



Fabián de Jesús Orozco Martínez

**Síntese e caracterização de Filmes de Ligas
CuNi via redução com H₂ e Tratamento
Térmico subsequente**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio..

Orientador: Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro
Agosto de 2017



Fabián de Jesús Orozco Martínez

**Síntese e caracterização de Filmes de Ligas
CuNi via redução com H₂ e Tratamento
Térmico subsequente**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de
Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

Prof. José Brant Campos

Departamento de Engenharia Mecânica - UERJ.

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de agosto de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Fabián de Jesús Orozco Martínez

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidad Tecnológica de Bolívar (Cartagena – Colômbia)

Ficha Catalográfica

Orozco Martínez, Fabián de Jesús

Síntese e caracterização de Filmes de Ligas CuNi via redução com H₂ e Tratamento Térmico subsequente / Fabián de Jesús Orozco Martínez ; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira. – 2017.

86 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Redução com hidrogênio. 4. Liga CuNi. 5. Síntese química. 6. Caracterização e aplicabilidade. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD:620.11

Para meus pais, Edilsa e Manuel,
Adriana, José e Eylin pelo apoio e confiança.
O motor de minha vida, Jonathan Jose "Tathan"

Agradecimentos

Agradeço especialmente a meu professor, orientador e amigo Rogério Navarro Correia de Siqueira. Primeiramente por ter aceitado me orientar no desenvolvimento da presente pesquisa, pelo apoio não apenas acadêmico, mas também psicológico naquelas situações onde a pesquisa tornava-se difícil, por me fornecer os conhecimentos essenciais que marcarão minha vida acadêmica e profissional. Muito obrigado.

À instituição CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus amigos do departamento de Química, à Fátima Almeida e WSPR pelo apoio incondicional, paciência e disposição de ajudar em todo momento.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam e apoiaram. Principalmente: Ana Dourado, Mary Arévalo, Rafael Celin e Lorenn de la Hoz.

A todos eles, Muito Obrigado.

Resumo

Martínez, Fabián de Jesús Orozco; de Siqueira, Rogério Navarro Correia. **Síntese e caracterização de Filmes de Ligas CuNi via redução com H₂ e Tratamento Térmico subsequente.** Rio de Janeiro, 2017, 86p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As ligas metálicas têm sido amplamente estudadas, visando atender aplicações onde propriedades físicas e químicas diferenciadas se fazem necessárias. Nesse sentido, merecem destaque as ligas voltadas ao recobrimento de substratos metálicos, tendo-se como objetivo a proteção do substrato em ambientes corrosivos. Sendo assim, a presente pesquisa propõe abordar um método de síntese de ligas de Cu-Ni em substratos de cobre através da decomposição térmica do nitrato de níquel, e subsequentemente a redução do óxido NiO formado, mediante redução com H₂ a 350°C e tratamento térmico na mesma atmosfera a 800°C, com tempos variados (3, 4 e 5h), para estimular a difusão do níquel produzido no interior da matriz de Cu. Os filmes serão caracterizados via microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto em sessões transversais, quanto panorâmico, além da difração de raios-x (DRX) com incidência rasante, visando-se identificar a liga Cu-Ni produzida. Os resultados sugerem que o processo proposto foi bem-sucedido, permitindo um amplo recobrimento do substrato e a subsequente difusão do Ni produzido, o que permitiu a identificação, em todas as amostras, da liga de interesse. As amostras selecionadas serão futuramente utilizadas para ensaios de microdureza, bem como de eletro-corrosão, sendo o comportamento medido comparando-se com o substrato puro. Espera-se que a presença do recobrimento eleve a resistência à abrasão, bem como dificultar a corrosão do cobre presente.

Palavras – chave

Redução com hidrogênio; Liga Cu-Ni; Síntese Química; Caracterização e aplicabilidade.

Abstract

Martinez, Fabian de Jesus Orozco; Siqueira, Rogério Navarro Correia (Advisor). **Synthesis and characterization of CuNi alloy films through H₂ reduction and subsequent thermal treatment.** Rio de Janeiro, 2017, 86p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Metal alloys has been extensively studied to light upon applications where differentiated physical and chemical properties are required. In this context, its value highlighting the alloys for the coating of metallic substrates with the objective of protecting the substrate in corrosive environments. The present work proposes to approach a method of synthesis of Cu-Ni alloys in copper substrates through the thermal decomposition of nickel nitrate and subsequently to discount the NiO oxide formed by reduction with H₂ at 350oC and heat treatment in the same atmosphere at 800oC with (3, 4 and 5h) to stimulate the diffusion of the nickel produced inside the Cu matrix. The films were then characterized by scanning electron microscopy (SEM) in both cross-sectional and panoramic sessions, in addition to X-ray diffraction (XRD) with low incidence, aiming to identify Cu-Ni alloy produced. The results suggest that the proposed process was successful, allowing a wide coating of the substrate and subsequent diffusion of Ni produced, which allowed the identification in all samples of the alloy of interest. Selected samples will be used in the future for microhardness tests, as well as for electro-corrosion, and the measured behavior is compared to that observed for pure substrate. The presence of the coating is expected to raise the abrasion resistance as well as to hinder the corrosion of the copper present.

Keywords

Reduction with hydrogen; Cu-Ni League; Chemical synthesis; Characterization and applicability.

Sumário

1 Introdução	16
1.1. O Problema da corrosão.	16
1.2. Método de solução para a corrosão.	16
1.3. Método de proteção utilizado na pesquisa	17
1.4. Aplicações tecnológicas	17
1.5. Objetivo geral	19
1.5.1. Objetivos específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	20
2.1. Cobre (Cu), Níquel (Ni) e sua Liga	20
2.2. Resistência à corrosão das ligas Cu-Ni	22
2.3. Classificação dos processos de revestimento	23
2.4. Visão geral sobre métodos de deposição ²²	24
2.5. Métodos utilizados para deposição de Níquel sobre Cobre	24
2.5.1. PVD (Physical Vapor Deposition)	25
2.5.1.1. PVD - Evaporação térmica	26
2.5.1.2. PVD - Sputtering	27
2.5.1.3. Condições e características dos processos de PDV - Sputtering	29
2.5.1.4. Reagentes PVD - Sputtering	29
2.5.1.5. Seleção das condições e parâmetros de PVD - Sputtering	30
2.5.1.6. Parâmetros utilizados para deposição por PVD - Sputtering	31
2.5.1.7. Efeito da pressão e temperatura de um processo de PVD – Sputtering	32
2.5.2. CVD (Chemical Vapor Deposition)	33
2.5.2.1. Parâmetros de processo de CVD	34
2.5.2.2. Monitoramento, medição e parâmetros dos processos de processo CVD	36
2.5.2.3. Reações de CVD	37

2.5.2.4. Mecanismo de CVD de filmes de Ni em um substrato de cobre.	39
2.5.3. Eletrodeposição e deposição eletrolítica	41
2.5.3.1. O Processo galvanoplástico (Electro-Plating/ Eletrodeposição de filmes finos de níquel)	42
2.5.3.2. Soluções químicas de Electro-Plating de níquel	43
2.5.3.3. Espessura média do revestimento	45
2.5.4. CLD (Chemical Liquid Deposition)	46
2.6. Métodos industriais para empregar Níquel sobre Cobre	46
2.7. Novas tecnologias de deposição	47
2.8. Aplicações atuais de revestimento e deposição	47
2.9. Vantagem e características únicas de materiais produzido por deposição de Níquel.	48
2.10. Importância do Níquel e critério de seleção de revestimento e deposição por Níquel	49
 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	 52
3.1. Processo de síntese química	52
3.1.1. Etapa No.1: Preparação de substrato e desidratação de nitrato	53
3.1.2. Etapa No. 2: Calcinação	54
3.1.3. Etapa No.3: Redução com hidrogênio	54
3.1.4. Etapa No.4: Tratamento térmico	55
3.2. Caracterização via MO, MEV/EDS e DRX.	57
3.2.1. Microscópio ótico (MO)	57
3.2.2. Difração de raios X com incidência rasante (DRX)	58
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	58
3.3. ThermoCalc: Simulação com base de dados SSOL e SSUB3	58
3.3.1. Bases de dados ThermoCalc	59
 4 Resultados e Discussões	 60
4.1. Preparação de substrato e desidratação de nitrato	60
4.1.1. Avaliação termodinâmica	60
4.1.1.1. Decomposição do nitrato de níquel	60
4.1.1.2. Redução: Formação de ligas Cu-Ni	61

4.1.1.3. Oxidação: Comportamento em atmosfera oxidante	62
4.1.2. Desidratação e decomposição térmica do nitrato de níquel	64
4.2. MEV e MO - Panorâmico do recobrimento de NiO	65
4.3. DRX de incidência rasante dos filmes de NiO produzidos	66
4.4. Difração de raios-X (DRX) após redução e tratamento térmico	67
4.5. MEV- EDS Panorâmico após redução e tratamento térmico	71
4.5.1. MEV/EDS – 3horas	71
4.5.2. MEV/EDS – 4horas	72
4.5.3. MEV/EDS – 5 horas	73
4.6. MEV. Transversal após redução e tratamento térmico	74
4.6.1. MEV - 3 Horas	74
4.6.2. MEV - 4 Horas	75
4.6.3. MEV - 5 Horas	77
5 Conclusões	79
6 Trabalhos futuros	81
7 Referências bibliográficas	82

Lista de figuras

Figura 1.1 - Processo de síntese de Nitrato de Níquel sobre substrato de Cobre com redução com H_2 .	17
Figura 1.2 - Aplicação de CLD em uma camada externa.	18
Figura 1.3 - Aplicação de CLD em uma camada interna.	18
Figura 2.1 - Representação da pressão de vapor de equilíbrio para alguns materiais. ²⁷	27
Figura 2.2 - Sistema de deposição por pulverização catódica (Sputtering). ²⁹	28
Figura 2.3 - Rendimento de Sputtering em Ar^+ de diversos materiais para baixas energias ³⁰ .	28
Figura 2.4 - Rendimento de Sputtering de gases nobres sobre cobre em função de sua energia esta determinada. ³²	30
Figura 2.5 - Gráfico das taxas de deposição para a) Ni e b)Cu – Filme de Sputtered. ³³	32
Figura 2.6 - XRD textura de CuNi bicamada e filmes de liga. ³³	33
Figura 2.7 - Sistema de deposição por CVD. ³⁶	34
Figura 2.8 - Etapas do Processo CVD: a) Transporte e absorção de reagentes, b) reação na superfície para produzir o filme (círculos),c)distorção de produtos voláteis. ³⁸	36
Figura 2.9 - Imagens de MEV superficial de filmes de Ni depositados em substratos de Cu; em a) 250 b) 290 c) 300. Espessura (o erro é de 50%) a) 50 nm. b) 100nm e c) 140 nm. ³⁷	40
Figura 2.10 - Esquema de uma célula eletrolítica. ³⁹	41
Figura 2.11 - Esquema de um circuito por Electroplating. ²	42
Figura 2.12 - PVD (direita) tem Cobertura Conformal Limitada Comparada à CVD (esquerda); Consequentemente, são formados filmes mais uniformes e a cobertura conformal é mais provável com CVD. ³⁸	50
Figura 3.1 - Esquema da metodologia experimental do processo de síntese química.	52

Figura 3.2 - Microscópio ótico utilizado para a análise do substrato, cedido pelo Laboratório de caracterização - Casa XXI/PUC-Rio.	53
Figura 3.3 - Reator tubular.	54
Figura 3.4 - Prensa metalográfica para embutimento à quente - LMTT/DEQM.	55
Figura 3.5 – Cortadeira elétrica de precisão - LMTT/DEQM.	55
Figura 3.6 - Equipamento de polimento - LMTT/DEQM.	56
Figura 3.7 - Orientação para o lixamento (A-A direção do lixamento na primeira lixa; B-B direção na lixa subsequente). ^{49, 50}	56
Figura 4.1 - Diagrama de especiação do nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)	61
Figura 4.2 - Avaliação Termodinâmica/Redução: Diagrama de especiação do nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), onde ao estar exposto em uma atmosfera de H_2 , o a) NiO foi transformado completamente b) Ni e c) H_2O gás apresenta um aumento até atingir-se na presença de H_2 .	61
Figura 4.3 - Macro de avaliação termodinâmica – Redução / Formação de ligas CuNi .	62
Figura 4.4 - Macro de avaliação termodinâmica da corrosão por H_2O (Cu puro)	62
Figura 4.5 - Avaliação Termodinâmica da corrosão por H_2O (Cu puro): Diagrama de especiação do óxido de Cu , em uma atmosfera oxidante de H_2O , o a) CuO não é formado, visto que foi formado primeiro b) Cu_2O .	63
Figura 4.6 - Avaliação Termodinâmica da corrosão por H_2O (Cu-Ni): Diagrama de especiação do Cu-Ni . Na figura 4.6b, existe uma formação de Cu_2O por causa da ausência do Ni (figura 4.2a). Primeiro forma-se o NiO 4.6c) e depois o Cu_2O 4.6d.	63
Figura 4.7 - Perda de massa de água do sistema substrato + nitrato como função do tempo e temperatura.	64
Figura 4.8 - Deposição de NiO em substrato de Cu referenciado no panorâmica superficial via MEV a) e Panorâmico superficial via MO b).	65
Figura 4.9 - Mapa MEV-EDS e Deposição de NiO em substrato de Cu .	66
Figura 4.10 - Difratoograma característico do filme de NiO produzido.	67

Figura 4.11 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 3h – ajuste geral (a), contribuição do Ni (b), CuNi(c) e Cu(d).	68
Figura 4.12 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 4h – ajuste geral (a), contribuição do Ni (b), CuNi(c) e Cu(d).	69
Figura 4.13 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 5h – ajuste geral (a), contribuição do Cu(b), CuNi(c).	70
Figura 4.14 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 3 horas - aumentos de a) 100x e b) 1000x.	71
Figura 4.15 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 3 horas.	72
Figura 4.16 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 4 horas aumentos de a)100x e b)1000x.	72
Figura 4.17 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 4 horas.	73
Figura 4.18 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 4 horas - aumentos de a)100x e b) 10000x.	73
Figura 4.19 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 5 horas.	74
Figura 4.20 - MEV/EDS pontual.	75
Figura 4.21 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 3h.	75
Figura 4.22 - MEV/EDS pontual.	76
Figura 4.23 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 4h.	76
Figura 4.24 – MEV/EDS pontual	77
Figura 4.25 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 5h.	77

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Comparação entre modelos de zona de crescimento: a) modelo Movchan Demchishin; b) modelo de Thornton; c) modelo Messier; T - temperatura do substrato; T _m - temperatura de fusão do material evaporado ou pulverizado. ²⁴	26
Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais do filme de Ni em substrato de Cu por método Sputtering. ³³	31
Tabela 2.3 - Exemplo de diferentes tipos de reações de CVD. ³²	38
Tabela 2.4 - Potencial de redução para alguns materiais. ³⁹	42
Tabela 2.5 - Componentes das principais soluções eletrolíticas de níquel. ²	44
Tabela 2.6 - Tempo em minutos para depositar a espessura média indicada de níquel em várias densidades de corrente. ²	45
Tabela 3.1 - Tempo e temperatura para favorecer a perda de massa de água do nitrato anidro.	53
Tabela 4.1 - Balanço de massa para desidratação e Calcinação do Ni(NO ₃) ₂ .	65

“ Posso suportar todas as coisas com a ajuda
de Cristo, que é a fonte da minha força ”

(Filipenses 4:13)

1

Introdução

1.1. O Problema da corrosão.

Na atualidade, o tema da corrosão é considerado como um dos principais problemas no nível industrial, já que seus gastos milionários têm causado impactos negativos, não apenas na economia de nossa sociedade, mas também em matéria ambiental e de segurança, ditos gastos podem ser avaliados através dos custos diretos e indiretos.

Para um melhor entendimento, os custos diretos são aqueles atribuídos diretamente aos produtos fabricados onde existe uma proporção determinada e quantificada para sua fabricação. Nesse sentido, os custos diretos podem ser

relacionados à seleção de matérias mais resistentes, utilização de revestimentos, perdas de produtividade, controle da manutenção e condições ambientais. Por outro lado, os custos indiretos têm como critérios estimativos, calculados ou rateios, relacionado com a qualidade da água e do ar, preservação de infraestruturas, a segurança das pessoas, danos ambientais e sustentabilidade dos recursos naturais.

Por causa do avanço tecnológico alcançado mundialmente, os custos da corrosão têm sido elevados de forma evidente, tornando-se um fator de grande importância que deve ser considerado, sobretudo na fase de projeto de grandes instalações industriais, a fim de evitar futuros processos corrosivos. O Brasil é um dos países pioneiros do estudo dos problemas econômicos da corrosão, sendo que no ano 2005 o valor dos custos alcançados foi de 22,12 bilhões de dólares.¹

1.2. Método de solução para a corrosão.

Nos últimos anos, os filmes metálicos têm sido objeto de estudo para a proteção de materiais altamente corrosivos², além disso é uma técnica utilizada para melhorar a vida útil dos equipamentos. Dentre os filmes metálicos, as ligas

metálicas são utilizadas para a produção de novos materiais que demandam melhores propriedades mecânicas, químicas e físicas específicas.³ Os revestimentos fornecem uma contribuição significativa para a sociedade atual, em particular as ligas constituídas pelos metais do grupo do Fe (Ni, Fe e Co), já que eles apresentam uma ampla variedade de aplicações, devido à sua resistência à corrosão⁴ e ao baixo coeficiente de expansão térmica.⁵

1.3.

Método de proteção utilizado na pesquisa

O método desenvolvido nesta pesquisa é constituído por um sistema Cu-Ni em substratos de cobre por meio da decomposição térmica do nitrato de níquel. Subsequente, será feito o processo de redução com H_2 e tratamento térmico para viabilizar a entrada por difusão do níquel formado no interior do substrato (figura 1.1.)

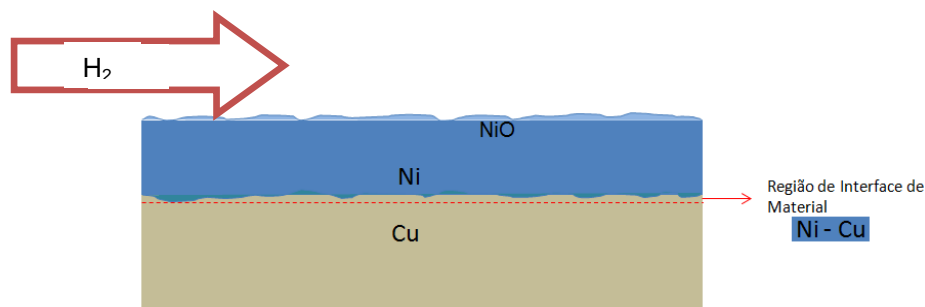


Figura 1.1 - Processo de síntese de Nitrato de Níquel sobre substrato de Cobre com redução com H_2 .

O filme formado será caracterizado via microscopia eletrônica de varredura (doravante MEV – EDS/na superfície), por difração de raios-x com incidência rasante (doravante DRX/na superfície), e finalmente, mediante corte transversal das amostras obtidas para testar via MEV-EDS em diferentes pontos da interfase e substrato.

1.4.

Aplicações tecnológicas

Diversas aplicações são usadas para as ligas Cu-Ni, entre as quais encontra-se a fabricação de tubos ou de peças que estarão expostas em ambientes corrosivos, conferindo maior vida útil.

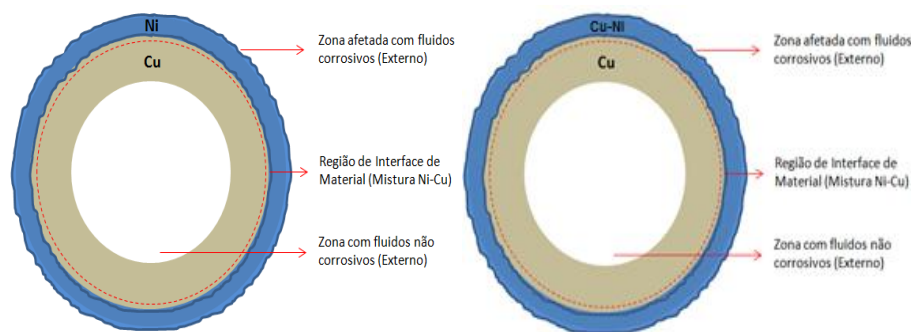


Figura 1.2 – Aplicação de CLD em uma camada externa.

