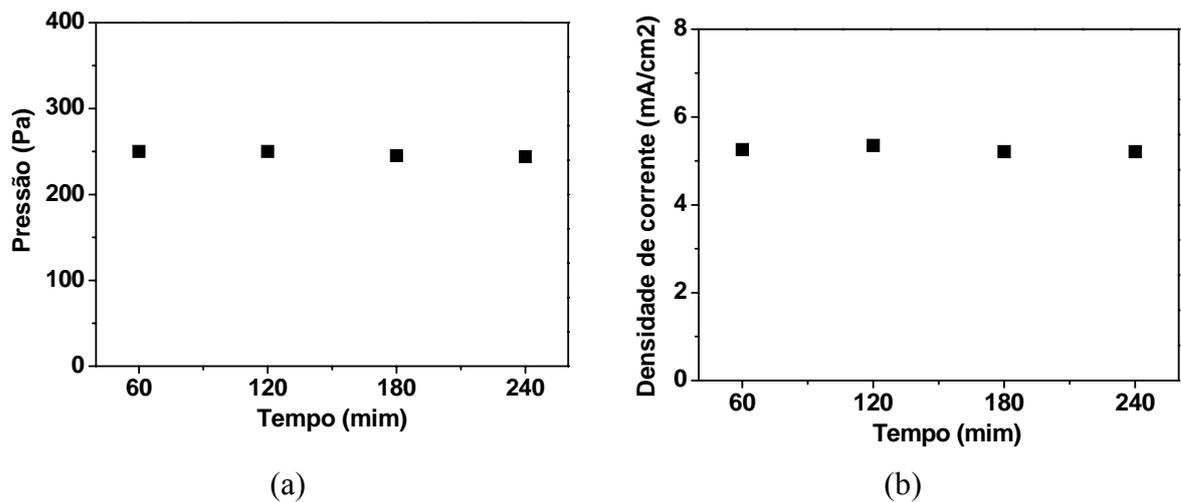


Figura 4.25 – Variação da pressão (a) e densidade de corrente, em função do tempo de sulfetação

Observando a Figura 4.25a nota-se que a pressão é estável não havendo variação entre os tempos de tratamentos. A densidade de corrente apresentada na Figura 4.25b, também se mantendo constantes para os diferentes tempos de tratamento. Conclui-se, desta forma que as variáveis de processamento não são influenciadas pelo tempo de patamar de sulfetação conservando-se estáveis, para os tempos estudados.

A Figura 4.26a apresenta a evolução da taxa de deposição e a Figura 4.26b mostra a variação de massa do cátodo com o tempo de processamento.

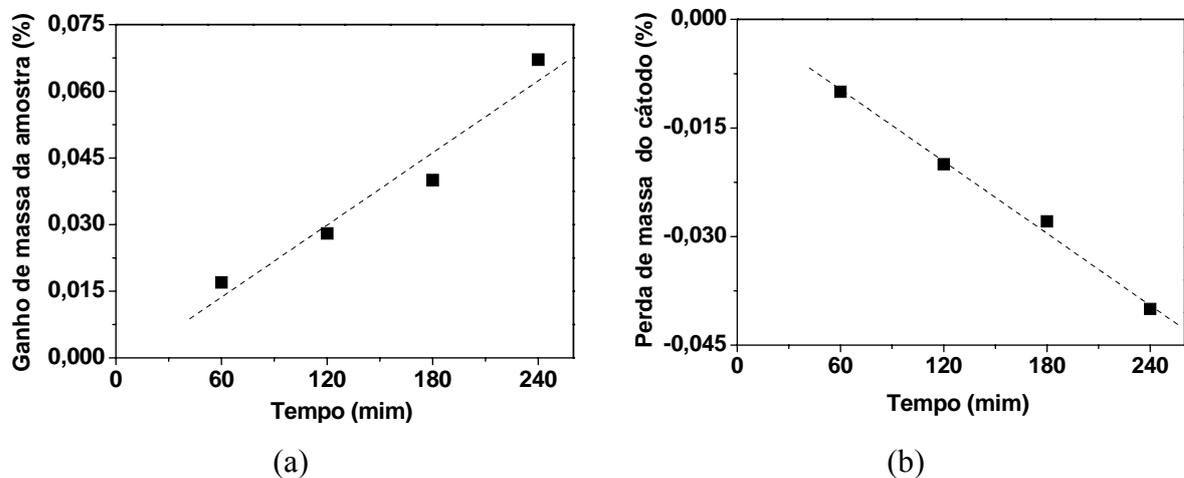


Figura 4.26 – (a) Ganho de massa da amostra; (b) Perda de massa do cátodo, em função do tempo de sulfetação.

Este estudo mostra que a variação da massa das amostras tem um comportamento linear com o tempo de processamento, ou seja, taxa de deposição é constante ao longo do tempo. Pode-se dizer também, que a taxa de remoção de material do cátodo também apresenta um comportamento linear com o tempo de sulfetação.

Observa-se através da análise da espessura da camada realizadas no MEV, Figura 4.27 que o processo de obtenção de MoS_2 na configuração ânodo-cátodo confinado não é um

processo difusivo. A camada de MoS₂ é obtida pela deposição do material formado e pulverizado do cátodo.

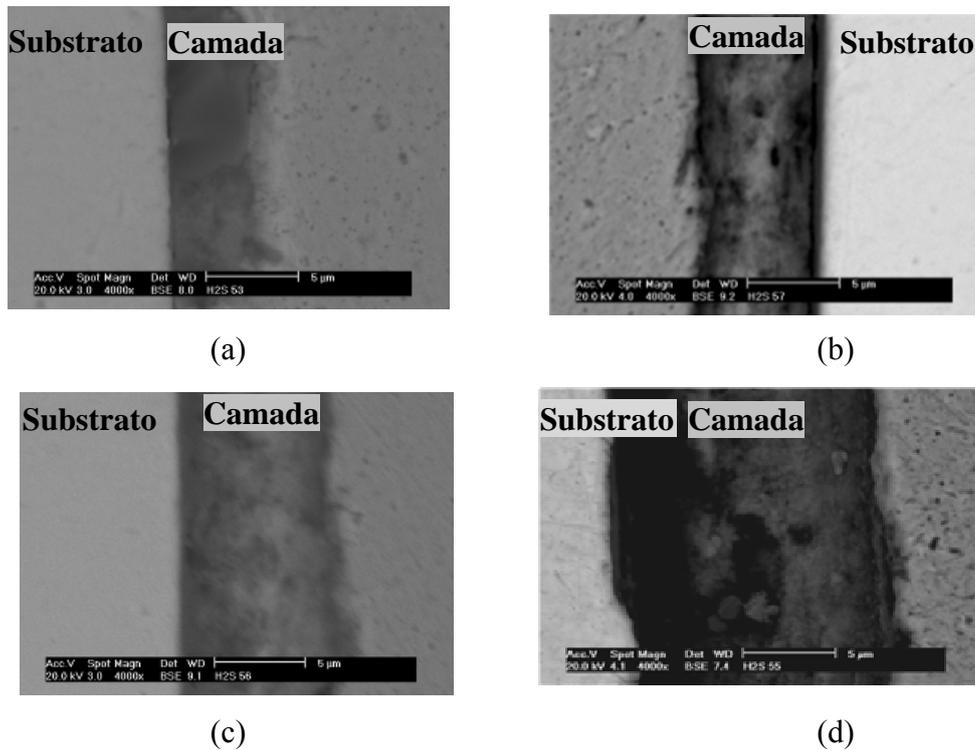


Figura 4.27 – Espessura da camada (a) tempo de tratamento 60 mim, aumento: 4000 x; (b) tempo de tratamento 120 mim, aumento: 4000 x; tempo de tratamento 180 mim, aumento: 4000 x; tempo de tratamento 240 mim aumento: 4000 x.

O gráfico da Figura 4.28 ilustra com mais clareza a espessura da camada alcançadas nos diferentes tempos de tratamento.

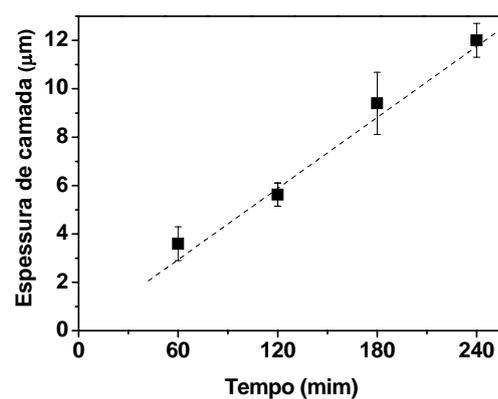


Figura 4.28 – Espessura da camada em função do tempo de sulfetação.

A espessura da camada segue um comportamento linear com o tempo, o que reforça a hipótese que o processo é preponderantemente por deposição.

As figuras 4.29a e 4.29b apresentam a morfologia da camada das amostras tratadas a 60 e 240 minutos, respectivamente.

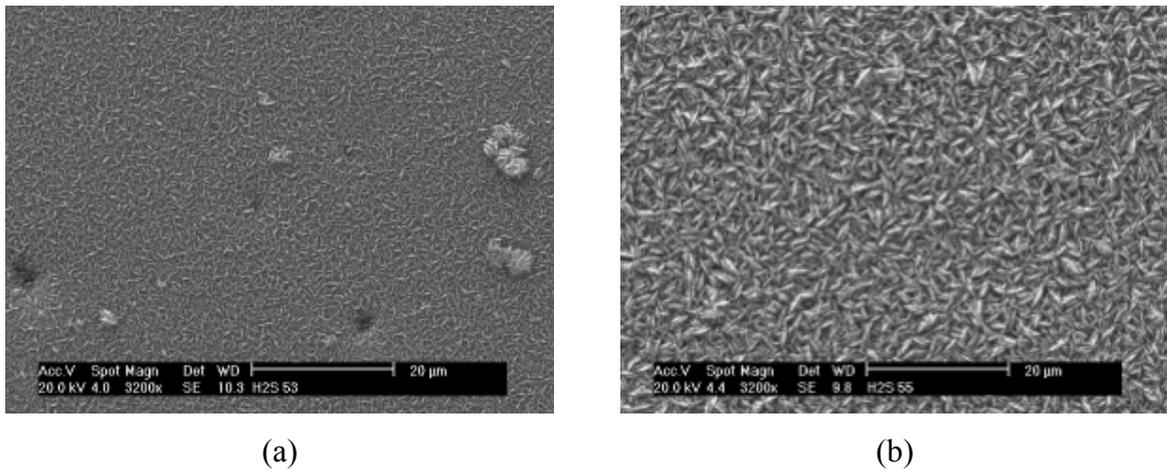


Figura 4.29 – Morfologia da camada das amostras sulfetadas variando o tempo de sulfetação, 60 min (a) e 240 min (b).

Observando a morfologia das camadas sulfetadas, percebe-se que quanto maior o tempo de deposição de MoS_2 , mais rugosa é a textura da camada obtida.

Analisando os espectros de raios X, da Figura 4.30, observa-se a formação das fases de MoS_2 através dos picos $2\theta \approx 13,5^\circ$ (002) e $2\theta \approx 33^\circ$ (100), para todos os tempos de tratamento.

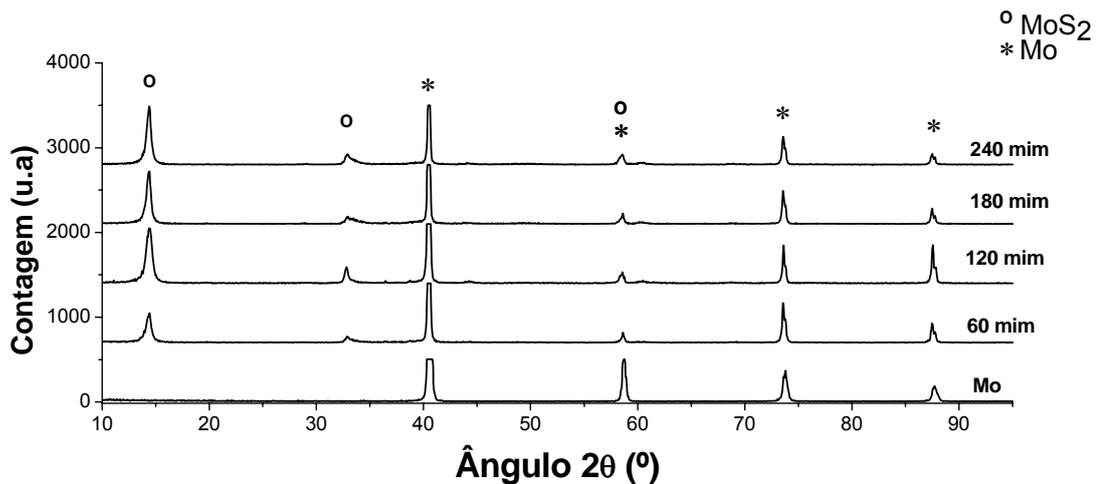


Figura 4.30 – Espectros de raios X das amostras sulfetadas em diferentes fluxos gasoso.

A partir dos resultados obtidos variando o tempo de tratamento das amostras, conclui-se que o tempo de sulfetação é um parâmetro que exerce grande influência sob a camada de MoS_2 depositada e que este se apresenta como um processo de deposição.

4.4 Depósito de enxofre nas partes frias do reator

Durante os ensaios de sulfetação observou-se um depósito amarelado nas regiões frias do reator (base, tampa e laterais).

A Figura 4.31a e a Figura 4.31b mostram o reator antes do ciclo de sulfetação e as figuras 4.31c e 4.31d, apresentam o depósito formado após o ensaio de sulfetação.