A camada ou filme nas tubulações pode ser interna ou externa, segundo o ambiente no qual ela esteja exposta, conforme à Figura 1.2 e 1.3.

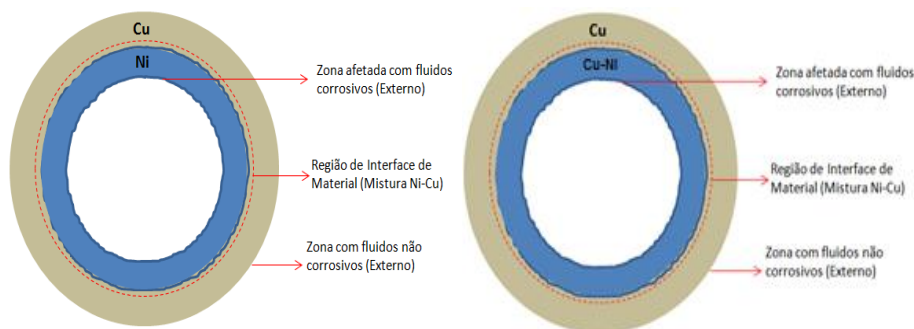


Figura 1.3 - Aplicação de CLD em uma camada interna.

Consequentemente, em termos microestruturais, a evolução da microestrutura das ligas fabricadas com esta técnica é determinada pela composição, os processos de solidificação e tratamentos termomecânicos. Desse modo, estas variáveis determinam o processamento das ligas, devido à relação entre a estrutura e as propriedades, incluindo caracterizações metalográficas que podem especificar os tipos de materiais, controle de qualidade, monitoramento de processos e análise de falhas.

Existem determinados equipamentos que possuem ou exibem exposição aos ambientes corrosivos (trocadores de calor, bombas, válvulas etc.), por tanto, as ligas propostas possuem uma série de aplicações que objetivam melhorar e alargar a vida útil dos materiais dos equipamentos industriais, especialmente na indústria marinha, química, petroquímica, alimentos etc.

1.5.

Objetivo geral

Depositar e caracterizar filmes de ligas do sistema Cu-Ni em substratos de Cobre, via redução com Hidrogênio e tratamento térmico em temperaturas elevadas para avaliar suas propriedades com respeito à confecção de tubulações de trocadores de calor, válvulas e peças presentes em ambientes marinhos.

1.5.1.

Objetivos específicos

- Determinar as condições de deposição, ajustando-se à rugosidade do substrato e o tratamento térmico responsável pela deposição do nitrato de níquel anidro.
- Determinar as condições na decomposição térmica para a produção de NiO.
- Reduzir com Hidrogênio os filmes de NiO produzidos, fixando-se a temperatura em 350°C em um tempo de 1 hora, e posteriormente, aumentar a temperatura até 800°C, variando-se em 3 diferentes tempos (3, 4 e 5 horas) no tratamento térmico.
- Controlar a profundidade de penetração do níquel.
- Caracterizar a superfície e a seção transversal das amostras via microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e difração de raios-x com incidência rasante.
- Avaliar o perfil de penetração do níquel por meio do MEV-EDS para analisar ponto a ponto a interfaces das amostras. Neste teste se usará a seção transversal das amostras.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Cobre (Cu), Níquel (Ni) e sua Liga

O Cobre é um dos materiais mais utilizados para a fabricação de tubos, visto que possui uma elevada condutibilidade elétrica/térmica, alta resistência à corrosão e facilidade de fabricação. O cobre fosforado (doravante Cu-DHP) com uma pureza de cobre e prata $\geq 99.90\%$, é usado, frequentemente, como matéria-prima⁶ para diferentes trabalhos a nível industrial (indústria metalúrgica, metal-mecânica e fundição).

Embora o cobre possua uma alta resistência à corrosão, quando ele é exposto a altas concentrações de ácido nítrico apresenta algumas desvantagens, além disso, é um material com custo elevado⁷. Os principais tipos de corrosão que ocorrem no cobre são sob a forma de: Corrosão Galvânica, Pitting (Corrosão por Pites), Corrosão-Erosão, Corrosão com Cavitação, Corrosão sob Tensão e Corrosão Uniforme.⁶

Diferentes métodos de deposição ou revestimento são utilizados para proteger o cobre dos ambientes corrosivos, já que ele, juntamente, com suas ligas são materiais não magnéticos e podem ser facilmente soldados.⁸ Dentre os principais produtos fabricados incluem-se os arames, placas, chapas, tiras e folhas, perfis extrusados e forjados.⁹

O níquel tem vasta aplicabilidade em ligas ferrosas e não ferrosas, pois ele tem boa tenacidade e é utilizado principalmente por sua alta resistência mecânica às altas temperaturas e pela alta resistência à corrosão. Esse metal com frequência é usado para proteger, por exemplo, o cobre de ações corrosivas, visto que em seu estado puro possui uma densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de 1453°C e estrutura cristalina cúbica de face centrada. O níquel, em sua condição recozida, é suficientemente dúctil para poder ser trabalhado a frio e, na condição encruada, possui dureza suficiente para garantir uma resistência razoável ao desgaste.¹⁰

As ligas de níquel normalmente são divididas em: níquel comercialmente puro, ligas binárias, ligas ternárias, ligas complexas e superligas, podendo ser reunidos em dois grupos: i) as ligas de Níquel endurecidas pela formação de solução sólida, e ii) as ligas de Níquel endurecidas pelo tratamento térmico de solubilização e precipitação.^{11, 12, 13}

As ligas de Níquel podem ter a resistência mecânica aumentada pela precipitação do composto intermetálico, permitindo sua precipitação de forma coerente com a matriz e fornecendo estabilidade em altas temperaturas por dificultar o movimento das discordâncias. Elas podem ter também estabilidade dimensional e resistência à fragilidade pelo enxofre. As superligas têm grande aplicação na produção de componentes de turbinas a gás e na indústria aeronáutica.^{11, 12, 13}

As ligas de Cu-Ni são soluções sólidas substitucionais, com estruturas cristalinas CFC que possuem propriedades mecânicas e químicas adequadas para várias aplicações tecnológicas e industriais. Elas são altamente resistentes à corrosão em meios ácidos, alcalinos, e ambientes oxidantes e redutores.¹⁴ A liga tem sido intensamente utilizada (em torno de 55% de cobre) sendo que apresenta uma resistividade praticamente constante na faixa de temperaturas entre 290K e 570K.¹⁵

Estas ligas são sintetizadas por vários métodos, incluindo moagem mecânica, o processamento térmico-químico, métodos electroquímicos, as técnicas de microemulsão, método de evaporação por plasma, e a redução em fase líquida e entre outros.¹⁶

Alguns trabalhos estudam o comportamento das ligas Cu-Ni, por exemplo, Gebert et. al. estudou o comportamento das ligas Zr-Al-Ni-Cu em solução de NaCl com concentração, variando entre 0,001 e 0,1M, e afirmou que a resistência à corrosão dessas ligas diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração de cloretos em solução. Segundo estes estudos, as ligas Zr-Al-Cu-Ni são susceptíveis à corrosão localizada induzida pela presença de cloretos em decorrência da precipitação de partículas cristalinas micrométricas. A interface entre os precipitados cristalinos e a matriz amorfa funciona como região preferencial para o ataque. A formação dessas inclusões cristalinas é induzida pela presença de oxigênio, que por menor que seja sua concentração, haverá precipitação de fases cristalinas, de modo que a obtenção de ligas amorfas

resistentes à corrosão seja essencial a ausência de oxigênio. Nesse sentido, o armazenamento dos elementos que formarem a liga e o controle da atmosfera do forno durante a fusão, são essenciais.¹⁷

No método de eletrodeposição ou por fundição, as entalpias de formação das ligas do sistema (Cu-Ni) foram determinadas pela calorimetria de reação de dissolução a 298K. Esse método demonstrou a viabilidade para a investigação de ligas eletrodepositadas, que, frequentemente, são irreversíveis e representam os sistemas metaestáveis. Além disso, a eletroquímica Cu-Ni a partir de eletrólito difosfato, em condições que levam a uma deposição de uma solução sólida de cobre-níquel, lhe permite produzir um análogo termoquímico de uma liga fundida. Os resultados obtidos indicam que um modelo do tipo solução sub-regular ainda fornece uma descrição razoável das funções termodinâmicas nesse sistema.¹⁸

2.2. Resistência à corrosão das ligas Cu-Ni

A resistência à corrosão de ligas de Cu-Ni é atribuída a uma camada protetora que consiste, principalmente, em uma barreira de camada interna Cu₂O fina, fortemente em contato com uma solução através de uma camada de hidróxido Cu (II) /óxido porosa e grossa. A liga Ni segrega para a camada de barreira (Cu₂O), através de uma reação no estado sólido que incorpora as vacâncias de cátions que conduzem a um aumento da resistividade a corrosão.¹⁹

Essas ligas estão entre as ligas de cobre que são resistentes à corrosão, à umidade, a ácidos não oxidantes, a soluções de álcoois e sal, a ácidos orgânicos e a gases como oxigênio, cloro, cloreto de hidrogênio, fluoreto de hidrogênio, dióxido de enxofre e dióxido de carbono³. Não há risco de queima de corrosão por tensão entre eles, a tendência à corrosão seletiva é extremamente pequena e a corrosão por picadas raramente será observado.^{20, 21}

Uma vez que o cobre e o níquel formam uma série contínua de soluções sólidas, nenhuma estrutura heterogênea pode ocorrer. As ligas que contêm 10% e 30% de Ni também possuem excelente resistência à água do mar quente e as altas taxas de fluxo. Desse modo, as ligas são estáveis até em taxas de fluxo moderadas de 6 m/s, sendo necessário manter um caudal mínimo de 0,6 m/s para evitar problemas de corrosão.^{20, 21}

2.3. Classificação dos processos de revestimento

Existem diferentes esquemas que podem ser concebidos para classificar ou categorizar os processos de revestimento. As definições de vários processos de deposição são apresentadas e agrupadas a seguir:

- Condução e Processos de Difusão (Conduction and Diffusion Processes):
Electrostatic Deposition, Electrophoretic Coating, Electrolytic Deposition, Anodization, Gaseous Anodization, Ion Nitriding, Ion Carburizing, Plasma Oxidation, Diffusion Coating, Metallizing e Spark-hardening^{22 2}.
- Processos e/ou Métodos químicos (Chemical processes):
Conversion and Conversion/Diffusion Coating, Chemical Vapor Deposition (CVD), Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Atomic Layer Deposition (ALD), Pyrolysis é um tipo particular de CVD, Plasma-Assisted CVD, Electroless Deposition e Disproportionation.
- Processos e/ou Métodos Wetting (Wetting Process):
Wetting Processes, Conventional Brush Painting and Dip Coating are wetting, Spin coating, Hydrophilic Method e Welding Processes.
- Processos e/ou Métodos Spraying (Spraying Processes):
Printing Process, Spraying Processes, Air and Airless Spraying are the first of the macroscopic processes, Flame Spraying, Detonation Coating, Arc Plasma Spraying, Electric-Arc Spraying, Harmonic Electrical Spraying, Evaporation, Glow Discharge Evaporation e Sputtering, Molecular Beam Epitaxy, Reactive Evaporation, Activated Reactive Evaporation (ARE), Biased Activated Reactive Evaporation (BARE), Sputter Deposition, Ion Beam Deposition, Ion Beam Assisted Deposition—two versions are possible, Cluster Ion Beam Deposition, Ion Plating, Reactive Ion Plating, Chemical Ion Plating, Ion Implantation e Plasma Polymerization²².
- Physical Vapor Deposition Processes:
Evaporation, Glow Discharge Evaporation and Sputtering, Molecular Beam Epitaxy, Reactive Evaporation, Activated Reactive Evaporation (ARE), Biased Activated Reactive Evaporation (BARE), Sputter Deposition, Reactive Sputter Deposition, High-Power Pulsed Magnetron

Sputtering(HPPMS), Dual Magnetron/Mid-Frequency Magnetron Sputtering, Ion Plating, Plasma Polymerization etc²².

Devido aos mecanismos do processo de superposição e à formação de processos de deposição híbridos, nenhum esquema pode definir e classificar com precisão todos os processos de revestimento. Segundo alguns pesquisadores (B.N. Chapman e J.C. Anderson), o processo de deposição é classificado em quatro categorias gerais de filme fino: Atomistic deposition, Particulate deposition, Bulk coatings e Surface modification.²²

2.4.

Visão geral sobre métodos de deposição²²

Existe uma ampla variedade de técnicas de revestimento com ênfase nas exigências técnicas que se utilizam em aplicações críticas e de alta tecnologia. Primeiramente analisaremos um amplo espectro de tecnologias de deposição, para consequentemente abordar algumas das técnicas usadas para depositar Ni sobre Cu (imersão a quente, meio eletrolítico por passagem de corrente, aspersão térmica e as técnicas de Deposição Química). As tecnologias de deposição específicas são:

- Physical Vapor Deposition (doravante PVD) incluindo evaporação, ion plating e sputtering.
- Chemical Vapor Deposition (doravante CVD) e Plasma-Assisted CVD.
- Eletrodeposição e deposição eletrolítica (Electrodeposition e Electroless Deposition).
- Plasma Spraying.²²

2.5.

Métodos utilizados para deposição de Níquel sobre Cobre

O níquel, por suas propriedades físico-químicas é uma alternativa fundamental para proteger os materiais de um meio corrosivo, por esta razão, é utilizado em diferentes métodos de deposição. O níquel permite depositar-se efetivamente com diferentes tipos de materiais², peças e em diferentes tipos de

superfícies, metálicas ou não, tais como: o alumínio, ligas de aços, cobre, bronze, ligas especiais e determinados materiais não condutores.^{22, 2}

Os materiais com recobrimento de Ni são utilizados com excelentes resultados em muitos setores industriais: eletrônicos, componentes elétricos, petroquímicos, automotivos, têxteis, moldes de injeção de plástico etc.^{22,2} Sendo os mais utilizados para depositar filmes de Ni no Cu: Physical Vapor Deposition (doravante PVD), Chemical Vapor Deposition (doravante CVD), processo Galvanoplástico (Electro-Plating) e Chemical Liquid Deposition (doravante CLD).

2.5.1. PVD (Physical Vapor Deposition)

O PVD é com frequência utilizado para melhorar as propriedades mecânicas das ferramentas de corte, como também para fins decorativos, visto que existe uma fase de difusão que depende principalmente da temperatura do substrato.²³ Essa tecnologia oferece grande versatilidade em termos de deposição, permitindo concertar praticamente todos os tipos de materiais inorgânicos (metais, ligas, compostos e suas misturas) e em alguns materiais orgânicos.²²

PVD refere-se tipicamente aos modelos de evaporação, sputtering e Ion plating. O modelo Movchan e Demchishin (Tabela 2.1)²⁴, identifica três zonas estruturais em função da temperatura (T) do substrato^{24,25}. As áreas modelo de Movchan e Deemchishin foram posteriormente modificadas por Thornton, que introduziu a influência da pressão do gás de trabalho, fornecendo uma descrição útil da evolução da microestrutura no caso da deposição de pulverização catódica. Este modelo introduz uma zona T ou zona de transição que ocorre entre as zonas 1 e 2 sendo composta por grãos fibrosos (Tabela 2.1).²⁴

Um modelo desenvolvido por Messier (Tabela 2.1) descreve que a natureza fractal da microestrutura cinematográfica depende da sua espessura²⁴. No caso da baixa mobilidade na zona 1, verifica-se que a estrutura do filme é fortemente influenciada pelo bombardeamento energético, e pelos efeitos térmicos as vagas são ampliadas devido aos impactos anteriores do material depositado levando a uma densificação do filme.²⁵

A natureza evolutiva do crescimento do filme foi descrita por Messier, em termos qualitativos como uma competição de depleção de crescimento entre colunas e vagas.²⁵

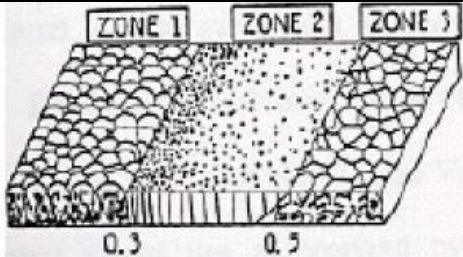
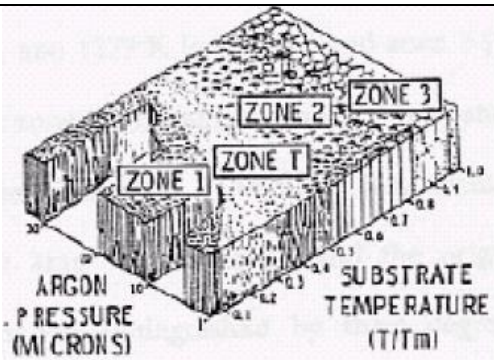
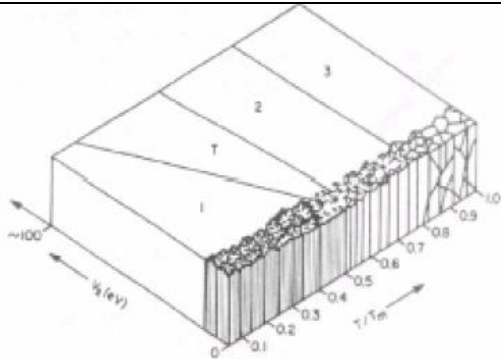
AUTOR	MODELO	PROCESSO
Movchan Demchishin	 <p>Temperatura do substrato (T/T_m)</p>	Evaporação
Thornton	 <p>ARGON PRESSURE (MICRONS)</p> <p>SUBSTRATE TEMPERATURE (T/T_m)</p>	SPUTTERING
Messier	 <p>E_e (eV)</p> <p>T/T_m</p>	ION PLATING

Tabela 2.1 - Comparação entre modelos de zona de crescimento: a) modelo Movchan Demchishin; b) modelo de Thornton; c) modelo Messier; T - temperatura do substrato; T_m - temperatura de fusão do material evaporado ou pulverizado.²⁴

2.5.1.1. PVD - Evaporação térmica

É um processo de deposição por atomização, em que o material é submetido à vaporização por uma fonte sólida ou líquida através de um processo de vácuo ou de gases com baixa pressão (tipicamente 10^{-5} a 10^{-6} torr), em torno do substrato,

serão transportados os íons, átomos ou moléculas em forma de vapor para serem condensadas, onde finalmente se formará uma película fina sobre o substrato.²⁶

As taxas de deposição podem variar de 10 a 750.000 Å (10^{-3} a 75 µm) por minuto. A compreensão da teoria do processo de evaporação baseia-se na teoria cinética dos gases. Esta teoria foi conhecida por cientistas como Hertz, Knudson e Langmuir, que foram os primeiros pesquisadores a desenvolvê-la²⁷. Em geral, a maioria dos artigos e capítulos sobre a evaporação térmica são baseados no "manual de tecnologia de filme fino" de Glang.²⁸

Na Figura 2.1 mostra-se a pressão de vapor de alguns materiais, destacando que as encostas dessas curvas são fortemente dependentes da temperatura (aproximadamente 10^{-5} Torr / 950 °C para Cobre). Pode ser visto também que a pressão de vapor para diferentes materiais a uma dada temperatura pode alterar-se em várias ordens de grandeza dentro das curvas.²⁷

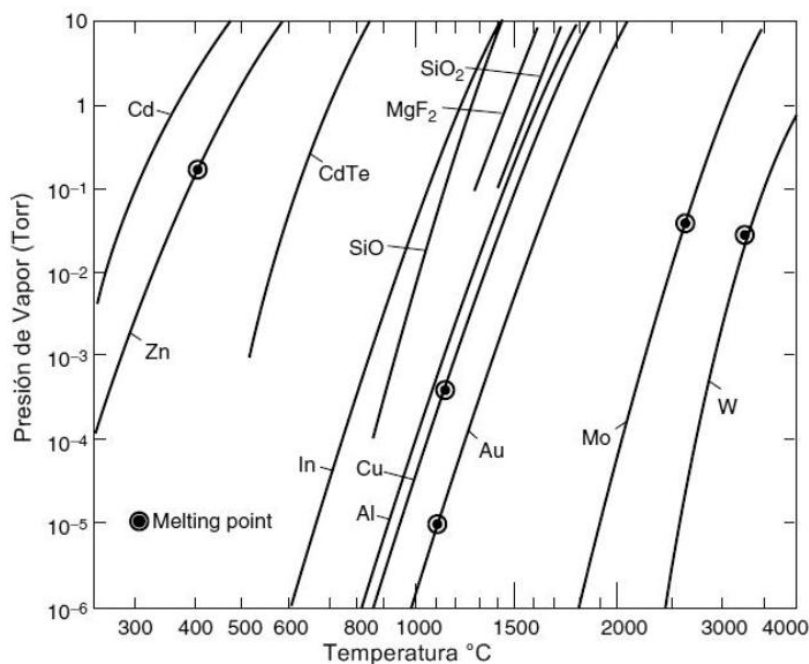


Figura 2.1 - Representação da pressão de vapor de equilíbrio para alguns materiais.²⁷

2.5.1.2.

PVD - Sputtering

O processo Sputtering é dominante para a formação de filmes metálicos e seu rendimento possui uma ampla influência com relação à taxa de deposição, visto que contém um número de átomos desalojados da superfície do material por íon de bombardeamento (figura 2.2).²²

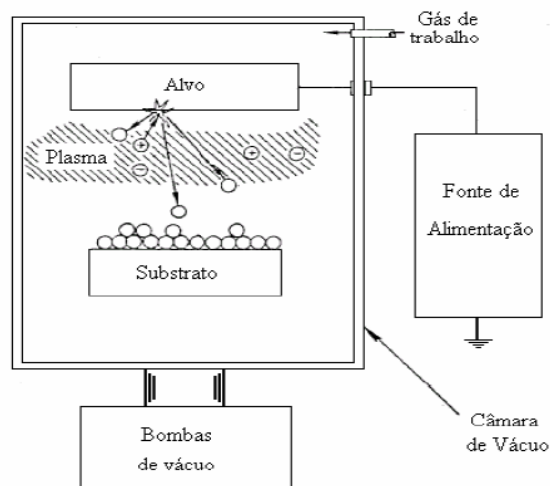


Figura 2.2 - Sistema de deposição por pulverização catódica (Sputtering).²⁹

O rendimento efetivo do Sputtering é determinado pelo material do alvo, a energia e a massa do íon de bombardeamento. Na faixa de energia de 10 a 5000eV, o rendimento aumenta com a energia e a massa do íon. Para o Cu e NI que contem um volume volumétrico de 7.09 e 6.6 respectivamente, e para uma faixa de energia de 100 eV a 1000 eV, o rendimento é de 0.5 a 3.2 para o Cu, e para o Ni é 0.28 a 2.1.²²

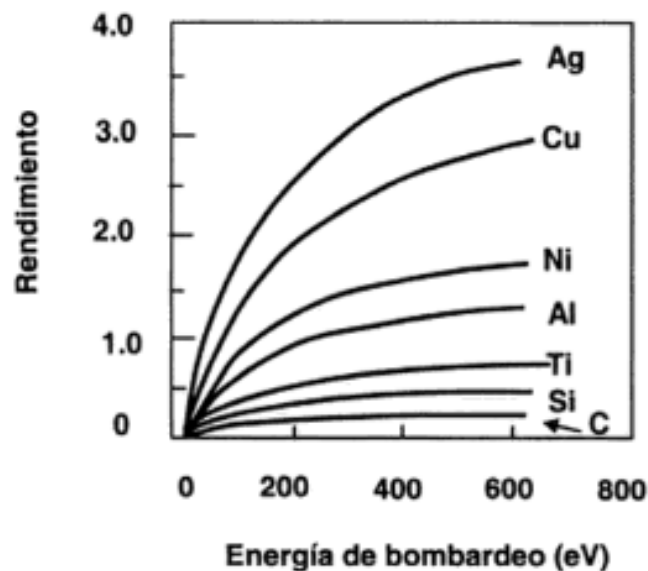


Figura 2.3 - Rendimento de Sputtering em Ar⁺ de diversos materiais para baixas energias³⁰.

O rendimento de deposição também é influenciado pelo tipo de gás empregado representado na figura 2.3 e a influência de alguns gases sobre o cobre está representado na figura 2.4.³⁰

2.5.1.3.

Condições e características dos processos de PDV - Sputtering

A forma mais simples de pulverização é aquela em que um plasma é formado e os íons positivos são acelerados em direção ao alvo, que tem um potencial negativo em relação ao plasma³⁰. Com baixas pressões, esses íons atingem a superfície alvo com uma energia dada pela queda potencial entre a superfície e o ponto, no campo elétrico, onde o íon é formado.³¹ Em pressões mais elevadas, os íons sofrem colisões físicas e colisões de troca de carga, de modo que existe um espectro de energias dos íons bombardeando a superfície do alvo.²²

Algumas características do sputtering são: o controle de espessura; uniformidade da espessura (<5%); resistência baixa; uniformidade na resistividade(<5%); boa aderência; boa cobertura de degrau (<50%); alta resistência a eletromigração; alta resistência a formação de hillocks (saliências); refletividade controlada; dureza controlada – compatibilidade com solda de fios; baixa resistência de contacto c/si ou outros metais; controle da composição – liga de multi-camadas; tamanho de grão controlado; stress baixo; latitude razoável de processo para as diversas propriedades.²⁷

2.5.1.4.

Reagentes PVD - Sputtering

Existem dois tipos de processos desta natureza:

- a) O alvo é um metal puro, liga ou mistura de espécies que se deseja sintetizar em uma película por "Sputtering" em um gás reativo puro ou em uma mistura de gás reativa a gás inerte (figura 2.4), contendo os componentes necessários para sintetizar uma amostra.
- b) Envolve o uso de um alvo composto que se decompõe quimicamente durante o bombardeamento com íons de gás inerte, formando uma película deficiente em um ou mais lugares do alvo, para o qual um gás reativo deve ser adicionado para otimizar o processo.³²

Em ambos os casos, existe uma grande dependência da taxa de deposição com a pressão parcial do gás reativo. Estes gases reativos utilizados para sintetizar

compostos de alvos metálicos ou para manter a estequiometria durante a decomposição são de vários tipos: ar, O₂, H₂O (óxidos); N₂ / NH₃ (nitretos); O₂ + N₂ (oxi-nitrado); H₂S (sulfetos); C₂H₂, CH₄ (carbonetos); SiH₄ (silicetos); HE, CE (fluoretos); Como (arseniês) etc.^{31, 32}

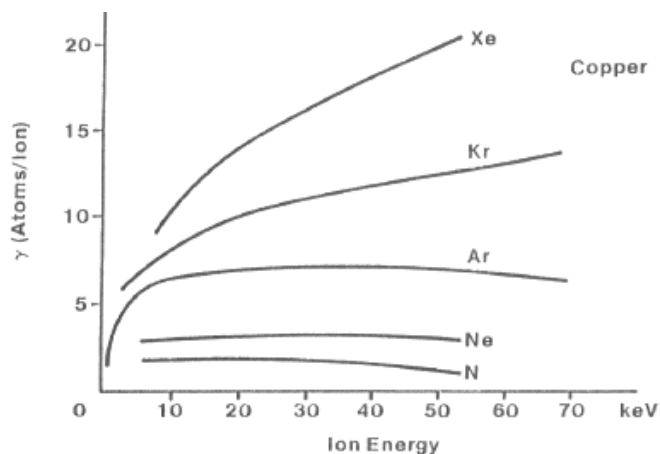


Figura 2.4 - Rendimento de Sputtering de gases nobres sobre cobre em função de sua energia esta determinada.³²

As condições de trabalho ideais são: i) baixas pressões parciais de gás reativo, e ii) altas velocidades de bombardeio do alvo, garantindo que todas as sínteses ocorram na superfície do substrato. Em condições contraditórias, isto é, altas pressões e baixas velocidades, produzem um aumento na formação de elétrons secundários, reduzindo drasticamente a velocidade de pulverização catódica. Isso é resolvido trabalhando em correntes constantes ou em baixas concentrações de elétrons secundários.³²

2.5.1.5.

Seleção das condições e parâmetros de PVD - Sputtering

1. Gás:

Gás inerte: Nitrogênio (N₂) / gás nobre: Hélio (He), Neônio (Ne), Argônio (Ar), Criptônio (Kr), Xenônio (Xe) e Radônio (Rn) = Ar é o mais abundante e barato com rendimento efetivo.^{32,33}

2. Pressão:

Mínima: para manter a descarga (2 a 3 mtorr – magnetron).

Máxima: para limitar espalhamento (átomos com gás), aproximadamente 100 mtorr.^{32,33}

$P_{\text{base}} = 10^{-6}$ a 10^{-9} torr;

$P_{\text{ar}} = 20 - 200$ mtorr;

3. Potência: V e I

Rendimento ótimo = centenas de volts; se a energia aumenta a corrente aumenta.

Aumentando de corrente a taxa aumenta (valor típico: 10-100 mA/cm² – magnetron).^{32,33}

Nota: O processo é altamente ineficiente quando a energia transferida ao átomo é desalojada ~ 2-3%. Aproximadamente o 70% da potência é necessária para aquecimento da amostra. Aproximadamente o 25% da potência produz elétrons secundários e fótons.^{32,33}

4. Reações:

Usa alvo de elemento puro + (Ar + gás reativo).^{32,33}

ex.: $\text{Ni} + (50\% \text{ Ar} + 50\% \text{ O}_2) = \text{NiO}_2$

$\text{Ni} + (x\% \text{ Ar} + (1-x)\% \text{ N}_2) = \text{Ni}_3\text{N}_4$

2.5.1.6.

Parâmetros utilizados para deposição por PVD - Sputtering

Na última década, foram realizados estudos de filmes de níquel em substrato de cobre, variando a distância do substrato. Em termos experimentais, os parâmetros empregados para o bombardeio encontram-se na Tabela 2.2.³³

Parâmetro	Constante/Variável	Condição
Potência	Constante	500 (W d.c.)
Distância	Constante	100 (mm)
Inclinação do Alvo	Constante	6 (mm)
Rotação	Constante	60 (rot/min)
Pressão Ar	Variável	5, 10, 15 (mT)
Temperatura do Substrato	Variável	25, 250, 400 (°C)

Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais do filme de Ni em substrato de Cu por método Sputtering.³³

Teoricamente, a quantidade de material pulverizado é inversamente proporcional à distância do substrato desde a fonte do objetivo. Para compensar a

redução na quantidade de material pulverizado devido à alta distância, é necessário aumentar o nível de potência a 500 W d.c. Sendo que o Cobre e Níquel são materiais com características similares, contem diferenças nas taxas de deposição do sputtering que podem ser atribuídas às diferenças nas massas para os átomos.³³

2.5.1.7.

Efeito da pressão e temperatura de um processo de PVD – Sputtering

A pressão tem um efeito significativo sobre as taxas de pulverização catódica³³. A taxa de pulverização catódica para Ni aumenta de 198 para 230 Å/min quando existe redução na pressão de 15 a 5 mT a 25 °C (Figura 2.5 a). A taxa de pulverização do Cu aumenta de 336 para 451 Å / min quando há uma redução na pressão de 15 a 5 mT (Figura 2.5 b).³³

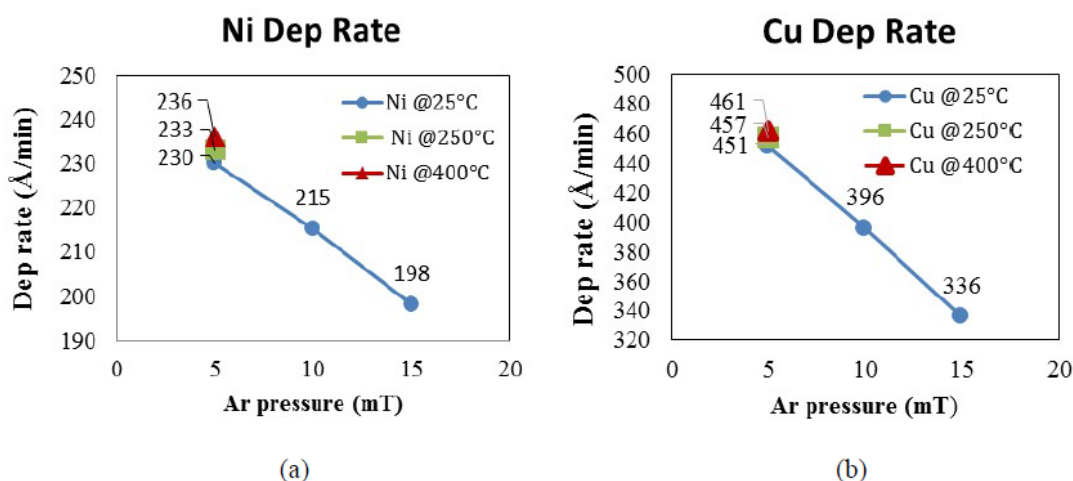


Figura 2.5 - Gráfico das taxas de deposição para a) Ni e b) Cu – Filme de Sputtered.³³

A temperatura do substrato não parece influenciar na taxa de pulverização a uma pressão de 5 mT para qualquer dos materiais alvo. A taxa de sputter para Ni por si só aumenta 6 Å/min quando a temperatura do substrato aumenta de 25 a 400°C. A taxa de pulverização de Cu aumenta em 10 Å/min com o mesmo aumento de temperatura (Figura 2.5).³³

A pressão da câmara de árgon teve um efeito significativo nas taxas de pulverização catódica para as amostras de Cu e Ni. As taxas de pulverização catódica para Cu e Ni aumentaram quando a pressão diminuiu de 15 a 5 mT a 25°C.

O aumento da taxa de pulverização é devido à diminuição da pressão na câmara que causa menor colisão entre os átomos Ar no plasma, permitindo que mais átomos atomizados abordem a superfície do substrato. O efeito da pressão de Ar sobre a natureza dos padrões de difração de XRD para o filme de Cu depositado aumentou quando houve redução na pressão de Ar, enquanto ao mesmo tempo cada um dos picos tornou-se mais estreito e mais claro, o mesmo efeito foi observado com amostras de película de Ni depositadas por pulverização catódica. Um ajuste de baixa pressão de Ar de 3 mT produz picos de intensidade mais altas para as películas de Cu e Ni depositadas. No entanto, devido à natureza instável do plasma que ocorre na baixa configuração de 3 mT se descontinua o uso, mas mantendo-se uma configuração de 5 mT.³³

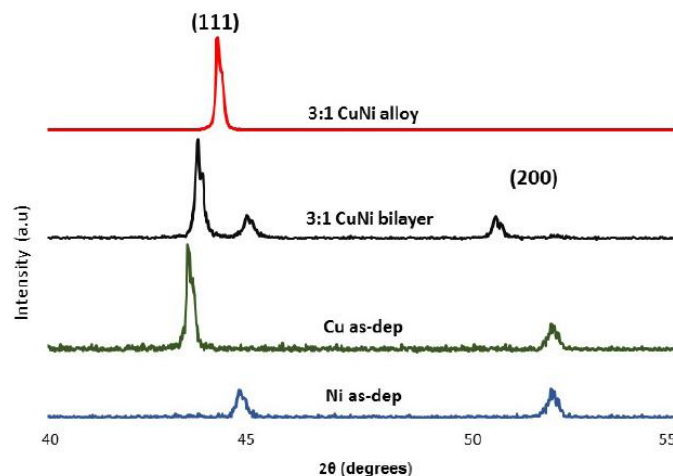


Figura 2.6 - XRD textura de Cu-Ni bicamada e filmes de liga.³³

A temperatura do substrato tem um efeito significativo na cristalinidade dos filmes depositados. Os picos XRD de uma película de Ni não cristalina depositada a uma temperatura do substrato de 25°C e 5mT. Sua intensidade máxima de textura 2θ (111) a $44,6^\circ$ é aproximadamente igual em proporção à sua largura (Figura 2.6).³³

2.5.2. CVD (Chemical Vapor Deposition)

É uma técnica de recobrimento onde um reator estará a uma pressão de vácuo, em seguida, no interior do reator o substrato é exposto a um ou vários gases precursores voláteis que, por sua vez, reagem ou decompõem-se na superfície do substrato. Na sequência, se depositará uma camada fina de

revestimento sólido (figura 2.7), em que os subprodutos da reação produzirão compostos voláteis, removidos pelo fluxo de gás que passará através da câmara de reação do Reator.³⁴

2.5.2.1.

Parâmetros de processo de CVD

Os principais parâmetros do processo CVD, como temperatura, pressão, concentração de gás reativa e fluxo de gás total requerem controle e monitoramento precisos²². A CVD ocorre através de reações químicas que incluem pirólise, oxidação, redução, hidrólise ou uma combinação destes, e pode ser catalisada pelo substrato.³⁵ A reação química real determina a amplitude de temperatura operacional necessária³⁵, portanto, é necessário definir termodinâmica e cinética.²²

A temperatura em que o revestimento é depositado é crítica, pois controla a termodinâmica e a cinética do processo de revestimento³⁵. A temperatura de deposição deve ser alcançada e mantida para que a reação ocorra no substrato e não na fase gasosa, e com uma microestrutura apropriada no tamanho e forma do grão³⁵. Pequenas mudanças de temperatura aprox. 25 °C podem alterar a reação e / ou sua cinética, resultando em um revestimento mais baixo. A capacidade dos gases reativos para atingir a superfície do substrato e a temperatura em que a reação é limitada pela difusão de gás são importantes para determinar a uniformidade do revestimento. O transporte dos gases reativos para a superfície do substrato é controlado pela pressão parcial do gás reativo, a pressão total do reator, a geometria do reator e a arquitetura do substrato.³⁵

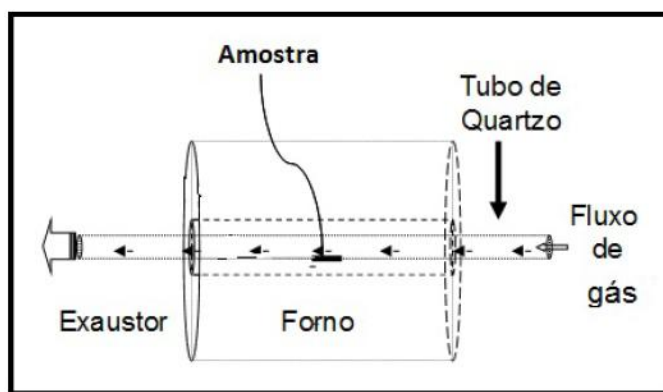


Figura 2.7 - Sistema de deposição por CVD.³⁶

Os processos de CVD são realizados desde a pressão atmosférica até o alto vácuo. À pressão atmosférica, os processos de crescimento são frequentemente considerados e "controlados pelo transporte". Parâmetros como a temperatura do substrato, as taxas de fluxo de gás, a geometria do reator e a viscosidade do gás afetam todos os fenômenos de transporte na camada limite. Isso influencia a estrutura e a composição dos filmes depositados³⁵. A fim de reduzir a dependência da taxa de crescimento e a composição do filme sobre a hidrodinâmica no reator CVD, muitos processos de CVD são realizados a pressões de gás abaixo de 1 atm, onde as reações químicas se tornam o fator mais importante para determinar as características dos filmes depositados.

As pressões totais dentro do reator, as pressões individuais do reagente e a recuperação do produto requerem controle. Existe uma relação entre a quantidade real de produtos gasosos reativos e sua trajetória de movimento no reator e em torno do substrato. A otimização do fluxo de gás para o fornecimento de reagente ao substrato é crucial para obter uma deposição satisfatória.

Outras condições de processamento que afetam a uniformidade, composição e adesão do revestimento são resumidas abaixo³⁵:

1. Uniformidade do revestimento

O esgotamento dos reagentes pode resultar em uma espessura de revestimento não uniforme. Isso pode ser superado por: (i) traduz / rote o substrato; (ii) melhorar a mistura de precursores por agitação dos reagentes e / ou reverter a direção do fluxo de gás periodicamente; e (iii) inclinação do substrato (por exemplo, β 45 p) para melhorar a projeção de substratos a jusante na camada limite e/ou para criar um gradiente de temperatura em todo o substrato.³⁵

2. Aderência do substrato de revestimento

A adesão do revestimento sobre o substrato pode ser melhorada evitando:(i) contaminação do substrato (por exemplo, uma camada de óxido inerente devido à oxidação); (ii) atacar precursores corrosivos não reagidos e/ou produtos corrosivos no substrato para formar compostos estáveis, mas fracamente ligados, na interface do substrato do revestimento; (iii) nucleação de fase gasosa homogênea que pode causar a

formação de depósitos de pó fracamente aderidos; e (iv) depleção de um precursor gasoso que pode causar diferenças na composição do gás e espessuras de revestimento com diferentes concentrações de tensão.³⁵

3. Uniformidade da composição de revestimento

A variação da composição através do revestimento paralelo à direção dos reagentes pode ser superada pressionando o reagente gasoso.³⁵

2.5.2.2.