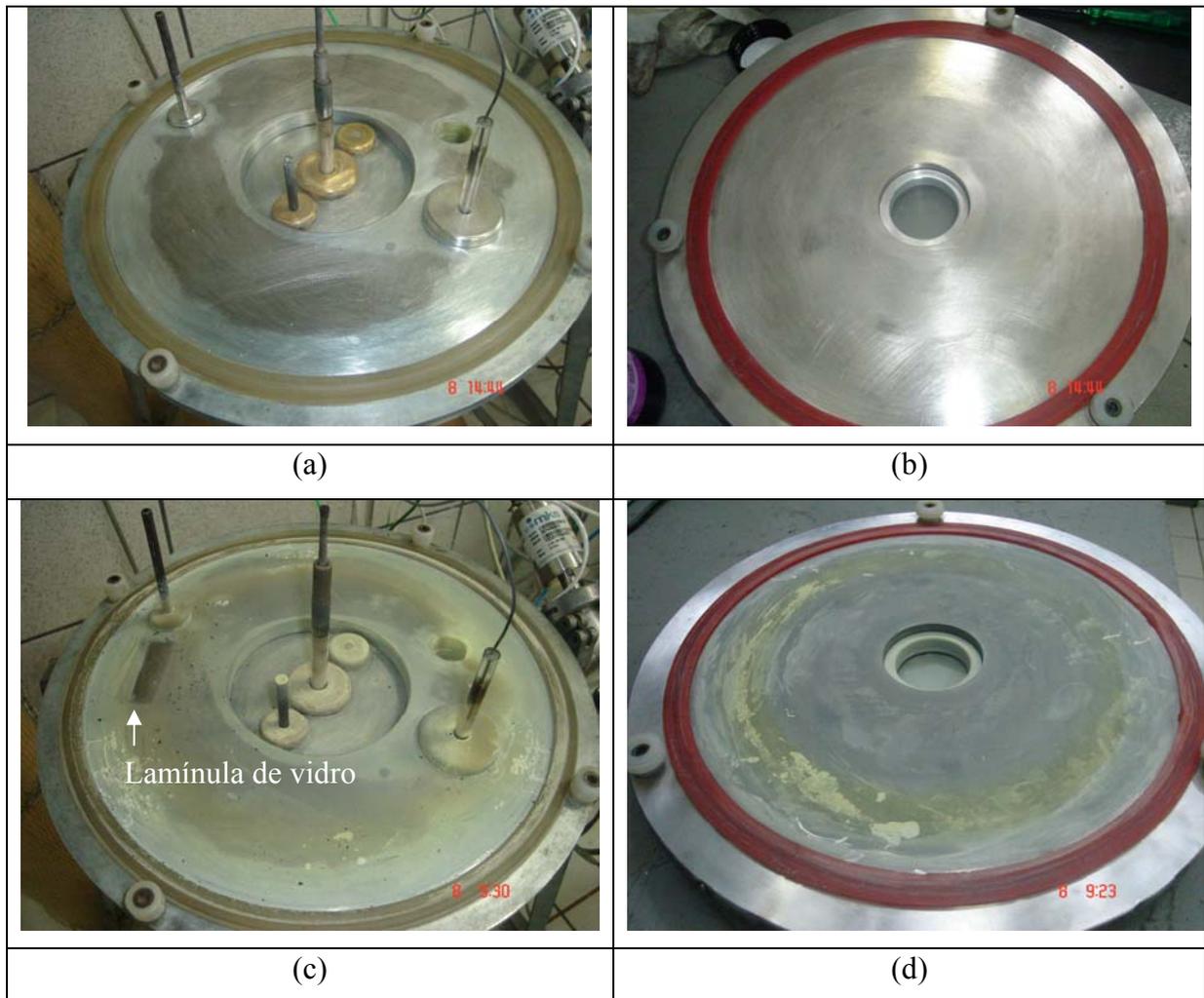


Figura 4.31 – Fotos do reator desmontado, base (a) e tampa (b) antes do ciclo de sulfetação, base (c) e tampa (d) após ciclo de sulfetação.

Foram realizadas análises de química EDX no depósito formado, como pode ser observado através da Figura 4.32.

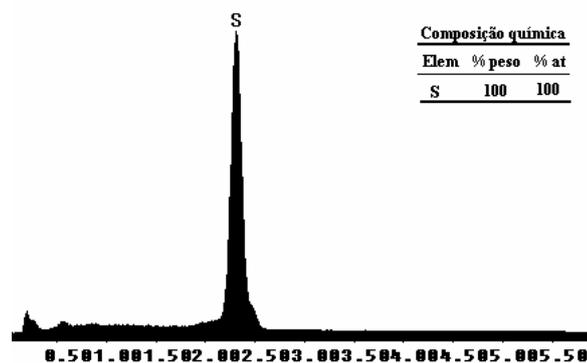


Figura 4.32 – Análise química via EDX, no depósito formado nas partes frias do reator.

A análise mostrou que o depósito formado é composto principalmente de enxofre. Admite-se que o enxofre presente da fase gasosa que não reage como o plasma condensa-se ao atingir as partes frias do reator.

Visando quantificar o depósito formado nos diferentes ensaios de sulfetação, lamínulas de vidro foram posicionadas na base do reator, mostrada na Figura 4.31c. Antes de iniciar a montagem do reator foi realizada a medição de massa da lamínula. Em seguida a mesma foi posicionada na base do reator. Ao final do ciclo realizou-se novamente a medição de massa da lamínula para quantificar o ganho de massa.

A Figura 4.33 apresenta um ganho de massa das lamínulas nos parâmetros da sulfetação apresentados no item 4.3.