Monitoramento, medição e parâmetros dos processos de processo CVD

Conforme assinalado, o CVD é um sistema químico complexo, influenciado pela termodinâmica, cinética química e transporte de massa²². Um modelo desses fenômenos CVD foi feito para entender e descrever o processo de deposição. No entanto, os modelos computacionais utilizados na modelagem de processos devem ser validados experimentalmente. Isso pode ser conseguido através de medição precisa e monitoramento cuidadoso dos parâmetros do processo durante o processo CVD.³⁷

O CVD pode ser estabelecido e mantido por diferentes meios, por exemplo, calor (CVD térmico), fótons (como CVD laserassisted), elétrons, íons ou em plasma (CVD assistida por plasma)³⁷. Os processos CVD são caracterizados pela decomposição heterogênea de um reagente em uma superfície ativada³⁷. O processo geral (figura 2.6) pode ser dividido em várias etapas principais: adsorção de reagentes na superfície aquecida, decomposição do reagente em metal e distorção dos subprodutos da reação. As etapas que ocorrem em um processo CVD são ilustradas na Figura 2.8.³⁷

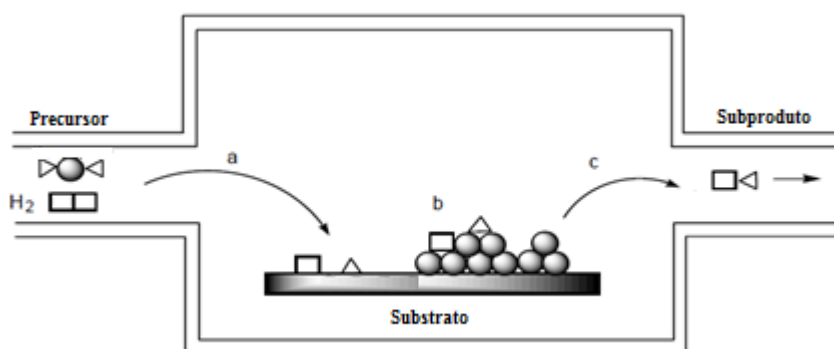


Figura 2.8 - Etapas do Processo CVD: a) Transporte e absorção de reagentes, b) reação na superfície para produzir o filme (círculos), c) distorção de produtos voláteis.³⁸

Os principais parâmetros do processo são:

- (a) Temperaturas do gás,
- (b) Espécies químicas na fase gasosa dentro / perto da superfície do substrato, e
- (c) Fluxo de fluido. A coleta dos dados experimentais facilitará o processo de deposição e a melhora na reprodutibilidade do processo.

A sinergia da modelagem avançada do processo e o monitoramento do processo são vitais para melhorar a compreensão das bases e mecanismos do processo CVD.³⁵

2.5.2.3. Reações de CVD

i) Aspectos das Reações de CVD: Um aspecto importante da reação de CVD é a necessidade de ativar os gases precursores para produzir a reação, já que em condições normais de operação, pressão e temperatura, a velocidade de reação costuma ser baixa. É precisamente o método empregado em ativação o que distingue as diferenças técnicas de CVD: ativação por temperatura, por um plasma ou descarga entre dois eletrodos, por radiação eletromagnética etc; na maioria dos casos é necessário sempre uma certa contribuição da temperatura para conseguir a ativação total dos reativos.³²

ii) Tipos de Reações de CVD: Uma das características principais da técnica CVD é que as matérias depositadas são produzidas pela reação de um ou vários compostos, diferente das técnicas de deposição física (PVD), nas quais um material de partida, sintetizado, torna-se em um vapor para posteriormente ser condensado em forma de película. As reações de CVD frequentemente se classificam em homogêneas e heterogêneas, segundo a fase em que a reação seja produzida, ou seja, em fase gasosa ou em contato com a superfície do substrato que se pretende recobrir.³²

Segundo a natureza dos reativos, as reações de CVD costumam agrupar-se em diferentes tipos, como visto na tabela 2.3.

Reação	Exemplo
Pirólise	$CH_4(g) = C(s) + 2H_2(g)$
Redução	$WF_6(g) + 3H_2(g) = W(s) + 6HF$
Oxidação	$SiH_4(g) + 4N_2O(g) = SiO_2(s) + 4N_2 + 2H_2O$
Hidrólise	$Al_2Cl_6(g) + 3CO_2(g) + 3H_2 = Al_2O_3(s) + 6ClH(g) + 3CO(g)$
Formação de Nitreto	$3SiH_4(g) + 4NO_3(g) = Si_3N_4(s) + 12H_2(g)$
Formação de Carboneto	$TiCl_4(g) + CH_4(g) = TiC(g) + 4HCl(g)$
Desproporção	$2GeI_2(g) = Ge(s) + GeI_4(g)$
Reação Organometálica	$(CH_3)_3Ga(g) + AsH_3(g) = GaAs(s) + 3CH_4(g)$
Transporte	$6GaAs(s) + 6ClH(g) = As_4(g) + As_2(g) + GaCl(g) + 3H_2(g)$

Tabela 2.3 - Exemplo de diferentes tipos de reações de CVD.³²

Entre estas reações, cabe destacar as de pirólises ou decomposição térmica de um gás, redução, oxidação, formação de nitreto, carboneto etc.³²

iii) Reações Homogêneas e heterogênea: As reações homogêneas dão lugar à reação de partículas de diâmetro pequeno depositados por gravidade sobre o substrato e outras zonas de reator, inclusive ao longo da linha de evacuação, já que eles podem ser arrastados pelos gases de saída. As reações heterogêneas são as que dão lugar à formação de um filme sobre o substrato e as paredes do reator.³²

Em uma determinada reação, geralmente ocorrem os dois tipos de reação, considerando que uma pode predominar sobre a outra. Assim, quando se pretende obter um recobrimento de espessura homogêneo em forma de filme fino sobre um substrato é preciso, de um lado, favorecer a reação heterogênea, ou seja, a que se avalia em contato com a superfície, e do outro, inibir a reação homogênea, o anterior é possível diminuindo a pressão dos gases no interior do reator para reduzir a probabilidade de colisão entre as moléculas na fase gasosa. Desta forma, evita-se a formação de partículas que finalmente podem depositar-se sobre a superfície do substrato, impedindo o crescimento posterior do filme nesse ponto.

Em contraposição, frequentemente se apresentam casos nos que se pretende obter o material em forma de pó, como ocorre por exemplo, em sínteses de materiais cerâmicos. Nestas circunstâncias, é necessário favorecer a reação homogênea sobre a não homogênea (reação heterogênea).^{22,32}

iv) Métodos de ativação CVD: Os métodos de ativação possuem características próprias, e o produto formado pode apresentar propriedades diferentes quando o depósito é obtido por um e outro método³². Dessa forma, segundo a forma de ativação podemos distinguir as seguintes técnicas de CVD:

1. Ativação térmica: quando é realizada por aquecimento direto dos reativos.
2. Ativação por plasma: neste caso a ativação é produzida a partir de uma descarga elétrica ou plasma produzida por dois eletrodos de indução situados na zona de reação.
3. Ativação por fótons: a ativação se produz a partir da excitação das moléculas reativas por iluminação com fótons de energia elevada que pode ser luz ultravioleta ou de intensidade elevada que pode ser radiação por laser.

2.5.2.4.

Mecanismo de CVD de filmes de Ni em um substrato de cobre.

Nos mecanismos de pirólise em He e a redução do H₂ de uma deposição de película de níquel em substratos de cobre, o Ni produzido por CVD com o Ni como precursor é contínuo. A pirólise do quelato de Ni ocorre acima de 300°C, a atmosfera de hidrogênio permite que a temperatura da reação diminua para 213°C, mas a taxa de deposição do filme é baixa. Sendo assim, 300°C é a temperatura ideal para deposição contínua de película de Ni em substratos de Cu. O mecanismo de interação do hidrogênio com o quelato de Ni adsorvido é agitado.³⁷

A Figura 2.9 mostra a morfologia dos filmes depositados por redução de quelatos em substratos de cobre a 250°C e 300°C. A espessura de filmes de níquel metálico aumenta com a temperatura de deposição, igual a 50nm, 100nm e 140 nm para figura 2.9.

A aparência de arranhões pode ser observada no substrato quando a espessura do filme é pequena. Esta formação de arranhões pode ser explicada pelo gás da superfície do substrato de cobre polido apenas na fase inicial à medida que os riscos foram ausentes antes do procedimento CVD.³⁷

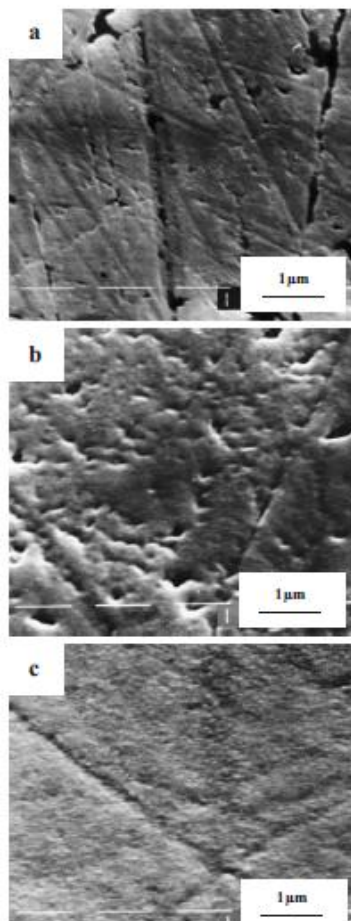


Figura 2.9 - Imagens de MEV superficial de filmes de Ni depositados em substratos de Cu; em a) 250 b) 290 c) 300. Espessura (o erro é de 50%) a) 50 nm. b) 100nm e c) 140 nm.³⁷

Os filmes de Ni depositados são contínuos em todos os lugares. Quando a espessura do filme aumenta, os arranhões começam a desaparecer. Grupos pequenos agrupados aparecem a aproximadamente 300 °C, quando a espessura do filme é de 140 nm.³⁷

As experiências que aparecem nos mecanismos da pirólise de quelatos de Ni em atmosfera inerte e redução de H₂ em substratos de cobre, e os metais quimicamente ativos, como o Cu e Ni, são preferíveis para a redução de quelatos de por hidrogênio. Cerca de 300°C a pirólise de quelatos de DC ocorre na superfície do cobre e também na fase gasosa. Esta temperatura deve ser considerada como o limite de temperatura mais alta de CVD de película de Ni, devido à nucleação de fase gasosa homogênea de partículas de Ni com sua posterior deposição aleatória na superfície da película e incorporação de subprodutos contendo carbono.

Na presença de hidrogênio, a temperatura de redução do quelato diminui para 213°C, mas a taxa de formação do filme é pequena e continua em até 250°C. Quando a temperatura do substrato de cobre é inferior a 300°C, a película de Ni é contínua.³⁷

2.5.3. Eletrodeposição e deposição eletrolítica

O processo de eletrodeposição envolve essencialmente a passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos imersos em um eletrólito. O eletrodo carregado positivamente é conhecido como o ânodo, enquanto o eletrodo carregado negativamente é o cátodo³⁹. O eletrólito contém partículas ou íons carregados eletricamente.

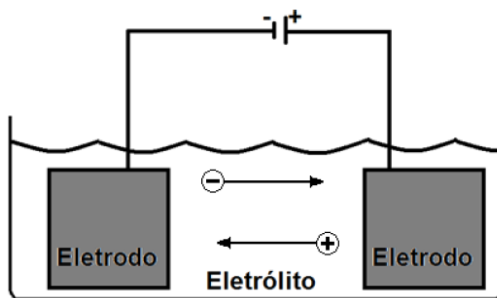


Figura 2.10 - Esquema de uma célula eletrolítica.³⁹

Quando uma tensão ou potencial elétrico é aplicado entre os eletrodos, esses íons migram para o eletrodo com a carga oposta. Isso resulta na transferência de elétrons, que é um fluxo de corrente, entre os eletrodos, completando assim o circuito elétrico (Figura 2.10). A energia elétrica é fornecida por uma fonte de energia DC, como um retificador². A eletrodeposição possui uma ampla gama de metais que podem ser depositados, tais como: cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, chumbo ou zinco².

Durante um processo de eletrodeposição, a intensidade do potencial dos eletrodos é variada até aproximar-se a um valor mínimo de diferença de potencial entre eles, em que a deposição dos íons sobre o substrato tem seu ponto de partida e é conhecido como o “potencial de redução do material”. Quando potencial de redução de certo material tem valores próximos ao potencial de um eletrodo deste mesmo material dizemos que o eletrodo é reversível, quando isto não acontece, o eletrodo é chamado de irreversível.

Para eletrodos irreversíveis a diferença entre o potencial do eletrodo e o potencial de redução é chamada de sobrepotencial. Estes são exemplos de metais que apresentam o comportamento irreversível, o ferro, o cobalto, o níquel, etc. A Tabela 2.4 mostra o potencial de redução de alguns materiais e as reações que ocorrem na interface eletrodo/eletrolito em cada um deles.³⁹

Estado reduzido	Reação	Potencial de redução (V)
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,5
Ag	$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,8
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,3
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,2
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,3
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,4
H	$2\text{H}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,0

Tabela 2.4 - Potencial de redução para alguns materiais.³⁹

2.5.3.1.

O Processo galvanoplástico (Electro-Plating/ Eletrodeposição de filmes finos de níquel)

A galvanoplastia é um processo eletrolítico para depositar uma camada de metal (Ni) em um substrato (Cu) para melhorar a aparência ou as propriedades superficiais do componente, tais como: resistência, espessura de condutividade, lubrificação, proteção contra a corrosão etc². Além disso, pertencente a uma rama da indústria metal-mecânica que é dedicada ao tratamento de superfícies metálicas ou plásticas (Figura 2.11).²

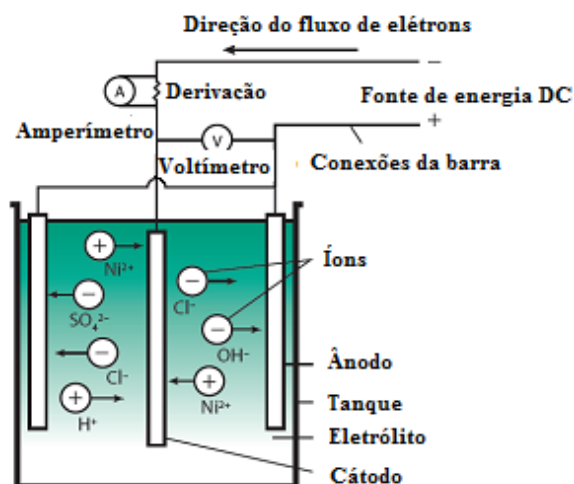


Figura 2.11 - Esquema de um circuito por Electroplating.²

Quando uma tensão ou potencial elétrico é aplicado entre os eletrodos, esses íons migram para o eletrodo com a carga oposta: íons carregados positivamente no cátodo e íons com carga negativa no ânodo. Isso resulta na transferência de elétrons, que é um fluxo de corrente, entre os eletrodos, completando assim o circuito elétrico. A energia elétrica é fornecida por uma fonte de energia DC, como um retificador. O circuito elétrico básico é representado na figura 2.9.²

Durante a deposição eletrolítica, os íons metálicos carregados positivamente são descarregados no cátodo (o componente a depositar) que deposita metal na superfície. O componente que é folheado recebe, portanto, um revestimento de metal. O efeito inverso ocorre no ânodo e, com um ânodo solúvel, os íons metálicos são formados por dissolução.²

2.5.3.2.

Soluções químicas de Electro-Plating de níquel

A maioria das soluções de níquel, particularmente aquelas utilizadas para revestimentos decorativos,² os primeiros banhos para a realização de revestimento com camadas de níquel foram desenvolvidos a partir de 1837, quando G. Bird descreveu o processo de deposição do metal sobre eletrodos de platina por meio de uma solução de $\text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4$. Anos mais tarde, em 1869, Isaac Adams patenteou o primeiro banho comercial de níquel, e em 1916 o professor Olive P. Watts formulou um eletrólito que combinava cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico. Esta solução tornou-se amplamente conhecida no mundo e, ao longo dos anos, vem sendo bastante utilizada até os dias atuais^{40,41}. Além do banho desenvolvido por Watts, outro eletrólito comumente aplicado na produção de filmes finos niquelados é a solução de sulfamato de níquel, formada por $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + \text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4$. As soluções de Watts e de sulfamato de níquel constituem os tipos de eletrólitos mais utilizados atualmente para a deposição de níquel³⁹. A composição destas duas soluções, juntamente com as concentrações de seus componentes estão representadas na (Tabela 2.5)² a seguir.^{42, 43}

Sulfato de Níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	240 - 300 g L ⁻¹
Cloreto de Níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	30 - 90 g L ⁻¹
Ácido Bórico (H_3BO_3)	30 - 45 g L ⁻¹
Temperatura	40 - 60 °C
pH	3.5 - 4.5
Densidade do cátodo	2 - 7 A dm ⁻²
Taxa de deposição	25 - 85 $\mu\text{m h}^{-1}$

Tabela 2.5 - Componentes das principais soluções eletrolíticas de níquel.²

P.M.Rashidi e A.M.Rashidi⁴⁴ estudaram a influência da temperatura do eletrólito e da adição de sacarina sódica sobre o tamanho dos grãos dos filmes de níquel depositados eletroquimicamente. A eletrodeposição foi realizada por meio de uma solução de Watts, com um contra eletrodo de níquel e um substrato de Cu, e o tempo de deposição foi ajustado para que os filmes apresentassem uma espessura de 100 μm . Diferentes análises estruturais mostraram que o aumento na concentração da sacarina gera uma redução no tamanho do grão, ocorrendo o refinamento máximo para concentração de 3g/L, enquanto que a temperatura não apresenta nenhuma influência considerável sobre este fator.³⁹

Gosh S.K. et al⁴⁵ realizaram um estudo acerca dos efeitos da alteração da espessura de subcamadas de níquel em filmes multicamadas Ni-Cu, depositados por banho simples. A espessura da camada de níquel foi variada entre 1,3 e 11nm, enquanto que a camada de Cu foi mantida fixa em 1,97 nm. Verificou-se a tensão residual e a estrutura cristalina das multicamadas por meio de DRX, onde foi constatado que o nível de tensão no interior das multicamadas diminui com o aumento da espessura no níquel. Foi verificado que a tensão residual entre as duas camadas varia de acordo com a razão entre as espessuras do níquel e do cobre. Neste estudo, foi mostrado que inicialmente, quando a espessura do níquel era menor que a do cobre, a tensão residual era de compressão, passando a ser de tração à medida que a espessura do níquel foi aumentada. Esta tração encontrou seu valor máximo quando as espessuras das duas camadas foram quase iguais. Apontou-se ainda que a taxa de desgaste das camadas foi mínima quando a espessura da camada de níquel foi mantida entre 5 e 8nm. Segundo os autores, para espessuras maiores ou menores da subcamada de Ni ocorre o aumento da taxa de desgaste devido à diminuição do efeito de multicamadas.³⁹

2.5.3.3.

Espessura média do revestimento

A espessura média do revestimento pode ser derivada dividindo o peso depositado (em gramas) pelo produto da densidade de níquel (8.907 g cm⁻³) e a área de superfície a ser depositada eletronicamente (em dm²), então, deve multiplicar-se por 100 para obter a espessura em micrômetros (μm).²

Alternativamente, a espessura média pode ser calculada diretamente da corrente e do tempo usando o seguinte cálculo:

$$T = \frac{12.294 I \cdot t}{A} \quad (2.1)$$

Onde;

T= espessura média (μm),

A= área que é galvanizada (dm²),

I = corrente que flui através do tanque galvanizado em amperes, e

t = tempo que a corrente flui em horas.

O cálculo acima é baseado na eficiência da corrente de 100% do cátodo². Na prática, será conveniente referir-se às tabelas para estimar o amperes-horas ou a corrente e o tempo necessário para obter uma espessura média desejada (tabela 2.6). A relação entre a corrente e a área I / A é conhecida como densidade de corrente. Verá, portanto, que a espessura média depende da densidade e do tempo da corrente, enquanto o peso do níquel depositado depende da corrente e da hora. Geralmente, em níquelar, a densidade de corrente será expressa em amp. dm⁻².

Densidade da Corrente (A dm ⁻²)	5 μ m	15 μ m	25 μ m	30 μ m	50 μ m
1	26	77	128	154	255
2	13	39	65	78	130
6	8.5	26	43	52	85
4	6.5	20	33	40	65
5	4.5	13	22	26	43

Tabela 2.6 - Tempo em minutos para depositar a espessura média indicada de níquel em várias densidades de corrente.²

2.5.4. CLD (Chemical Liquid Deposition)

É uma tecnologia de modificação de superfície comum usada para a modificação de superfície externa de catalisadores. Este método pode alterar o tamanho da abertura do poro e reduzir a quantidade de pontos ácidos na superfície do catalisador.⁴⁶

O processo modifica o diâmetro molecular que é maior do que o diâmetro de poro do catalisador que é depositado na superfície externa, onde alterarem-se os pontos ácidos do catalisador com a finalidade de obter uma elevada seletividade dos produtos e uma resistência preferível às propriedades de coqueificação, umas das vantagens deste método CLD é a utilização de equipamento simples que possuem baixo custo e fácil operação.⁴⁶

2.6. Métodos industriais para empregar Níquel sobre Cobre

Em muitas aplicações importantes, os revestimentos de níquel representam uma dupla função: i) fornecer um revestimento decorativo brilhante e, ii) conferir resistência à corrosão ou outras propriedades funcionais². A interposição de uma fase metálica entre o ambiente agressivo e o metal de base tem como objetivo proteger o metal estrutural do ambiente no qual encontra-se exposto, visto que suas propriedades mecânicas, físicas e químicas poderiam perder-se rapidamente. Frequentemente as técnicas usadas para a proteção dos metais são as seguintes:

- Formação de uma camada protetora por *imersão a quente*: inicialmente realiza-se o desengraxamento da superfície utilizando soluções alcalinas concentradas, posteriormente a peça é lavada por imersão em banhos de lavagens e secado, e afinal é feita a deposição de finas camadas de zinco sobre a superfície, de forma química e/ou eletroquímica, através da fundição do zinco.
- Pelo *meio eletrolítico por passagem de corrente*: resultando na deposição de um metal ou de uma liga sobre o substrato (zincagem, estanhagem, cadmeação, niquelagem).

- *Aspersão térmica ou metalização* (zinco, chumbo, estanho, alumínio): representa um processo no qual o metal de uso é aplicado em pó ou arame que é fundido dentro de uma pistola de metalização, isto é feito através de um fluxo de gás quente e expelida para pulverizar a superfície do metal a proteger.
- *Deposição química*: consiste em depositar um nitrato sobre um metal base por meio de um processo químico e posteriormente a liga será reduzida através de um fluxo químico.⁴⁷

2.7.

Novas tecnologias de deposição

Recentemente, surgiram novas tecnologias de deposição e outras avançaram ou melhoraram seus métodos. Alguns dos novos processos são:

- Vacuum polymer deposition (VPD)
- Atomic layer deposition (ALD)
- High-power pulsed magnetron sputtering (HPPMS or HIPLMS)
- Filtered cathodic arc deposition
- Glancing angle deposition (GLAD).²²

VPD e ALD surgiram recentemente como processos que podem atingir doping molecular, filmes finos de polímero e nanocompósitos. A deposição "JET de gás" também é composta por nanocompósitos. Processos como o GLAD podem atingir microestruturas únicas que não são possíveis com as configurações convencionais de fontes de substrato e processo de deposição.

Os filmes depositados pela HPPMS possuem alta densidade e excelente adesão ao substrato, o que os torna desejáveis para revestimentos tribológicos, resistentes à corrosão, revestimentos e aplicações eletrônicas.²²

2.8.

Aplicações atuais de revestimento e deposição

As aplicações de revestimentos na tecnologia atual podem ser classificadas nas seguintes áreas genéricas:

- Opticamente funcional - Óptica laser (reflexiva e transmissora), vidraças arquitetônicas, espelhos domésticos, espelhos retrovisores automotivos, revestimentos reflexivos e anti-reflexivos, revestimentos de absorção óptica, absorventes solares seletivos.
- Funcionais elétricos - Condutores elétricos, contatos elétricos, dispositivos ativos de estado sólido, isoladores elétricos, células solares.
- Mecânica Funcional - Películas de lubrificação, revestimentos resistentes ao desgaste e à erosão, barreiras de difusão, revestimentos duros para ferramentas de corte.
- Quimicamente Funcional - Resistentes à Corrosão por Revestimentos, revestimentos catalíticos, lâminas e palhetas do motor, tiras de bateria, equipamentos de uso marítimo.
- Decorativos, molduras de óculos, bijuterias, etc.²²

Outras Aplicações: Revestimento decorativo, Corrosão de alta temperatura, Corrosão ambiental, Fricção e desgaste, Conservação de Materiais, Ferramentas de corte, Combustíveis nucleares, Usos biomédicos, Usos elétricos, Filmes finos transparentes e condutores, Atrito e desgaste: Nanolâminas e super-redes, Ferramentas de corte etc.²²

2.9.

Vantagem e características únicas de materiais produzido por deposição de Níquel.

É útil indicar neste ponto algumas das características únicas dos materiais produzidos pelas tecnologias de deposição, as quais são:

- Versatilidade extrema de alcance e variedade de materiais depositados.
- Sobreposição de revestimentos com propriedades independentes das limitações composicionais termodinâmicas.
- Capacidade de variar a concentração de defeitos em amplos limites, resultando em uma gama de propriedades comparáveis ou distantes de materiais convencionalmente fabricados.
- Taxas de arrefecimento elevadas, disponíveis para depositar materiais amorfos.

- Geração de microestruturas diferentes de materiais convencionalmente processados, por exemplo, uma ampla gama de microestruturas - ultrafinas (grão submicrónico ou tamanho de lâmina) para filmes monocristalinos.
- Fabricação de formas finas e autônomas mesmo a partir de materiais frágeis.
- Benefícios ecológicos com certas técnicas.²²

2.10.

Importância do Níquel e critério de seleção de revestimento e deposição por Níquel

Os depósitos de níquel são excelentes para prevenir a corrosão, portanto, exibem um comportamento eletronegativo com relação ao mecanismo de proteção contra a corrosão e, por conseguinte, dependem do encapsulamento do substrato para serem eficazes. Como o depósito é um revestimento uniforme, desde que o substrato esteja em boa condição e corretamente preparado, a resistência a corrosão de longo prazo pode ser obtida em vários ambientes diferentes. A reação química que forma o depósito significa que o depósito não é níquel puro, mas uma liga de níquel e fósforo.

A uniformidade da deposição de níquel o torna altamente adequado para uso em componentes de engenharia, pois as tolerâncias usinadas de um componente não são deformadas pelo processo de deposição. A uniformidade do revestimento, e o fato de ele ser uma reação química conferem ao depósito de níquel uma série de propriedades que são vantajosas para várias aplicações. Além disso, o estabelecimento de um melhor processo de deposição está sujeito às variáveis que serão discutidas a continuação. A seleção de um processo de deposição particular depende de vários fatores:

- O material a ser depositado
- Taxa de deposição
- Limitações impostas pelo substrato, por exemplo, temperatura máxima de Deposição
- Aderência do depósito ao substrato
- Poder de lançamento y/o profundidade de penetração
- Pureza do material base, visto que influenciará no conteúdo de impureza no filme
- Aparelho necessário e disponibilidade do mesmo

- Custo
- Considerações ecológicas.²²

Várias técnicas de deposição de metal foram estudadas neste capítulo, tais como galvanoplastia, PVD, CLD e CVD. A galvanoplastia é um método composto por duas etapas que requerem uma deposição de camada que precede o passo de enchimento de revestimento para assegurar um condutor de baixa resistência para a corrente de chapeamento e para auxiliar na nucleação do filme.

O PVD, os átomos ou pequenos grupos de átomos são produzidos pela evaporação de uma fonte sólida ou fundida. Estes átomos são então transportados em fase gasosa de baixa pressão e depositados no substrato. A uniformidade e a cobertura são problemas no PVD, a cobertura de conformidade pode ser definida como o grau em que o filme cobre superfícies verticais e horizontais. A natureza do método PVD causa esse problema (ou seja, fraca cobertura de conformação).

A CVD possui importantes vantagens que podem ser úteis em dispositivos de $0.25 \mu\text{m}^3$. Enquanto o PVD entrega átomos ou pequenos grupos de átomos para a superfície do substrato, o CVD impregna moléculas. Essas moléculas podem adsorver/desossar ou difundir no filme em evolução muitas vezes antes de se decompor e ampliar o crescimento do filme (Figura 2.15).

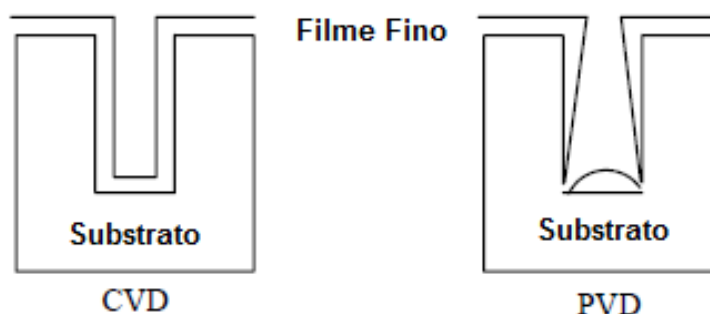


Figura 2.12 - PVD (direita) tem Cobertura Conformal Limitada Comparada à CVD (esquerda); Consequentemente, são formados filmes mais uniformes e a cobertura conformal é mais provável com CVD.³⁸

Diferente dos métodos discutidos neste capítulo, o método CLD é utilizado para recobrir equipamento e peças de maior envergadura na indústria naval e petroquímica. Além disso, é um método seguro e confiável para recobrir, visto que não necessita investir em equipamentos de alto custo.

Por outro lado, apresenta a possibilidade de depositar-se em diferentes materiais, já que utiliza a temperatura de difusão, enquanto CVD que, devido às altas de temperaturas de trabalhos, existem substratos que não podem ser depositados. O método PVD e CVD requer equipamentos complexos e os operadores com alta capacitação, enquanto os equipamentos de CLD são fáceis de usar. Alguns materiais não precisam tratamentos mecânicos antes da deposição; distinto às técnicas estudadas que necessitam limpeza, polimento e ataque químico, o CLD não utiliza materiais perigosos para o médio ambiente, distinto ao método de galvanoplastia que utiliza reagentes que ocasionam impacto ambiental. Com um controle detalhado de temperatura e pressão, mediante o CLD podem obter-se filmes grossos e finos.

Finalmente para obter maior conhecimento da síntese e caracterização de filmes de ligas do sistema Cu-Ni, a presente pesquisa tem como foco central o estudo do sistema Cu-Ni em substratos de cobre por meio de decomposição térmica do nitrato de níquel, subsequentemente será feito o processo de redução com H_2 e tratamento térmico para viabilizar a entrada por difusão do níquel depositado na superfície do substrato, conseguindo a interdifusão Cu-Ni (figura 1.1), com a intenção de expandir ainda mais as possibilidades de deposição por interdifusão através de um processo onde será utilizado Nitrato em pó e substrato sólido.

Mesmo que o método CLD seja novo e pouco explorado, no nosso trabalho aportamos o início de uma discussão teórica e experimental utilizando métodos de simulação computacional. Os filmes por método CLD de ligas do sistema Cu-Ni, a continuação será desenvolvida na Metodologia Experimental de esta pesquisa.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Processo de síntese química

A presente pesquisa é baseada em uma metodologia experimental (figura 3.1). O processo de síntese química foi abordado em quatro etapas, endossando-se com testes experimentais de laboratórios, e realizando-se análises estruturais dos materiais com técnicas de caracterização em cada uma das etapas:

- Etapa No.1: Preparação química e mecânica do substrato de cobre e desidratação do nitrato de Ni sobre a amostra.
- Etapa No.2: Calcinação do nitrato, para formar um filme fino de NiO na superfície do substrato e caracterizar.
- Etapa No.3: Após a obtenção das amostras cobertas de NiO, estas são reduzidas mediante fluxo de hidrogênio, onde o óxido é expulso da amostra, formando um filme fino metálico.
- Etapa No.4: Nesta última etapa faz-se tratamento térmico para difundir os metais e formar a liga inter-metálica Cu-Ni, para consequentemente caracterizá-la.

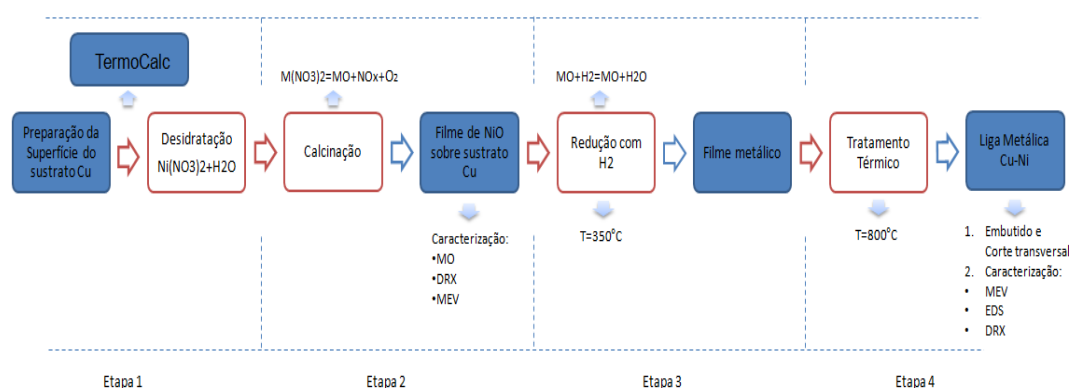


Figura 3.1 - Esquema da metodologia experimental do processo de síntese química.

3.1.1.

Etapa No.1: Preparação de substrato e desidratação de nitrato

A qualidade da deposição é fortemente influenciada pela preparação e/ou limpeza do substrato.³

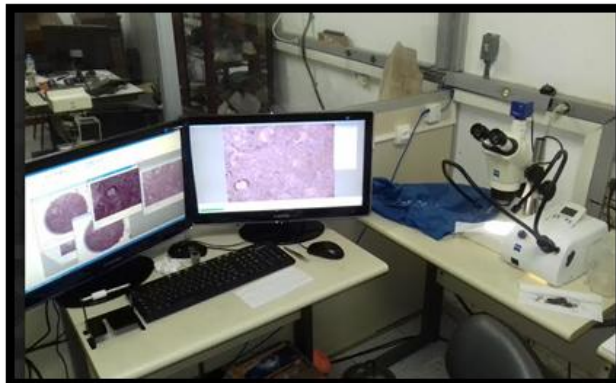


Figura 3.2 - Microscópio ótico utilizado para a análise do substrato, cedido pelo Laboratório de caracterização - Casa XXI/PUC-Rio.

Na presente pesquisa, o substrato de cobre utilizado possui forma de discos cilíndricos que contem uma pureza superior a 99% que foi submetida a um tratamento químico onde a amostra foi submergida em um béquer a uma temperatura de 70°C com uma solução líquida de 10% de ácido nítrico (à 65% v/v) e 90% de água destilada, a superfície do substrato foi estudada via microscópio ótico (MO) na figura 3.2.^{3, 48}

Tempo (t) Horas	Temperatura (T) °C
4	90 °C
3	100°C
2	110°C
2	120°C
1	130°C
3	140°C
2	150°C
1	160°C

Tabela 3.1 - Tempo e temperatura para favorecer a perda de massa de água do nitrato anidro.

Após a limpeza do substrato, ele será colocado em um béquer para posteriormente adicionar a quantidade de 3,5 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PA). Em

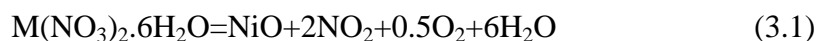
seguida, em uma manta, a temperatura será aumentada gradualmente (tabela 3.1), os béqueres serão pesados até chegar a um peso aproximadamente constante em cada temperatura, podendo verificar-se a perda de massa de água do nitrato anidro em função do tempo.

3.1.2.

Etapa No. 2: Calcinação

Consequentemente à etapa No.1, aumentamos a temperatura até 350°C, Nesse momento o nitrato prossegue a decomposição térmica, assim atingindo à calcinação da amostra, formando-se um filme de NiO sobre o substrato. A amostra também foi avaliada a amostra via MEV e DRX, onde se observou a qualidade da deposição.

A forma geral da reação para o nitrato de níquel é representada seguinte equação:



3.1.3.

Etapa No.3: Redução com hidrogênio

Em seguida, o substrato com a película NiO foi introduzido em um reator tubular a 350 °C em atmosfera comercial de H₂ (0.1308 L/min), por um período de uma hora para converter o NiO em Ni, figura 3.3.



Figura 3.3 - Reator tubular.

A reação química do óxido de níquel é descrita seguinte equação:



3.1.4.

Etapa No.4: Tratamento térmico

A temperatura é elevada até 800°C e parte do níquel metálico formado é difundido para o interior do Cu, assim formando-se cristais de ligas do sistema Cu-Ni abaixo da interface.



Figura 3.4 - Prensa metalográfica para embutimento à quente - LMTT/DEQM.

A profundidade de penetração foi determinada pelo tempo de tratamento térmico que foi variado de 3, 4 e 5hs.



Figura 3.5 – Cortadeira elétrica de precisão - LMTT/DEQM.

Consequentemente, as amostras foram caracterizadas por MEV/EDS, DRX e, finalmente, através do MEV-EDS, a interface foi avaliada e analisada em

diferentes pontos da amostra metálica, neste teste se usam a seção transversal das amostras obtidas.

As amostras foram submetidos a uma metodologia de preparação na qual se realizou um embutidos à quente é colocada em uma prensa de embutimento com uma resina condutora de baquelita preta com uma pressão de 125 a 150 kgf/mm² em um tempo de 10 min e um tempo de resfriamento de 5 min (figura 3.4) ^{49 50}. Em seguida as amostras foram cortadas pela metade com um disco de diamante (figura 3.5) ⁴⁹.



Figura 3.6 - Equipamento de polimento - LMTT/DEQM.

Depois foram feitos polimentos das amostras com a finalidade de obter uma superfície plana, livre de riscos e com alta refletividade as lixas de papel com abrasivo de 320, 500, 800, 100 e 1200 utilizando água como lubrificante (figura 3.6). No polimento as amostras são giradas 90° de uma lixa para outra, na figura 3.7, fazemos uma representação esquemática do método de lixamento com trabalhos em sentidos alternativo. ^{48, 49, 50}

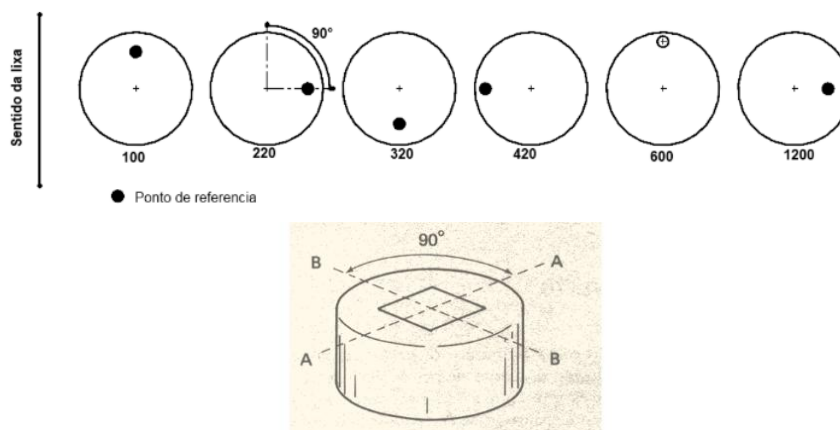


Figura 3.7 - Orientação para o lixamento (A-A direção do lixamento na primeira lixa; B-B direção na lixa subsequente). ^{49, 50}

Finalmente as amostras devem estar perfeitamente limpas e secas, por isso são utilizadas líquidas de baixo ponto de ebulição como álcool, e em seguida as amostras devem ser secadas rapidamente através de um jato de ar quente fornecido por um secador.^{48, 49, 50}

3.2.