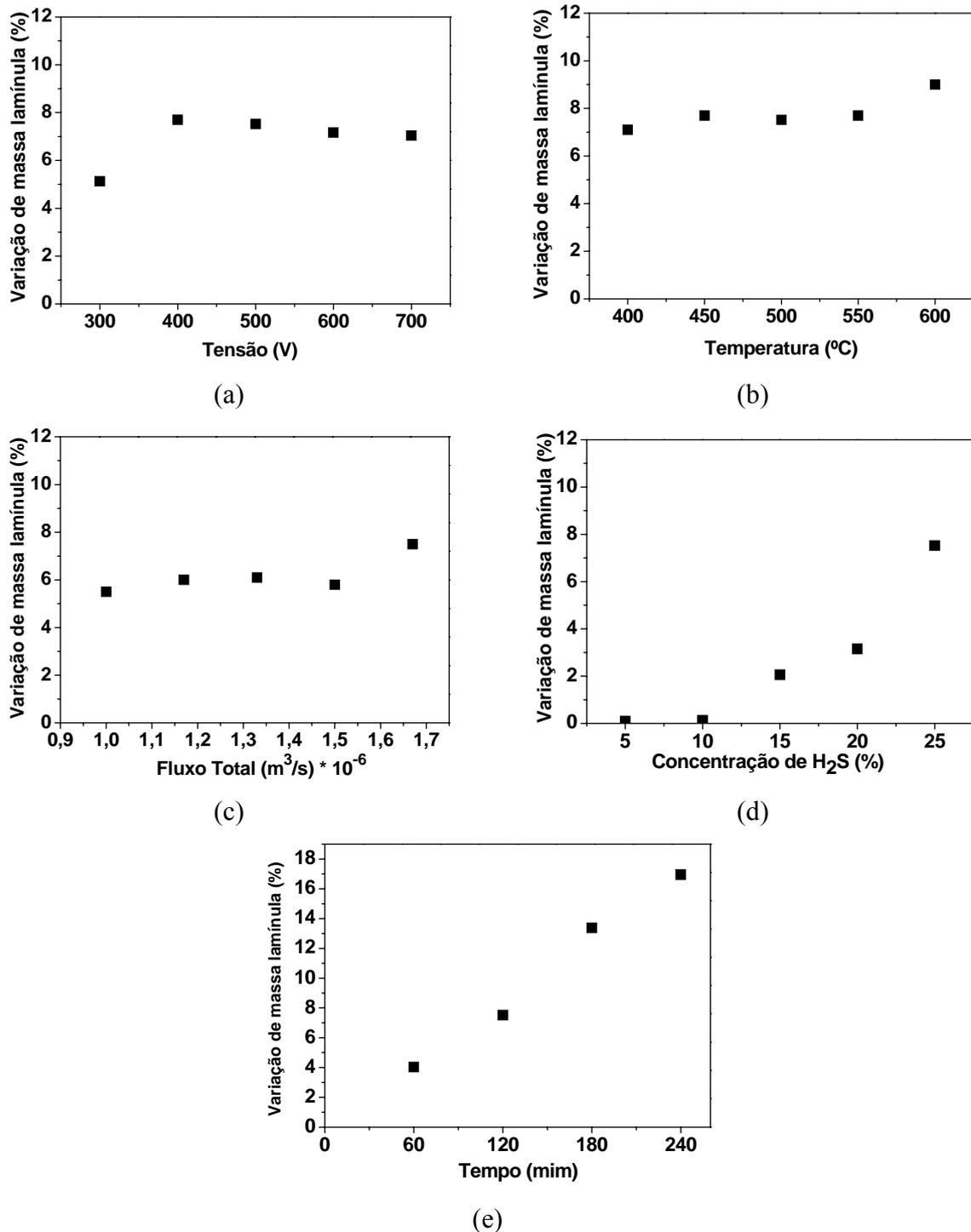


Figura 4.33 – Quantificação do depósito de enxofre nos ciclos variando: tensão (a), temperatura (b), fluxo (c), concentração de H_2S (d), Tempo de patamar (e).

Observando os gráficos da Figura 4.33, pode se concluir que os parâmetros mais relevantes no depósito de enxofre nas partes frias do reator é a concentração gasosa e o tempo de patamar de sulfetação.

Como visto anteriormente acima de 10% de H_2S na descarga não há mudanças significativas na deposição de MoS_2 na amostra. Os dados apresentados na Figura 4.34d confirmam o excesso de enxofre na descarga nas concentrações superiores à 15% H_2S . Gerando desta forma, uma maior quantidade de depósitos quanto maior for o excedente de enxofre na descarga.

Outro parâmetro importante observado que influencia na quantidade de enxofre depositada é o tempo de patamar de sulfetação. A quantidade de enxofre depositada segue um comportamento linear com o tempo de tratamento. Assim sendo, trata-se de um processo de deposição.

Os demais parâmetros do plasma estudados não apresentaram significativa influência na quantidade do depósito formado.

4.5 Mecanismo de sulfetação via plasma DC

Os processos físico-químicos que ocorrem ou possam estar envolvidos no plasma para a formação da camada de MoS_2 não são exatamente conhecidos. Ainda não existem modelos propostos para os mecanismos de formação de MoS_2 via plasma DC. Baseando-se nos resultados observados neste estudo e em modelos propostos para nitreção via plasma, foram propostos neste trabalho, possíveis mecanismos para a formação da camada de MoS_2 utilizando o gás H_2S . No entanto, estudos mais detalhados seriam necessários para confirmar os mecanismos propostos.

Cabe ressaltar o papel do cátodo e ânodo na formação do filme de dissulfeto de molibdênio, assim como, onde as amostras são posicionadas. A diferença entre a amostra estar posicionada no cátodo e no ânodo-cátodo confinado consiste no fato de que esta sofre ação de diferentes mecanismos de formação dos filmes. Quando a amostra é posicionada no cátodo (polarizada negativamente) esta é submetida ao bombardeamento de íons e átomos (ou moléculas) neutros rápidos. Posicionada sobre o ânodo, a amostra apresenta potencial nulo, ou seja, 0 V, sendo bombardeada por elétrons e íons de baixa energia. Estes efeitos são extremamente importantes para a formação da camada.

A Figura 4.34 apresenta um desenho esquemático dos possíveis fenômenos de formação da camada de MoS_2 , tanto no ânodo quanto no cátodo, separadas em duas etapas.

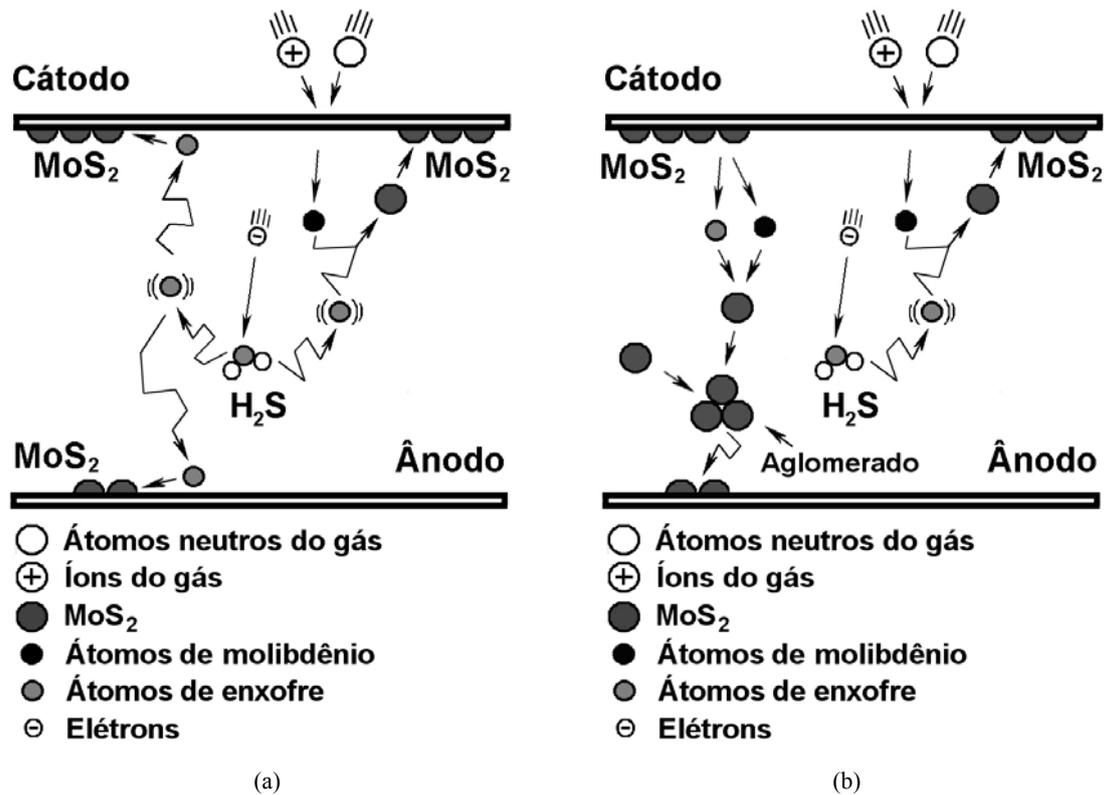


Figura 4.34 – Esquema do mecanismo proposto para a formação de MoS₂ no cátodo e no ânodo em uma descarga DC contendo H₂S (a) etapa inicial e (b) etapa final.