Caracterização via MO, MEV/EDS e DRX.

Posteriormente ao tratamento térmico as amostras de cobre foram caracterizadas via MO, onde foi observada a influência do ataque químico na superfície da amostra, imediatamente as amostras foram reduzidas com H₂.

Após a etapa de redução e tratamento térmico, as ligas metálicas foram caracterizadas via MEV/EDS e DRX com incidência rasante, o estudo via MEV permitiu determinar a morfologia/topologia da superfície, assim como a determinação dos teores médios e locais de Ni, Cu e O. Os difratogramas de difração de raios-x via quantificação das fases cristalinas presentes a partir do método de Rietveld com parâmetros fundamentais (Figura 4.2) permitiram a comprovação da formação de ligas do sistema Cu-Ni, o qual confere que o Ni de fato está difundido de forma satisfatória para o interior do substrato. Além disso, a fração mássica da liga formada como função do tempo foi determinada variando-se o ângulo de incidência entre 1° e 5°.¹⁶

A determinação do perfil de concentração de Ni na interface foi quantitativamente estudada mediante um processo de embutido e depois um corte transversal, consequentemente foram caracterizadas as amostras via MEV/EDS, o que permitiu uma precisa avaliação da espessura do filme para cada tempo de tratamento térmico empregado.

3.2.1.

Microscópio ótico (MO)

O microscópio ótico foi utilizado para a análise do substrato e para caracterizar as amostras calcinadas:

- Microscópio óptico ZEISS cedido pelo Laboratório de caracterização DEQM da Pontifícia Universidade Católica de Rio do Janeiro (PUC-Rio).

A técnica de análise usada no MO foi campo claro.

3.2.2.

Difração de raios X com incidência rasante (DRX)

O equipamento usado para fazer as análises de Raios-X:

- D8 - Discover da Bruker da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC – Rio).

Nas análises feitas, foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Ângulo de incidência rasante de 1°.

3.2.3.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

O MEV usado para as análises de superfície e a seção transversal da liga Cu-Ni:

- JEOL-JSM 6510/LV da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

As técnicas de análises usadas no MEV foram:

- Elétrons secundários
- Retroespalhados.

Os tipos de análises composicionais (EDS) usadas foram:

- Espectros pontuais linha de varredura.
- Mapeamento de Raios X – Espécie Química

3.3.

ThermoCalc: Simulação com base de dados SSOL e SSUB3

Thermo-Calc é uma ferramenta importante para cálculos termodinâmicos, sendo frequentemente utilizados para fazer os seguintes cálculos:

- Equilíbrio de fase heterogênea estável
- Quantidades de fases e suas composições
- Dados térmicos como entalpias, capacidade calorífica e atividades
- Temperaturas de transformação, como liquidus e solidus
- Força motriz para transformações de fase
- Diagramas de fase (binário, ternário e multi-componente)
- Propriedades termodinâmicas das reações químicas.⁵¹

Os cálculos foram baseados em dados termodinâmicos que são fornecidos em um banco de dados e seguindo a técnica CALPHAD (Doravante Calculation of Phase Diagrams), o qual desenvolve os modelos para representar propriedades termodinâmicas, sendo possível alcançar o comportamento de fase de materiais multicomponentes altamente complexos baseados na extrapolação de propriedades de ordem superior de seus sistemas binários e ternários de ordem inferior, permitindo dessa forma, prognosticar as propriedades dos sistemas. Além disso, o método pode ser acoplado com formalismos cinéticos para ajudar a entender e prever os comportamentos dos materiais em condições afastada do equilíbrio, aumentando consideravelmente o seu valor. Thermo-Calc, supõe dois modos de operação: Modo gráfico e Modo de console.⁵¹

3.3.1. Bases de dados ThermoCalc

A qualidade das previsões é fortemente dependente da qualidade do banco de dados. Dessa forma, o software Thermo-Calc desenvolve fenômenos termodinâmicos e cinéticos complexos e demorados, já que acolhida uma grande biblioteca de sistemas avaliados para desenvolver esse trabalho. De essa forma, em nossa pesquisa serão utilizadas as seguintes bases de dados:

- SUB3: Usada para fases gasosas e óxidos (o nível tecnológico è usado principalmente no design e engenharia de liga e em materiais inorgânicos).^{51, 52}
- SSOL: Usada para ligas e metais (tem aplicações relacionadas com o design de liga, revestimentos, juntas, tratamento térmico e materiais inorgânicos).^{51, 52}

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, como primeiro ponto, são analisados as previsões e o comportamento termodinâmico dos materiais usados, as amostras analisadas na pesquisa são avaliadas através do software ThermoCalc. Posteriormente foram abordados os resultados dos estudos cinéticos e a caracterização das ligas desenvolvidas no trabalho. Os resultados do processo de síntese estão divididos em seções do mesmo modo em que foi explicado no capítulo anterior.

4.1.

Preparação de substrato e desidratação de nitrato

4.1.1.

Avaliação termodinâmica

Introduzindo os conceitos da termodinâmica, nesta secção, avaliaremos mediante a ferramenta de simulação “TermoCalc”, as previsões termodinâmicas do comportamento dos materiais usados em esta pesquisa. Dessa forma, com a finalidade de obter maior informação sobre o comportamento da liga elaborada, primeiramente, foi efetuada a modelagem da decomposição térmica do nitrato e na sequência a redução dos óxidos por hidrogênio.

4.1.1.1.

Decomposição do nitrato de níquel

No que se refere à decomposição térmica do nitrato hidratado, através do gráfico de especiação da figura 4.1, observa-se a viabilidade da decomposição térmica do nitrato de níquel em temperaturas próximas a 250°C. Assim, podemos estabelecer que a decomposição do nitrato que produzirá NiO é termodinamicamente viável na faixa de temperatura de interesse para o presente trabalho. Além disso, podemos observar que a partir da temperatura próxima a 250°C, além do NiO, NO₃ e N₂O₅ são formados no estado gasoso, o que nos

indica que a decomposição do nitrato inicial deve ocorrer de forma total entre 250 e 600°C.

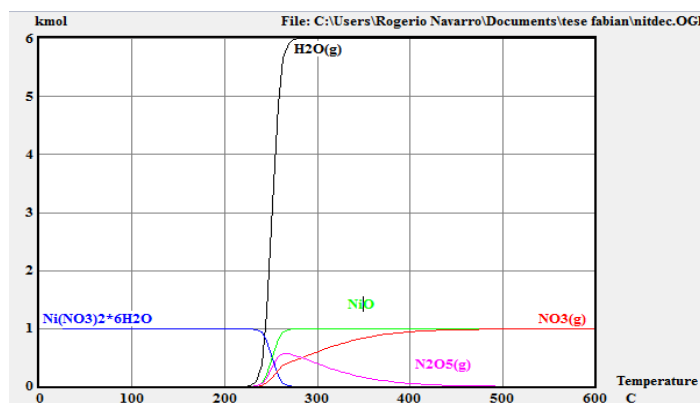


Figura 4.1 - Diagrama de especiação do nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)

4.1.1.2.

Redução: Formação de ligas Cu-Ni

Empós a decomposição e calcinação do nitrato, formando NiO , o mesmo deve ser reduzido à forma metálica na presença de uma atmosfera de H_2 .

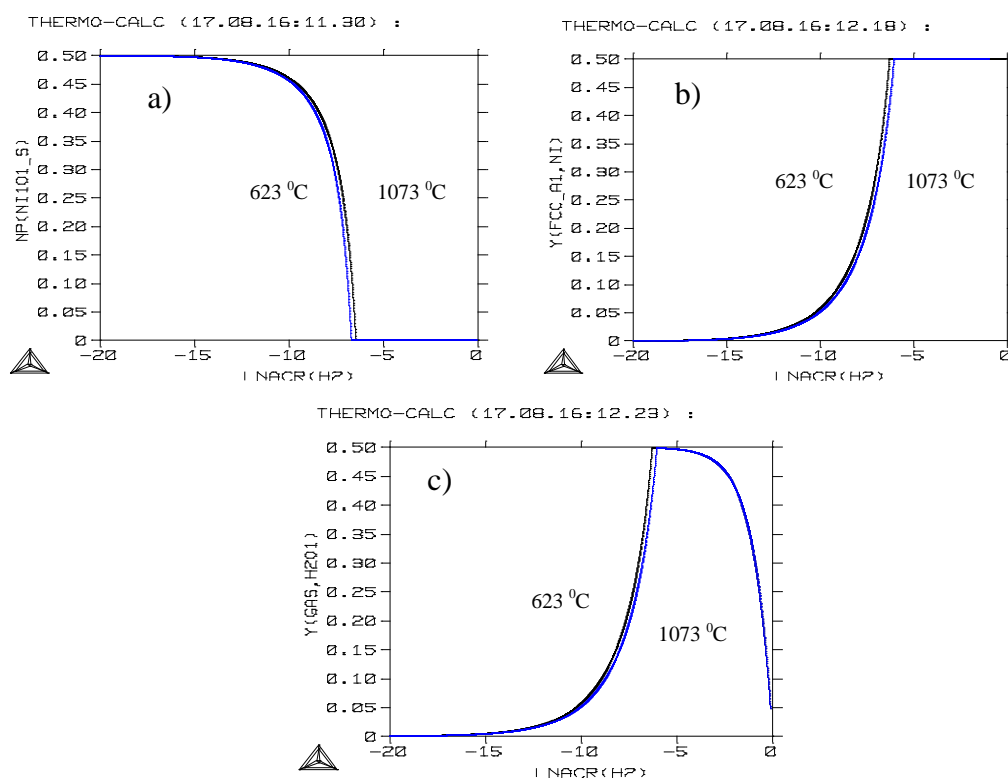


Figura 4.2 - Avaliação Termodinâmica/Redução: Diagrama de especiação do nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), onde ao estar exposto em uma atmosfera de H_2 , o a) NiO foi transformado completamente b) Ni e c) H_2O gás apresenta um aumento até atingir-se na presença de H_2 .

Observa-se no gráfico de fração (NiO) da figura 4.2 (a) que a redução é mais favorável a uma temperatura de 623°C em comparação da temperatura de 1073°C, sendo assim, ao acrescentar a pressão H_2 as frações de Ni são maiores conforme assinalado na figura 4.2 (b). Nesta sequência, na figura 4.2 (c) o gás (H_2O) apresenta um aumento atividade química quando é exposto á presença H_2 até atingir-se, onde a temperatura 623°C é mais eficiente.

Após o tratamento térmico, onde o níquel formado venha a difundir e formar ligas com o cobre presente no substrato. No intuito de avaliar a viabilidade termodinâmica da redução, nos diagramas de especiação (Figura 4.2) foram construídos empregando-se o software Thermocalc (Figura 4.3 – Macro).

```
GO POL
D-C NIO CU H2 N2 O3
S-R-S H2 GAS,,,,
S-C T=1073 P=1.013E5 N(NIO)=1 N(CU)=1 N(N2)=1 LNACR(H2)=-10 N(O3)=0
@@S-C T=1073 P=1.013E5 N(NIO)=1 N(CU)=1 N(N2)=1 LNACR(H2)=-10 N(O3)=0
C-E,,,,
S-A-V 1 LNACR(H2) -20 -0.1 0.01
STEP,,,
POS
```

Figura 4.3 - Macro de avaliação termodinâmica – Redução/Formação de ligas Cu-Ni.

Em resumo, ao observar a figura 4.2 de fração Ni, podemos estabelecer que a redução é mais favorável, sendo assim, as frações de Ni são maiores para a mesma pressão de H_2 em uma temperatura de 673°C.

4.1.1.3.

Oxidação: Comportamento em atmosfera oxidante

Na figura 4.4, o comportamento do Cu em uma atmosfera oxidante de H_2O , é formado o Cu_2O (figura 4.5 b), mas podemos observar que a essa mesma atmosfera oxidante não se forma CuO (figura 4.5 a), visto que Cu_2O forma primeiro uma camada de oxido.

```
GO POL
D-C NI CU O2 N2 H2O1
S-R-S H2O1 GAS,,,,
S-C T=873 P=1E5 N(N2)=10 N(CU)=1 N(NI)=0 LNACR(H2O1)=-1 N(O2)=0
C-E,,,,
S-A-V 1 LNACR(H2O1) -20 -0.01 0.1,,,,
STEP,,,
POS
```

Figura 4.4 - Macro de avaliação termodinâmica da corrosão por H_2O (Cu puro)

Observando o gráfico de fração ($CuO1_S$) da figura 4.5b, a uma temperatura de 1073°C é, mas eficiente que a temperatura de 873°C, sendo assim,

é indicado que a oxidação será mais expressiva em temperatura maiores, sendo de tal fato a Temperatura de 1073°C. (Figura 4.4 – Macro).

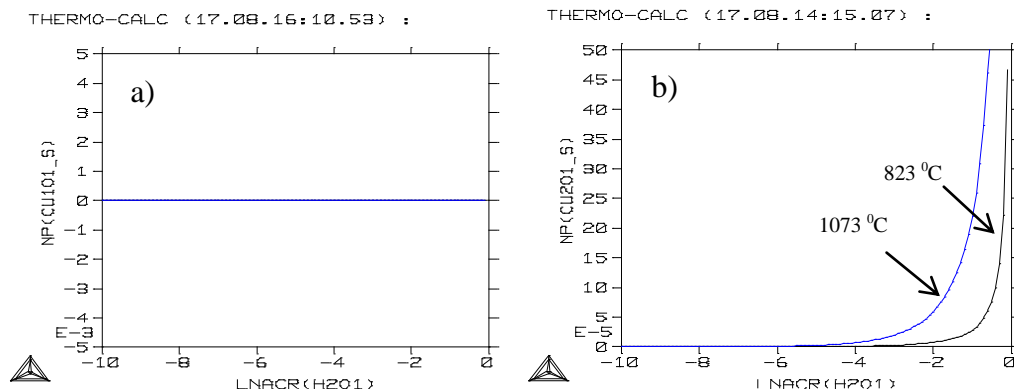


Figura 4.5 - Avaliação Termodinâmica da corrosão por H₂O (Cu puro): Diagrama de especiação do oxido de Cu, em uma atmosfera oxidante de H₂O, o a) CuO não é formado, visto que foi formado primeiro b) Cu₂O.

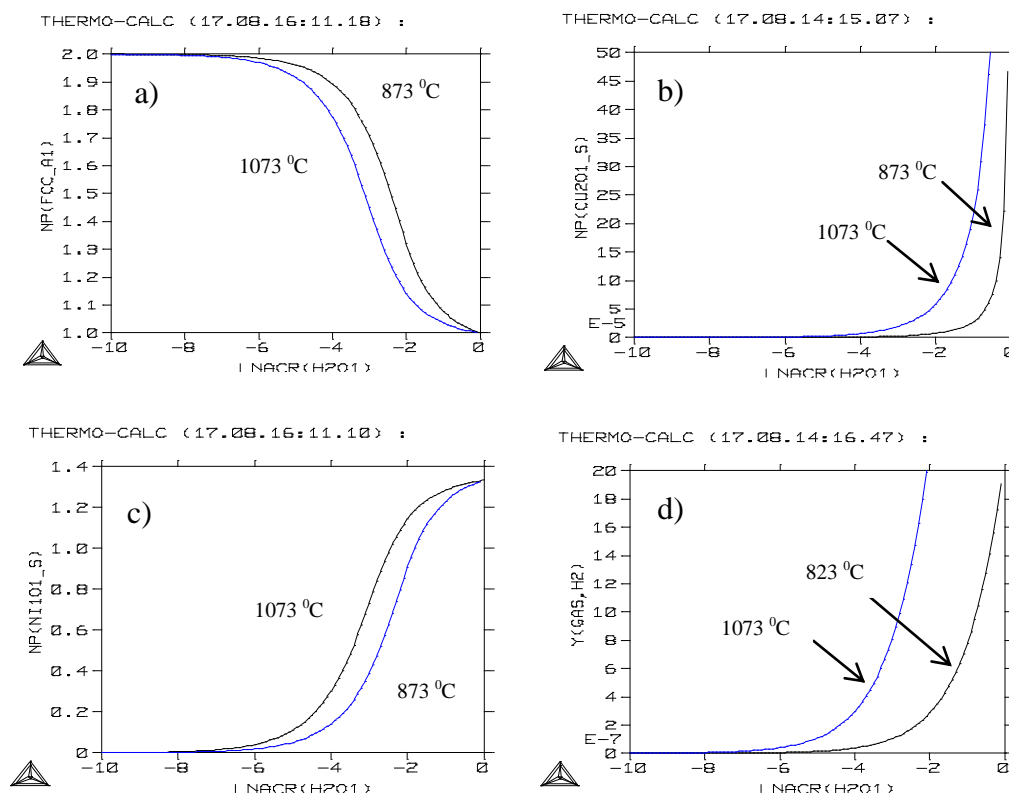


Figura 4.6 - Avaliação Termodinâmica da corrosão por H₂O (Cu – Ni): Diagrama de especiação do Cu-Ni. Na figura 4.6b, existe uma formação de Cu₂O por causa da ausência do Ni (figura 4.2a). Primeiro forma-se o NiO 4.6c) e depois o Cu₂O 4.6d).

A camada de Níquel pode funcionar como uma superfície passivadora, que protege a superfície contra uma corrosão progressiva. Isso acontece em

temperaturas elevadas, quando é mais expressivo o NiO, sendo que a maior quantidade de NiO representa, para a mesma atividade química de H₂O inicial. De fato, como esperado, o níquel, uma vez formando uma liga com o cobre, protege-o contra a ação oxidante da água (figura 4.6).

4.1.2.

Desidratação e decomposição térmica do nitrato de níquel

Considerando a metodologia proposta, tem-se como a primeira etapa do procedimento proposto a desidratação do nitrato (tabela 3.1). Este processo foi estudado em detalhe, acompanhando a perda de massa do sistema como função do tempo (Figura 4.7), tanto para a desidratação quanto na decomposição térmica do nitrato anidro produzido. O gráfico permite estabelecer que na primeira hora ao estar exposto a uma temperatura de 90°C acontece uma maior perda de massa de água do nitrato, consequentemente, ao evidenciar-se uma constante na perda de massa em função de tempo, a temperatura é aumentada para quebrar o equilíbrio termodinâmico existente, isto se deve à formação de uma camada sólida na superfície do nitrato. Afinal existe uma perda completa de água do nitrato a uma temperatura de 160°C em um tempo de uma hora.

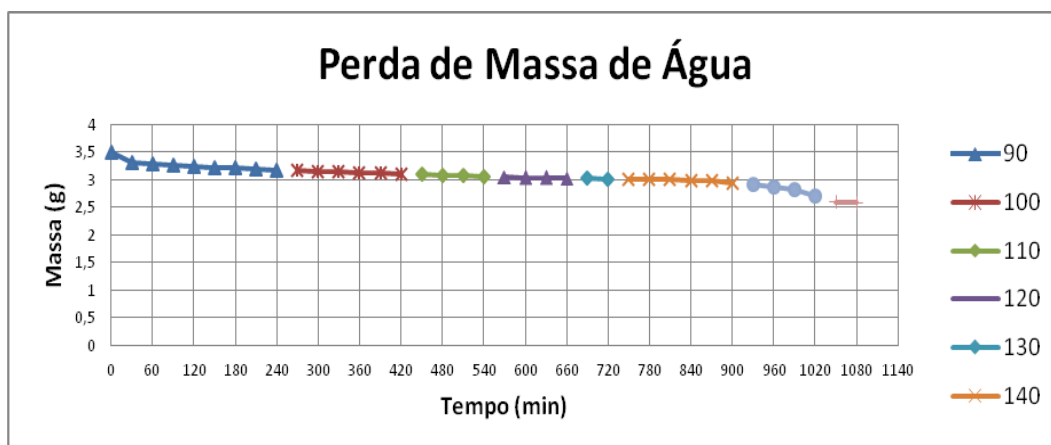


Figura 4.7 - Perda de massa de água do sistema substrato + nitrato como função do tempo e temperatura.

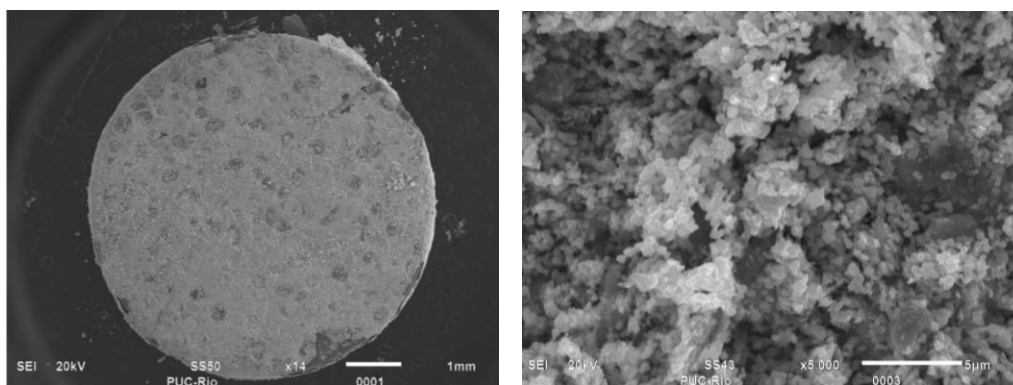
Depois da perda da massa de água do nitrato, a temperatura é acrescentada a 350°C, até obter uma calcinação completa (Tabela 4.1), finalmente, é formado NiO sobre a superfície da amostra (Figura 4.8).

Os valores calculados (teóricos) são muito próximos aos dados experimentais, sugerindo que a formação do NiO é oriunda da decomposição exclusiva do nitrato em forma anidra ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). Conforme mencionado, no procedimento experimental, é importante que a água seja removida lentamente, favorecendo a adequada adesão do nitrato anidro na superfície do substrato.

	Experimental	Calculado
H ₂ O	1,9201 g	1,9285 g
NiO	2,5799 g	2,5715 g

Tabela 4.1 - Balanço de massa para desidratação e Calcinação do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

a)



b)

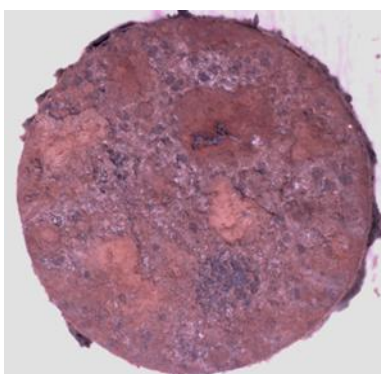


Figura 4.8 - Deposição de NiO em substrato de Cu referenciado no panorâmica superficial via MEV a) e panorâmico superficial via MO b).

4.2.

MEV e MO - Panorâmico do recobrimento de NiO

A partir da figura 4.8, podem observar-se as características morfológicas do filme de NiO que foram depositados, as amostras selecionadas foram

caracterizadas via MEV e MO e os dados obtidos em ambas as análises sugerem que o recobrimento do substrato foi em alguns pontos pleno.

Dessa forma, pode-se avaliar que o recobrimento do NiO no substrato de Cu gerou um mapa de EDS (Figura 4.9) que nos permite visualizar as regiões de maior concentração de cobre (amarelo) e níquel (rosa). Estes resultados reforçam as conclusões anteriores: o NiO se deposita em toda a superfície do substrato. Pode-se observar que o grosso do filme de NiO não é uniforme.

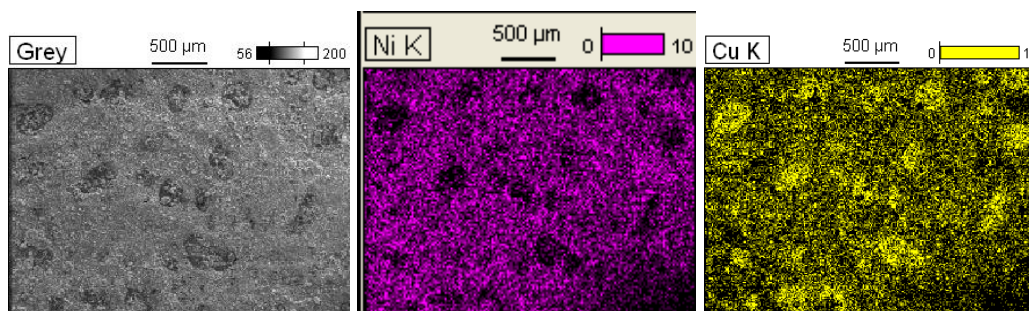


Figura 4.9 - Mapa MEV-EDS e Deposição de NiO em substrato de Cu.

4.3.

DRX de incidência rasante dos filmes de NiO produzidos

As amostras produzidas foram analisadas via difração de raios X com incidência rasante (ângulo de incidência de 1 grau) a partir do método de Rietveld, para poder quantificar as possíveis fases presentes depois da decomposição térmica. Em todos os filmes foram detectadas as fases NiO, CuO (Tenorita), e dois óxidos mistos de cobre e níquel (Figuras 4.10 a, 4.10b e 4.10c).

A presença do CuO pode ser explicada pela oxidação parcial do substrato em contato com o ar anterior ao processo de deposição do nitrato. Cabe resaltar que, devido a que nosso trabalho não foi utilizado um padrão apropriado (ex. filme de alumina), os valores encontrados após a análise dos difratogramas devem ser interpretados do ponto de vista qualitativo. Nas figuras (4.10b) e (4.10c) expõem-se as contribuições do NiO e CuO para o sinal medido.

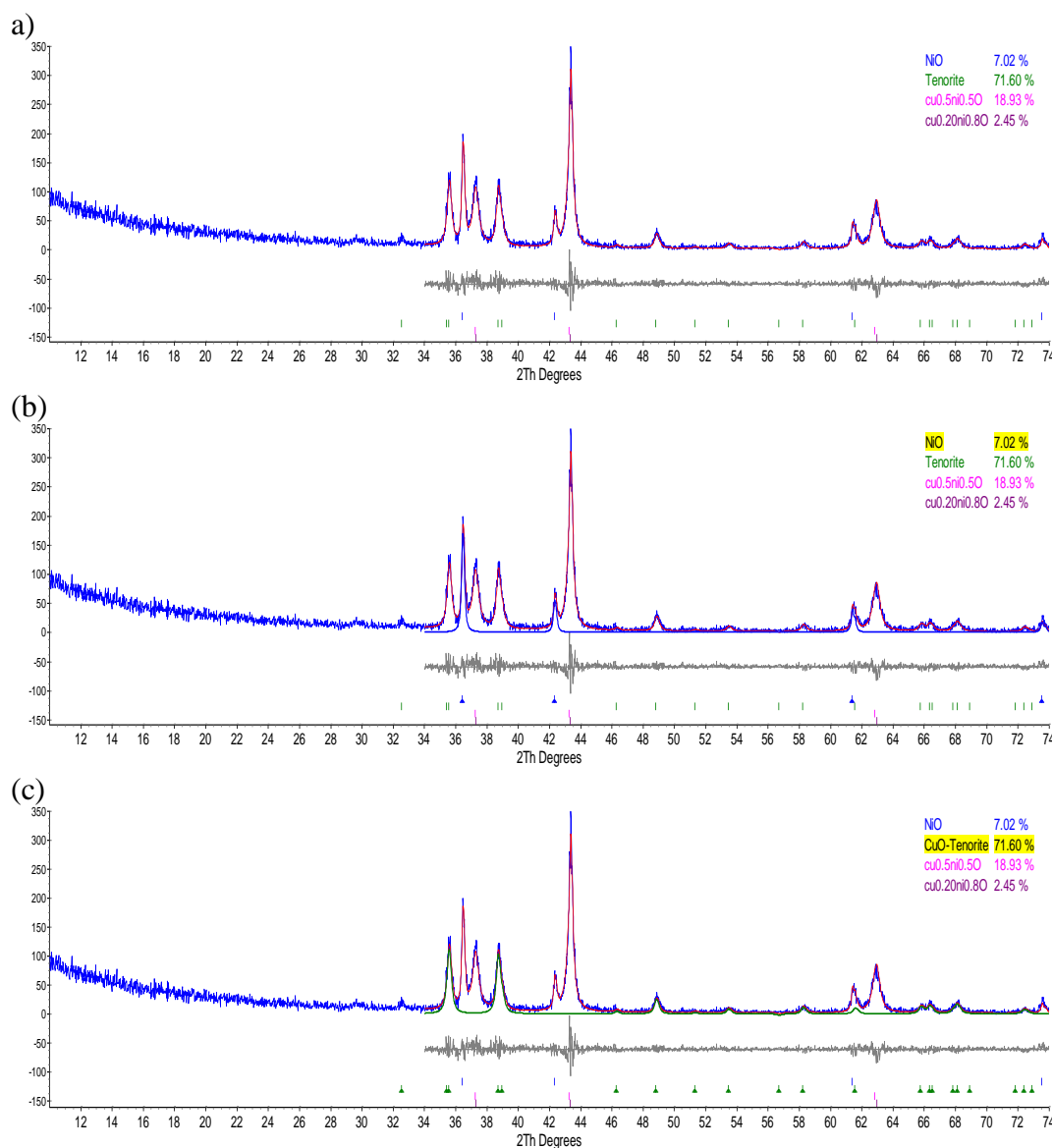


Figura 4.10 - Difratoograma característico do filme de NiO produzido.

4.4. Difração de raios-X (DRX) após redução e tratamento térmico

Por meio de DRX com incidência rasante (ângulo de incidência de 1°) pôde-se realizar a avaliação da eficiência dos processos de redução e tratamento térmico, mediante a quantificação (método de Rietveld) das fases metálicas presentes (Figuras 4.11). Desta forma, foi possível avaliar a fração mássica da liga formada como função do tempo correspondente de tratamento térmico.

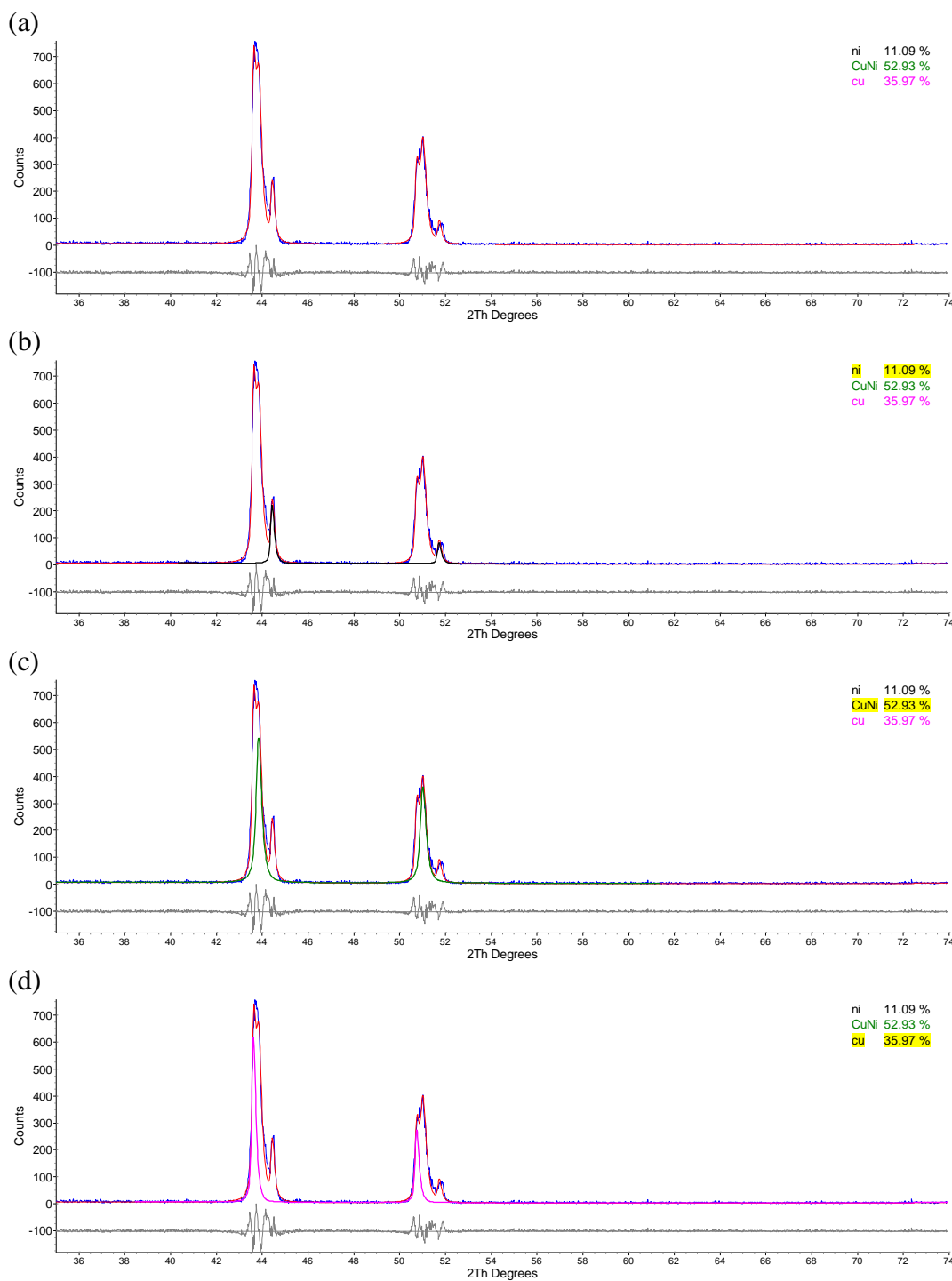


Figura 4.11 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 3h – ajuste geral (a), contribuição do Ni (b), Cu-Ni(c) e Cu(d).

Na Figura 4.11 é possível observar que a fração mássica de Ni é inferior à do Cu, já que para efeitos da presente pesquisa, a quantidade de Cu (substrato) deve ser maior que a do Ni produzido.

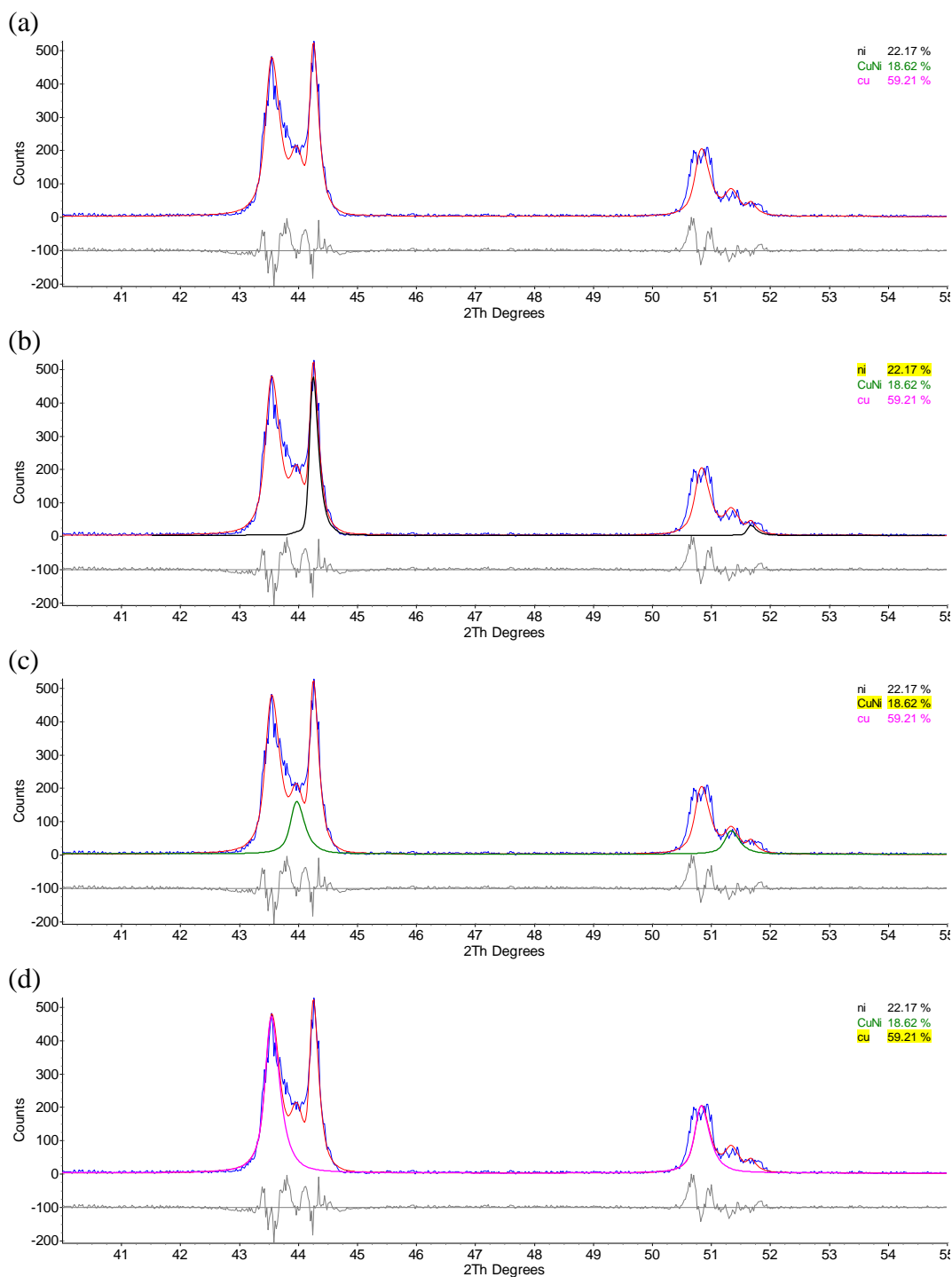


Figura 4.12 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 4h – ajuste geral (a), contribuição do Ni (b), Cu-Ni(c) e Cu(d).

Adicionalmente, observa-se a presença de quantidade apreciável da liga Cu-Ni (52,93%), sugerindo, desta forma, que a interdifusão esperada do Ni para o interior da matriz de Cu ocorreu de forma significativa. É importante mencionar que para esta análise, assim como para as análises conduzidas nas demais

amostras reduzidas, foi utilizado um padrão de alumina, para poder elevar a confiabilidade das frações mássicas calculadas.

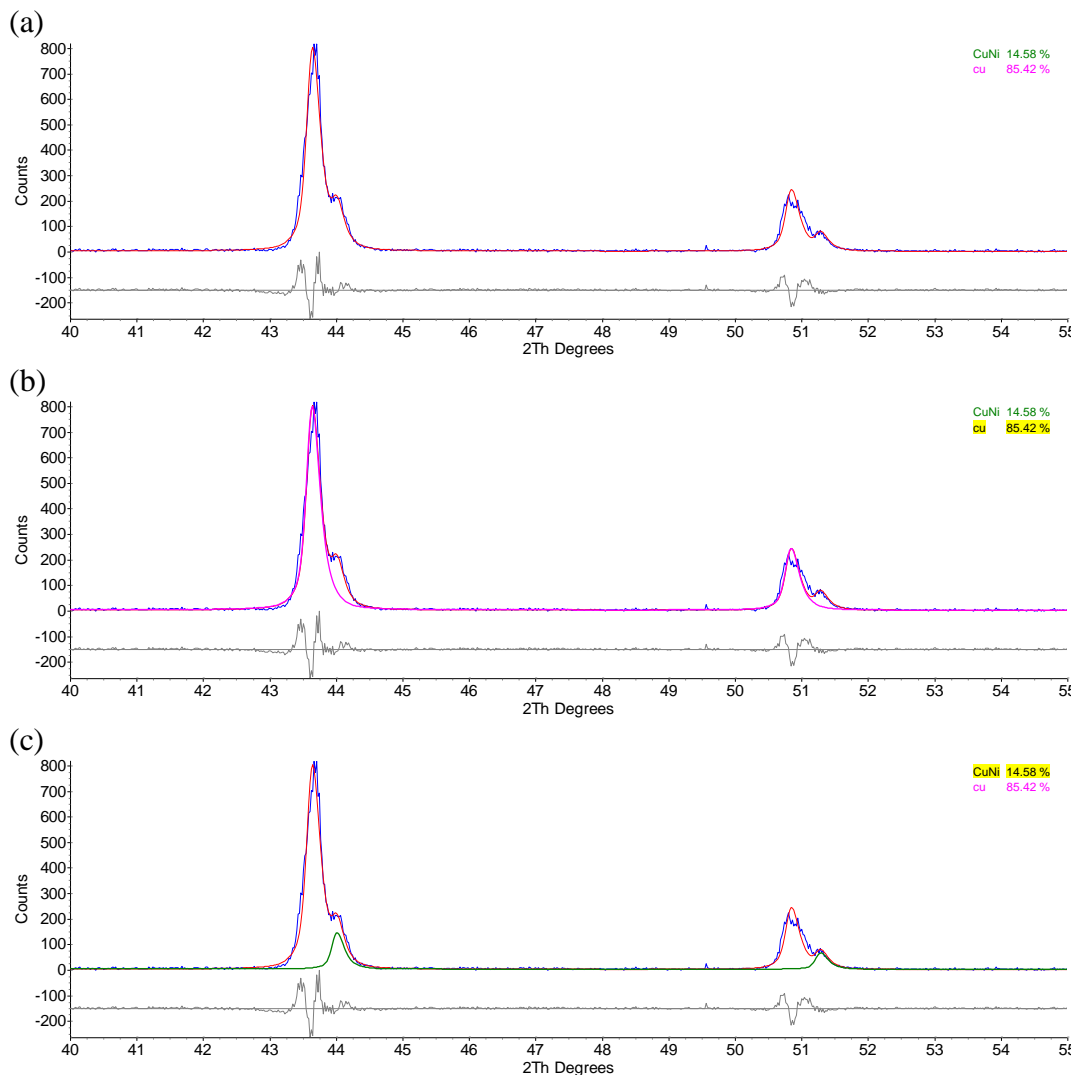


Figura 4.13 - Difratoograma da amostra reduzida com tempo de tratamento térmico de 5h – ajuste geral (a), contribuição do Cu(b), Cu-Ni(c).