Supõe-se que, num primeiro estágio (Figura 4.34a), devido ao bombardeamento de elétrons, átomos de enxofre dissociados do gás-fonte (H₂S) adsorvam na superfície do cátodo (de molibdênio) levando à formação de MoS₂ na superfície do mesmo. Com base em resultados de simulação numérica realizada por Boagerts e Gijbels [62] para plasma DC em regime anormal, em pressões similares às utilizadas neste trabalho e para uma mistura Ar/H₂, acredita-se que a quantidade de átomos dissociados seja maior nas proximidades do cátodo. Além disso, é possível que ocorra simultaneamente, um processo similar ao proposto para a nitretação. Neste caso, a formação de MoS₂ seria obtida pela combinação de enxofre ativo do plasma (S, S*, S₂⁺, H₂S⁺, HS⁺ entre outras) com átomos de molibdênio pulverizados da superfície da amostra (cátodo). Diferentemente do processo de nitretação, não foi observado a formação da camada de difusão nos estudos de sulfetação do molibdênio.

Na segunda etapa (Figura 4.34b), a camada de dissulfeto de molibdênio formada no cátodo é submetida ao bombardeamento das espécies energéticas do plasma. Acredita-se que a energia dos íons e espécies neutras incidentes na superfície não superem os 100 eV, devido à perda de energia ocasionada por colisões na bainha catódica [26,28]. Assim sendo, é pouco provável que a pulverização do MoS₂ ocorra na forma de aglomerados, sendo mais aceitável que esta pulverização ocorra átomo por átomo (Mo e S atômicos). O MoS₂ pode ser formado na fase gasosa pela combinação do enxofre ativo do plasma com Mo pulverizado da camada e

do cátodo. Com base na teoria dos aglomerados carregados (*theory of charge cluster* – TCC citado por [63]) sugere-se o possível agrupamento do MoS₂ formado na fase gasosa. O aglomerado pode ser carregado pelo bombardeamento eletrônico produzido pelo plasma, por íons produzidos durante a reação, através de ionização, ou mesmo através de radiação cósmica. O aglomerado pode então crescer, tanto por agrupamento como por reações com as espécies reativas na fase gasosa. Uma vez carregado, o aglomerado não poderá crescer por agrupamento devido à repulsão coulombiana e só pode crescer então, por reações com espécies reativas na fase gasosa ou em combinação com aglomerados muito pequenos. Estes aglomerados são então depositados na superfície da amostra (ânodo) formando desta forma uma camada de MoS₂ na superfície do mesmo, com morfologia característica (Figuras 4.10b, 4.16, 4.19 e 4.29). É admitido também que a formação da camada de MoS₂ no ânodo seja obtida pela adsorção de átomos neutros de enxofre ocorra a formação de MoS₂ através deste mecanismo, entretanto, com menor intensidade.

A pulverização do cátodo é um importante no mecanismo de formação da camada de MoS₂ no ânodo (configuração ânodo-cátodo confinado). Para confirmar estes mecanismos, amostras de alumina (Al₂O₃) foram posicionadas no ânodo. Os parâmetros empregados nestes ensaios estão apresentados na tabela 4.1 (variáveis padrão). A caracterização das camadas foi realizada através da espectrometria por espalhamento Raman e raios X apresentados na Figura 4.35.

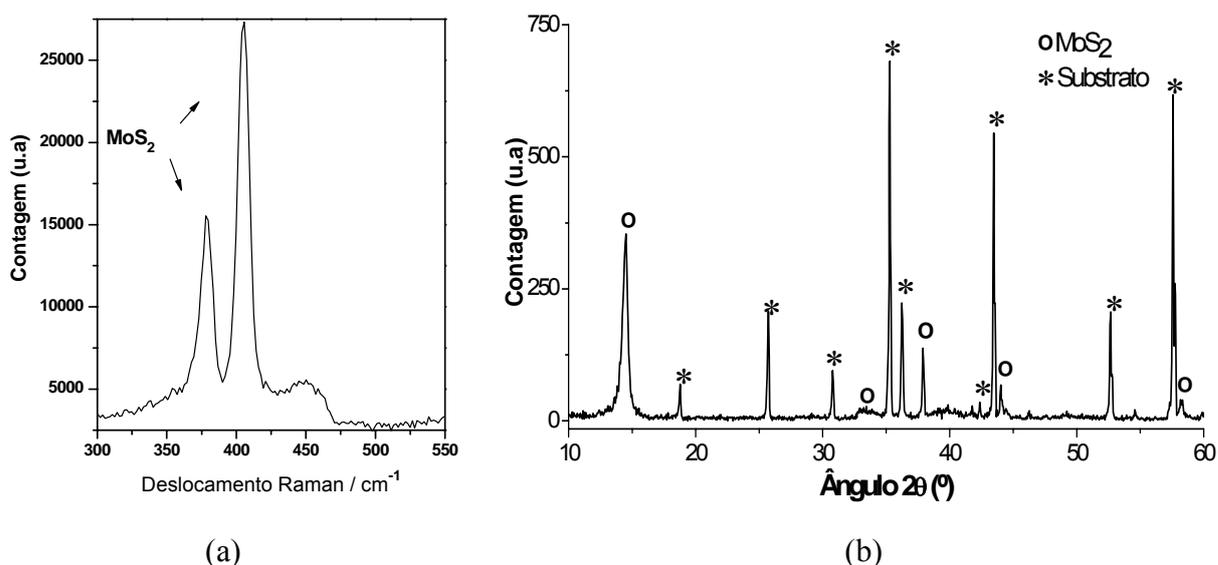


Figura 4.35 – Espectroscopia de espalhamento Raman (a) e espectro de raios X (b) de amostras Al₂O₃ sulfetadas na configuração ânodo-cátodo confinado.

Analisando os espectros Raman da Figura 4.35a observa-se o deslocamento Raman característico do MoS₂ com dois picos de referência bem evidentes. O espectro de raios X

apresentado na Figura 4.35b confirma a presença da fase de MoS₂ através dos picos $2\theta \approx 14^\circ$, 34° , 38° , 43° e 53° .

A Figura 4.36 apresenta a morfologia da camada de MoS₂ depositada em substrato de AlO₃, semelhante aquelas obtidas com amostra de molibdênio (TZM) posicionada sobre o ânodo

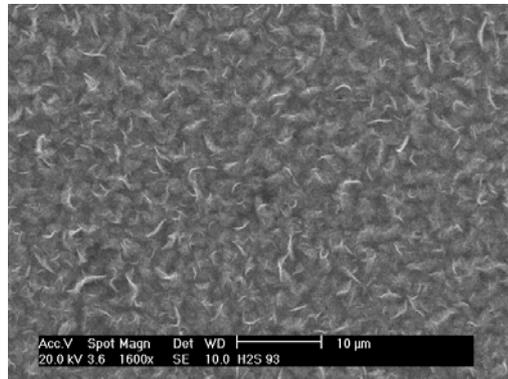


Figura 4.36 – Morfologia do filme de MoS₂ obtido sobre substrato de Al₂O₃.

A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, pode-se confirmar o processo de deposição de MoS₂ nas amostras posicionadas no ânodo através da pulverização do MoS₂ formado no cátodo.

No entanto, a formação da camada de MoS₂ na configuração ânodo-cátodo confinado por difusão gasosa de átomos de enxofre (dissociados do H₂S pela descarga elétrica), não é descartada. Para confirmar esta hipótese seria necessária a utilização de um cátodo fabricado com um material inerte à ação do enxofre, ou seja, não influenciando na formação de MoS₂ na amostra de molibdênio posicionada no ânodo.

4.6 Coeficiente de atrito e durabilidade da camada sulfetada

O coeficiente de atrito é uma propriedade dependente do sistema tribológico e não uma propriedade intrínseca dos dois materiais em contato. Portanto, como os valores de coeficiente de atrito são particulares para cada condição de teste, as comparações entre diferentes tribossistema não são confiáveis. Por essa razão os coeficientes de atrito aqui relatado serão denominados de coeficiente de atrito aparente.

Os ensaios para determinação do coeficiente de atrito das diferentes camadas foram obtidos utilizando as mesmas condições de teste. A durabilidade do filme foi medida através da evolução do coeficiente de atrito, como já mencionada na seção item 3.11.7.

A Figura 4.37 apresenta o coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração ânodo-cátodo confinado, para duas espessuras da camada.

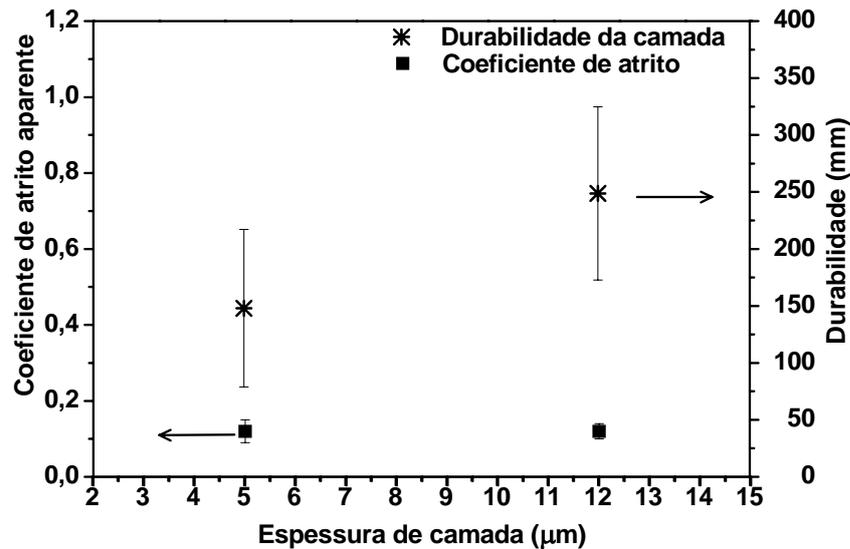


Figura 4.37 – Coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração ânodo-cátodo confinado, para duas espessuras.

Os valores de coeficiente de atrito das camadas estão dentro do esperado para materiais para lubrificação a seco, para ambas as espessuras. Entretanto, observa-se que a espessura do filme influencia na permanência do lubrificante no sistema (durabilidade). O filme com menor espessura (5 μm) possui uma durabilidade proporcionalmente menor que o de maior espessura (12 μm). De qualquer forma, a durabilidade observada para ambos os filmes é considerada pequena para as condições estudadas. Este parâmetro é fortemente influenciado pela adesão do filme ao substrato. Conclui-se desta forma que a adesão do filme ao substrato não foi adequada.

A Figura 4.38 apresenta coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração cátodo, em diferentes posições da amostra.

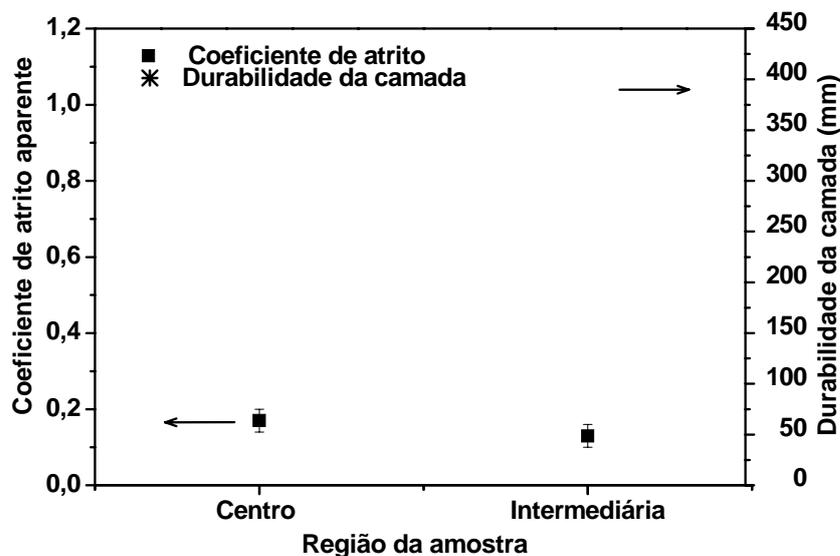


Figura 4.38 – Coeficiente de atrito e a durabilidade de filmes obtidos na configuração cátodo, em diferentes posições da amostra.

Foram avaliados os coeficientes de atritos de amostra sulfetadas no cátodo a 500 V. O coeficiente de atrito foi medido na região do centro da amostra onde foi observada uma menor densidade de MoS₂ e na região intermediária onde havia uma densidade maior de MoS₂.

Os valores de coeficiente de atrito das camadas obtidas na configuração cátodo também apresentam valores de materiais para lubrificação a seco. A durabilidade deste filme também está aquém do esperado.

Além da baixa adesão do filme ao substrato a baixa durabilidade destes filmes pode ser explicada pela rápida oxidação do mesmo. Isto porque o MoS₂ é mais eficiente para lubrificação quando sob vácuo ou em deslizamento a seco e degrada-se rapidamente em ambientes úmidos e oxidativos, aumentando rapidamente seu coeficiente de atrito ao ar úmido.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente estudo foi possível relacionar alguns pontos conclusivos sobre o processo de sulfetação por plasma utilizando descargas DC, estando resumidos nos tópicos abaixo:

- A utilização do enxofre sólido como fonte de enxofre na sulfetação não se apresentou adequada para processamento por plasma devido às dificuldades encontradas no controle da pressão sendo gerado um grande volume de arcos pelo excesso de enxofre na descarga;
- Ensaios utilizando o H_2S tornaram evidente a viabilidade do uso deste tipo de fonte de enxofre no processo de obtenção de MoS_2 por plasma a partir de amostras de molibdênio (TZM). O fluxo de entrada de gás no reator é realizado através de fluxímetros, permitindo desta forma, um maior controle do processo, atingindo uma melhor estabilidade da descarga com relação à presença de arcos;
- A partir dos resultados obtidos no cátodo, pode-se concluir que a obtenção de MoS_2 em amostras de molibdênio tratadas no cátodo é viável, entretanto a camada formada não é uniforme ao longo da amostra, devido ao efeito de borda do plasma;
- As camadas de MoS_2 obtidas na configuração ânodo-cátodo mostraram-se uniforme. Quando comparadas à homogeneidade das camadas, a configuração ânodo-cátodo confinado apresenta um maior potencial frente às camadas obtidas em cátodo plano;
- Dos parâmetros do processo e do plasma e estudados (tensão, temperatura, fluxo gasoso, concentração de H_2S e tempo de patamar) utilizando-se a configuração ânodo-cátodo confinado os parâmetros que apresentam maiores influência na taxa de deposição de MoS_2 , foram tensão e tempo de patamar. Acima de 15% de H_2S há aumentos significativos na deposição de enxofre nas partes frias do

reator. A quantidade de enxofre depositada segue um comportamento linear com o tempo de tratamento. Assim sendo, trata-se de um processo de deposição;

- Observou-se que o mecanismo predominante na sulfetação na configuração ânodo-cátodo confinado se dá pela pulverização do MoS₂ formado no cátodo;
- Os valores de coeficiente de atrito das camadas obtidas apresentaram valores de materiais para lubrificação a seco. Porém a durabilidade deste filme apresentou-se abaixo do esperado, sendo atribuída a pouca adesão do filme ao substrato e a rápida oxidação do mesmo devido às condições de teste.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste estudo alguns assuntos não foram esclarecidos devido ao falta de tempo, volume de trabalho e por extrapolar os objetivos pretendidos. Estão relacionados abaixo algumas sugestão que podem contribuir para trabalhos futuros.

- Os mecanismos de sulfetação precisam ser mais bem investigados e esclarecidos, por tanto nos próximos estudos pode-se realizar um estudo mais aprofundado dos mecanismos de sulfetação em ambas as configurações;
- Realizar estudos tribológicos das camadas de MoS₂ obtidas via plasma DC utilizando atmosferas inertes e em vácuo;
- Estudar a adição de intercamadas para aumentar à adesão do filme ao substrato
- Estudar a influência de outros substratos na adesão da camada e no coeficiente de atrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RENEVIER, N.M.; Lobiondo, N.; Fox, V. C.; Teer, D. G.; Hampshire, J.; Performance of MoS₂/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, p.84-91, 2000.
- [2] MODERD TRIBOLOGY HANDBOOK: Materials, Coatings and Industrial Applications, **The Mechanics and Materials Science Series**, Ohio, v.2, p.787-818.
- [3] LANSDOWN, A.R. **Molybdenum Disulphide Lubrication**, Swansea. UK: tribology Series, 35. Editor: D. Dowson. Elsevier, 1999. 380p.
- [4] SANTOS, L.V. **Estudos de Sintetização e Caracterização de Filme de Bissulfeto de Molibdênio (MoS₂) para aplicações espaciais**, 2000. 113 f. Dissertação (Mestrado em Física de Plasma) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
- [5] GALIOTTO, A. **Estudo da sinterabilidade de materiais ferrosos contendo elevados teores de sulfetos como aditivos**, 2005. 65. f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.
- [6] WANG, H.; XU, B.; LIU, J.; ZHUANG, D. Characterization and anti-friction on the solid lubrication MoS₂ film prepared by chemical reaction technique, **Materials Chemistry And Physics**. n. 91, p.494-499, 2005.
- [7] MIYISHI, Kazuhisa. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications**. New York: Marcel Dekker. Inc.,2001. 399 p.
- [8] GOLANT, V.E.; ZHILINSKY, A.P.; SAKHAROV, I.E. **Fundamentals of Plasma Physics**, New York: Jhon Willey & Sons, 1977. 405 p.
- [9] CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**, New York: J. Wiley & Sons, 1980. 406 p.
- [10] RICKERBY, D.S.; MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering**, London: Blackie & Son, 1991. 368p.
- [11] JONES, C.K.; MARTINS, S. W.; STRUGES, D. J.; HUDIS, M. **Ion Nitriding, Heat Treatment** '73, London, The Metal Society p. 71-79, 1975.
- [12] EDENHOFER, E. Physical and Metallurgical Aspects of ionitriding: Part 1, **Heat Treatment of Metals**, p. 23-28, 1974.

- [13] MALISKA, A.M, **Influência de elementos de liga e do oxigênio no processo de nitretação por plasma em aços sinterizados**, 1995. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [14] PAVANATI, H.C. **Sinterização de Ferro Puro com Enriquecimento simultâneo de cromo em descarga elétrica em regime anormal**, 2005. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [15] CARDOSO, R.P. Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na Configuração Ânodo-Cátodo Confinado, 2003. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [16] KUBACHEWSKI, O.; EVANS, E.L.L.; ALCOCK, C. B. **Metallurgical Thermochemistry**, Pergamon Press, Oxford. Ed. 4 -1967
- [17] WANG, H.; ZHUANG D.; WANG, K.; LIU, J. Comparison of the tribological properties of an ion sulfurized coating and a plasma sprayed FeS coating, **Materials Science and Engineering A**, V.357, p.321-327, 2003.
- [18] ZHANG, N.; ZHUANG, D.; LIU, J.; FANG, X.; GUAN, M. Effect of the substrate state on the microstructure and tribological properties of sulphide layer on 1045 steel, **Applied Surface Science**. v. 161, p.170-177, 2000.
- [19] ZHANG, N.; ZHUANG, D.; LIU, J.; LI, B. TAO, K.; FANG X.; GUAN, M. Microstructure of iron sulfide layer as solid lubrication coating produced by low-temperature ion sulfurization, **Surface and Coatings Technology**. v. 132, p.1-5, 2000.
- [20] WANG, H.; XU, B.; LIU, J.; ZHUANG, D. Tribological properties and mechanisms of sulfide layer prepared by glow discharge, **Vacuum** v. 75, p.353-359, 2004.
- [21] WANG, H.; XU, B.; LIU, J.; ZHUANG, D. Investigation on friction and wear behaviors of FeS films on L6 steel surface, **Applied Surface Science**. v. 252, p.1084-1091, 2005.
- [22] ZHUANG, D.; LIU, Y.; LIU, J.; FANG X.; GUAN, M.; CUI, Y.; Microstructure and tribological properties of sulphide coating produced by ion sulphuration, **Wear**, Ok, v. 229, p.799-805, 1999.
- [23] SIGMUND, P., Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, **Physical Review**, v. 184, n. 2, p. 383-416, 1969.
- [24] MASON, R.S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: theory and experiment, UK, **J. phys. D: Appl. Phys.** v. 27, p.2363-2371, 1994.
- [25] CARLSTON, C.E.; MAGNUSON, G.D.; COMEAUX, A.; MAHADEVAN, P. Effect of Elevated Temperatures on Sputtering Yields, **Physical Review**, v; 138, n. 3a, p. 759-763, 1965.

- [26] MASON, R.S., ALLOTT, R.M. The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals, UK, **J. phys. D: Appl. Phys.** v. 27, p.2372-2378, 1994.
- [27] VON ENGEL, A. **Ionized Gases**: AIP Press, Woodbury, NY, 1994, 228 p.
- [28] DAVIS, W.D., VANDERSLICE, T.A. Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge, **Physical Review**, v. 131, n. 1, p. 219-228, 1963.
- [29] BUDTZ-JORGENSEN, C.V., BOTTIGER, J., KRINGHOJ, P. Energy Spectra of Particles Bombardment the Cathode in Glow Discharges, **Vacuum**, v. 56, p. 9- 13, 2000.
- [30] VAN STRAATEN, M., BOGAERTS, A., GIJBELS, R., Experimental Determination of the Energy Distribution of Ions Bombarding the Cathode Surface in a Glow Discharge, **Spectrochimica Acta B**, v. 50, n. 4-7, p. 583-605, 1995.
- [31] KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E.L.L.; ALCOCK, C.B. **Metallurgical Thermochemistry**, Pergamon Press, Oxford. Ed.4 -1967.
- [32] RENEVIER, N.M.; HAMPHIRE, J.; FOX, V.C.; WITTS, J. ALLEN T.; TEER, D.G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂ - based coatings, **Surface and Coatings Technology**. V 142-144 p.67-77, 2001.
- [33] RENEVIER, N.M.; FOX, V.C.; TEER, D.G.; HAMPHIRE, J. Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂ metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. **Surface and Coatings Technology**. v. 127, p.24-37, 2000.
- [34] BELLIDO-GNZÁLEZ, V.; JONES A.H.S.; HAMPSHIRE J.; ALLEN, T.J.; WITTS,J.; TEER, D.G.; MA, K.J.; UPTON, D. Tribological behaviour of high performance MoS₂, coatings produced by magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p.687-693, 1997.
- [35] RAHMAN, M.; HAIDER, J.; DOWLING, D.P.; DUGGAN, P.; M.S.J. HASHMI. Deposition of magnetron sputtered TiN+MoS_x coating with Ti-TiN graded interlayer. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p.1071-1075, 2005.
- [36] SIMMONDS, M.C.; SAVAN, A.; VAN SWYGENHOVEN H.; PFLÜGER, E. Characterisation of magnetron sputter deposited MoS_x/metal multilayers. **Thin Solid Films**, v. 354, p.59-65, 1999.
- [37] ZHUANG, D.; LIU, Y.; LIU, J.; FANG, X.; GUANG, M.; CUI, Y. Microstructure and tribological properties of sulphide coating produced by ion sulphuration. **Wear**, v. 229-225, p.799-805, 1999.
- [38] WANG, H.; XU, B.; LIU, J.; ZHUANG, D. Tribological properties and mechanisms of sulfide layer prepared by glow discharge. **Vacuum**, v. 75, p.353-359, 2004.
- [39] PETERSEN, J.H.; REITZ, H.; BENZON, M.E.; BØTTIGER, J.; CHEVALLIER, J.; MIKKELSEN, N. J.; MORGEN, P. Tribological properties of sulfur-implanted steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p.169-175, 2004.

- [40] WANG, H.; ZHUANG, D.; KUN-LIN W.; LIU, J.; FANG, X.; GUANG, M. Comparison of the tribological properties of an ion sulfurized coating and a plasma sprayed FeS coating. **Materials Science and Engineering A**, S, v. 357, n. , p.321-175327, 2003.
- [41] ZHANG, N.; ZHUANG, D.; LIU, J.; FANG, X.; GUANG, M. Effect of the substrate state on the microstructure and tribological properties of sulphide layer on 1045 steel. **Applied Surface Science**, v. 161, p.170-177, 2000.
- [42] ZHANG, N.; ZHUANG, D.; LIU, J.; LI, B.; TAO, K.; FANG, X. GUAN, M. Microstructure of iron sulfide layer as solid lubrication coating produced by low-temperature ion sulfurization. **Surface and Coatings Technology**, v. 132, p.1-5, 2000.
- [43] JAYARAM, G.; DORAISWAMY, N.; MARKS, L. D.; HILTON, M. R. Ultrahigh vacuum high resolution transmission electron microscopy of sputter-deposited MoS₂ thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 68-69, p.439-445, 1994.
- [44] TEER, D.G., Technical note: A magnetron sputter ion-plating system. **Surface And Coatings Technology**, v. 68-69, p.565-572, 1989.
- [45] TEER, D.G.; The tribological properties of MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p.572-577, 1997.
- [46] SU, Y.L.; KAO, W.H. Tribological behaviour and wear mechanism of MoS₂-Cr coatings sliding against various counterbody. **Tribology International**, v. 36, p.11-23, 2003.
- [47] KAO, W.H. Tribological properties and high speed drilling application of MoS₂-Cr coatings. **Wear**, v. 258, p.812-825, 2005.
- [48] KIM, S.K.; CHA, B.C.; Deposition of CrN-MoS₂ thin films by D.C. magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p.174-178, 2004.
- [49] WEISE, G.; MATTERN, N.; HERMANN, H.; TERESIAK, A.; BÄCHER, I.; BRÜCKNER, W.; BAUER, H. -D.; VINZELBERG, H.; REISS, G.; KREISSIG, U.; MÄDER, M.; MARKSCHLÄGER, P. Preparation, structure and properties of MoS_x films. **Thin Solid Films**, v. 298, p.98-106, 2004.
- [50] WANG, H.; XU, B.; LIU, J.; ZHUANG D. Microstructures and tribological properties on the composite MoS₂ films prepared by a novel two-step method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p.494-499, 2004.
- [51] SANTOS, A.S. **Introdução de nitrogênio em ligas sinterizadas de Fé-Cr, submetidas a uma descarga luminescente anormal**, 2003. 96 f. Tese (Doutorado em Engenharia) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [52] MALIK, S. M. MULLER D.E.; SRIDHARAN, K.; FETHERSTON, R. P.; TRAN, N. Distribution of incident ions and retained dose analysis for a wedge-shaped target in

- plasma source ion implantation. **Journal of Applied Physics**, A, p. 1015-1017. 01 fev. 1995.
- [53] WEISE, G.; MATTERN, N.; HERMANN, H.; TERESIAK, A.; BÄCHER, I.; BRÜCKNER, W.; BAUER, H. -D.; VINZELBERG, H.; REISS, G.; KREISSIG, U.; MÄDER, M.; MARKSCHLÄGER, P. Preparation, structure and properties of MoS_x films. **Thin Solid Films**, v. 298, n. , p.98-106, 1997.
- [54] LAUWERENS, W.; WANG, J.; NAVRATIL, J.; WIEËRS, E.; D'HAEN, J.; STALS, L.M.; CELIS, J.P.; BRUYNSERAEDE, Y. Humidity resistant MoS_x films prepared by pulsed magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p.216-221, 2000.
- [55] QUANDT, M. **Formação de Amônia Durante o Processo de Nitretação por Plasma**. 2002. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [56] MALISKA, A.M.; PAVANATI, H.C.; KLEIN A.N.; MUZART, J.L.R. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron, **Materials Science and Engineering A**, v. 352, p. 273-278, 2003.
- [57] LIEBERMAN, M.A.; LICHETENBERG, A.J. **Principles of plasma discharge and materials processing**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2005.
- [58] MOSER J. LÉVY F.; Composition and growth mode of MoS_x sputtered films, **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 12, p. 494-500, 1994.
- [59] ROTH J.R.; **Industrial Plasma Engineering: Applications to nonthermal plasma processing**, v 2, Londres: IOP, 2001. 645p.
- [60] RENEVIER, N.M.; HAMPHIRE, J.; FOX, V. C.; WITTS, J.; ALLEN T.; TEER, D. G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂ -based coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 142, p.67-77, 2001.
- [61] BUDTZ-JORGENSEN, C.V.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. The Critical Role of Hydrogen for Physical Sputtering with Ar-H₂ Glow Discharges, **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 938-943, 1999.
- [62] BOGAERTS, A; GIJBETLS, R. Hybrid Monte Carlo – fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1071-1099, 2002.
- [63] BARNES, M.C.; GERSON, A.R.; KUMAR, S.; HWANG, N. The mechanism of TiO₂ deposition by direct current magnetron reactive sputtering. **Thin Solid Films**, 446, p.29-36, 2004.