No que se refere às demais amostras (Figuras 4.12 a 4.13), foi possível comprovar a formação da mesma liga Cu-Ni, porém, com frações mássicas inferiores à determinada para a amostra com tempo de tratamento de 3h. Tal fato poderia ser explicado pela existência de regiões na interface entre a camada de óxido e substrato, onde nenhum óxido se faz presente. Estes “defeitos” podem variar de amostra para amostra, configurando uma resistência à interdifusão desejada, o que poderia dificultar a correlação entre o tempo de tratamento e a quantidade de liga Cu-Ni detectada.

Finalmente, considerando o filme produzido com cinco horas, observa-se uma total ausência de Ni, que estaria associado ao metal que não foi difundido. Isto se explica pelo fato de que o filme de níquel produzido na superfície desse substrato difundiu totalmente na matriz de Cu, tal explicação aplica tanto pelo superior tempo de tratamento térmico como também pela inferior espessura do filme metálico formado em comparação com as demais amostras, isto é sustentado mediante análises de MEV panorâmicas nas amostras reduzidas.

4.5. MEV- EDS Panorâmico após redução e tratamento térmico

No presente tópico serão apresentados os resultados de análises realizados via MEV em condições panorâmicas para as três amostras produzidas em tempo diferentes. Consequentemente, são avaliadas a homogeneidade e a composição química da superfície, esse ultima se desenvolverá com a ferramenta de EDS.

4.5.1. MEV/EDS – 3horas

Na figura 4.14 observa-se a superfície do filme de níquel produzido. Como características relevantes, existe uma espessura irregular com camadas de elevada porosidade.

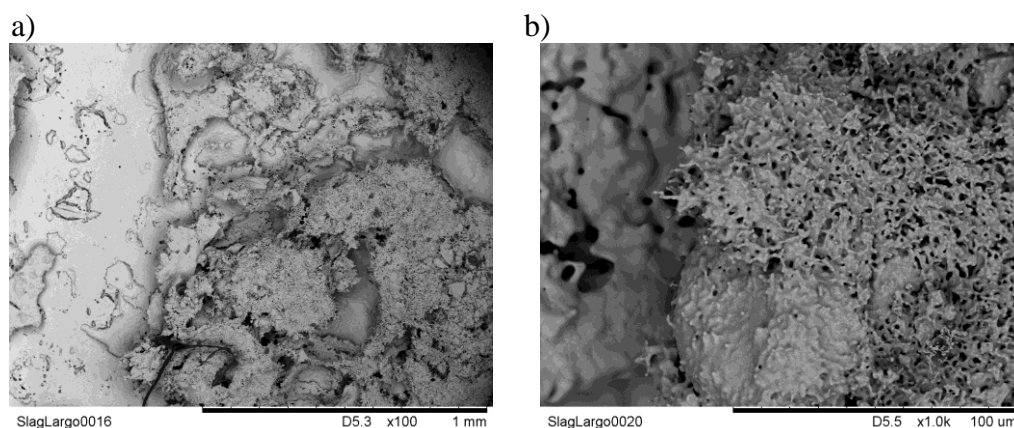
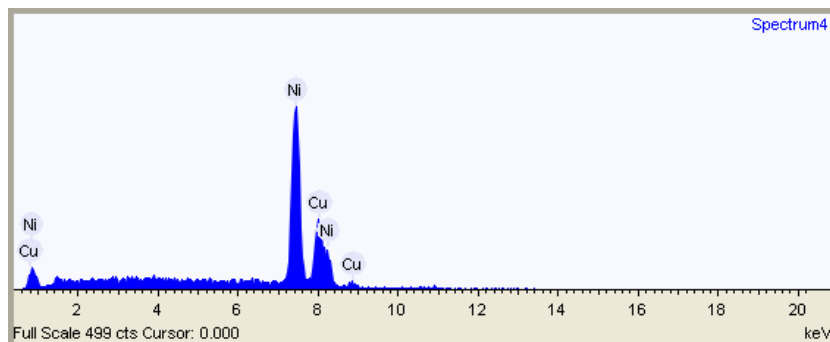


Figura 4.14 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 3 horas - aumentos de a) 100x e b) 1000x.

A expressiva espessura média do filme foi comprovada mediante a detecção via EDS de cerca de 90% em peso de níquel metálico ver figura 4.14. A imagem

sugere um recobrimento do substrato, porém, com um controle ainda deficiente da morfologia do filme depositado.



Summary results

Element	Weight %
Nickel	90.0
Copper	10.0

Figura 4.15 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 3 horas.

4.5.2. MEV/EDS – 4horas

Na Figura 4.16 é possível observar que o filme de níquel produzido apresenta uma superfície que ainda contém regiões evidenciando a presença de poros (Figura 5.16), porém, com uma variação de espessura consideravelmente maior em comparação ao filme produzido com 3h. Em ambos casos, as imagens sugerem o recobrimento completo do substrato.

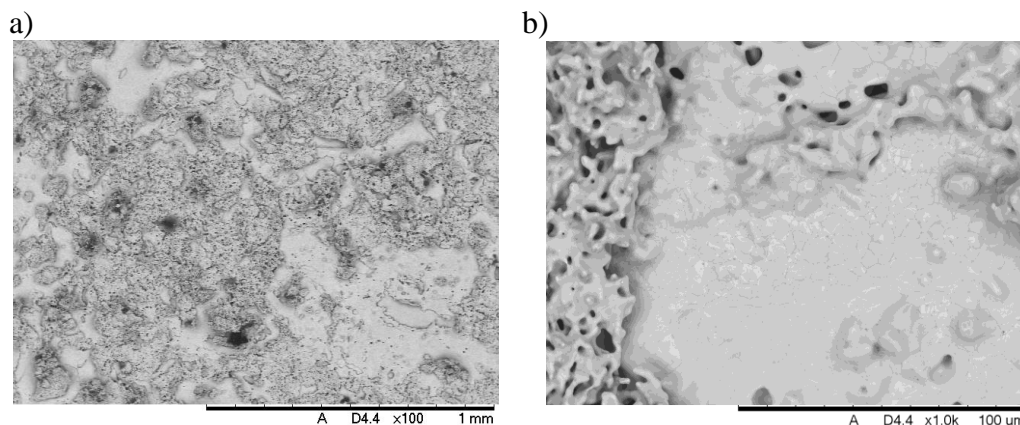


Figura 4.16 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 4 horas aumentos de a)100x e b)1000x.

A espessura média inferior do filme produzido com 4 h encontra-se refletida no valor, ainda expressivo, mas inferior da fração molar de níquel obtida via EDS, 24.62% em massa (Figura 4.17).

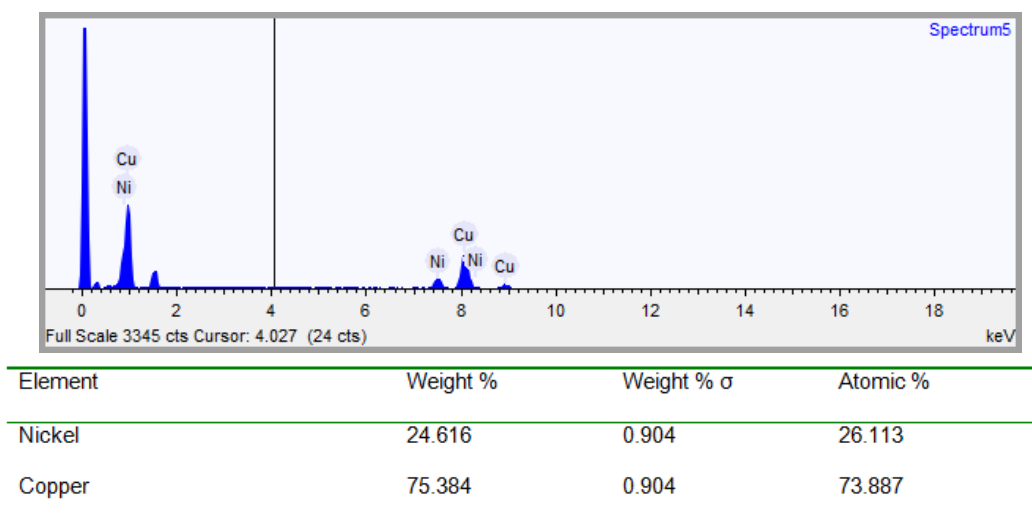


Figura 4.17 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 4 horas.

4.5.3. MEV/EDS – 5 horas

Na figura 5.18 observam-se imagens do filme de níquel produzido após 5h de tratamento térmico.

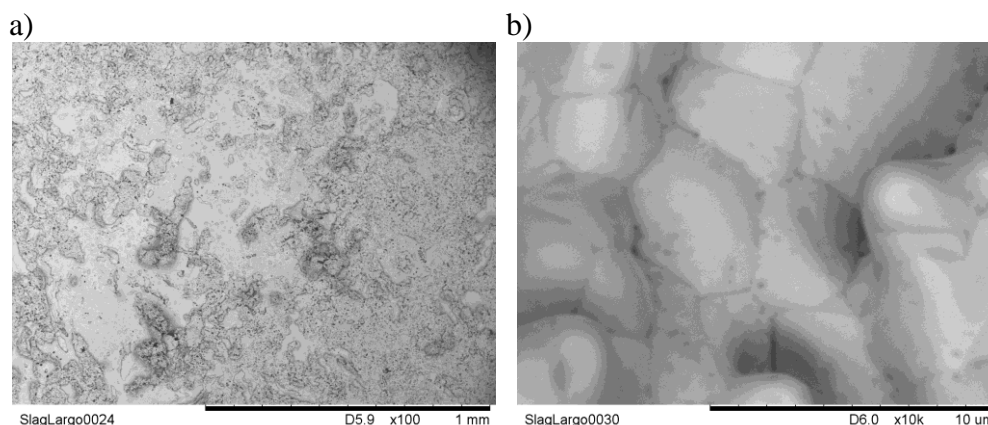
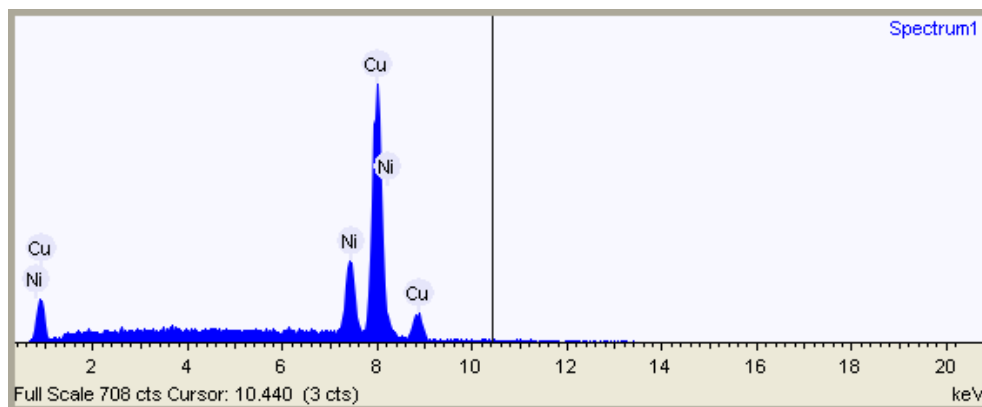


Figura 4.18 - Imagens de MEV da superfície do filme de Níquel produzido com 4 horas - aumentos de a) 100x e b) 10000x.

De forma similar às demais amostras, existe uma significativa porosidade, no entanto, com uma superfície muito mais homogênea em sua espessura, sugerindo que as condições de deposição foram bem controladas. A fração atômica de Ni apresentou no presente caso um valor de 52% equivalente as outras amostras o substrato foi o coberto.



Summary results

Element	Weight %
Nickel	52.0
Copper	48.0

Figura 4.19 - Espectro de EDS da região superficial da amostra produzida com 5 horas.

Finalmente, comparando os % em massa dos três filmes, onde as amostras de 3 e 5 horas apresentou as maiores %, atingindo sucessivamente a 90% e 52%, amostra de 4 horas apresentou o menor % em massa, próxima a 24.62%. A diferença de porcentagem em massa de cada amostra é sequente à espessura de filme antes de ser depositado.

4.6.

MEV. Transversal após redução e tratamento térmico

No presente tópico serão apresentados os resultados de MEV/EDS em sessões transversais de cada uma das amostras.

4.6.1.

MEV - 3 Horas

Na Figura 4.20 é analisada a sessão transversal da amostra produzida com 3h. Na imagem evidencia-se a resina (região escura) e duas regiões com tonalidades cinza distintas, uma mais escura, associada aos maiores teores de Ni, e outra mais clara, com predominância de cobre. Adicionalmente, percebem-se defeitos introduzidos durante o polimento usado na preparação das amostras para a análise.

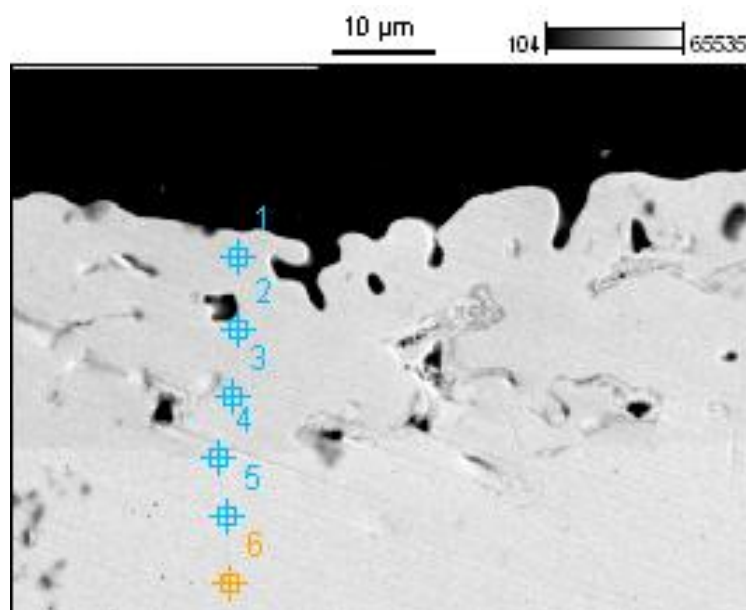


Figura 4.20 - MEV/EDS pontual.

Na Figura 4.21, observam-se as concentrações em fração mássica de Cu e Ni ao longo da interface. Os dados indicam uma apreciável interdifusão do Ni no interior do substrato, alcançando-se valores expressivos da ordem de 70%. A camada de filme Cu-Ni apresenta uma espessura da ordem de 19.23 microns.

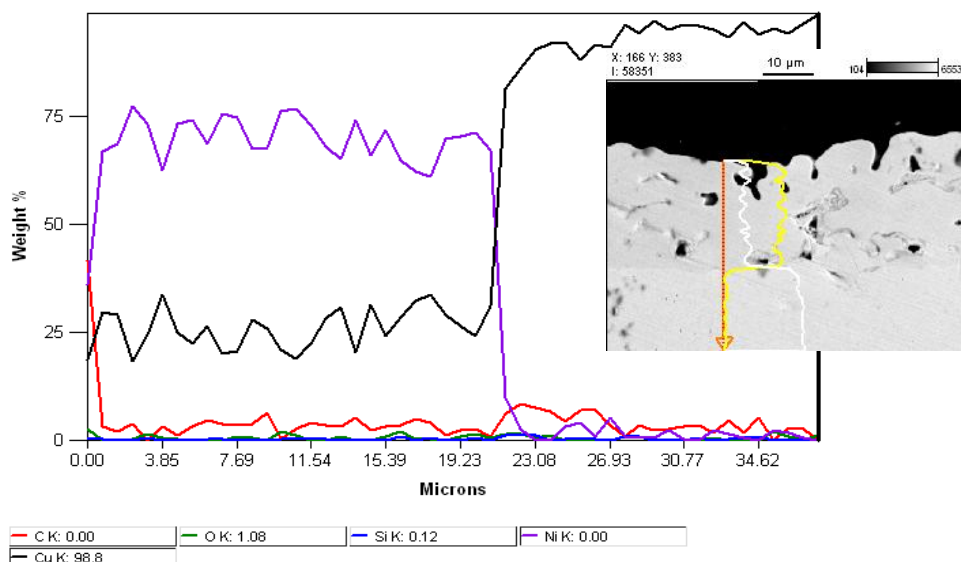


Figura 4.21 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 3h.

4.6.2. MEV - 4 Horas

Na figura 4.22 é possível observar uma região transversal da amostra produzida com 4h, bem como a concentração de Ni e Cu ao longo do filme Cu-Ni

produzido (região de tom de cinza mais intenso na parte superior da imagem). Conforme esperado, o teor de Ni deve ser mais elevado na superfície externa, reduzindo progressivamente ao aproximarmos da região mais clara da figura, onde o elemento Cu predomina.

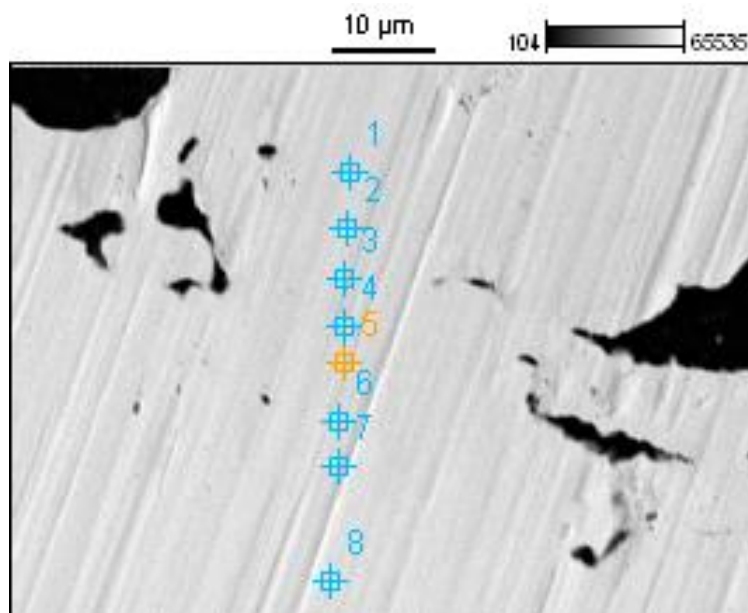


Figura 4.22 - MEV/EDS pontual.

Os dados de EDS pontuais são corroborados com as medidas de EDS em linha ao longo da interface (Figura 4.23). Nota-se que a fração mássica de Ni ultrapassa 75% na camada mais externa, obtendo-se uma espessura do filme CuNi da ordem de 38 microns, consideravelmente superior ao filme produzido com 4h.

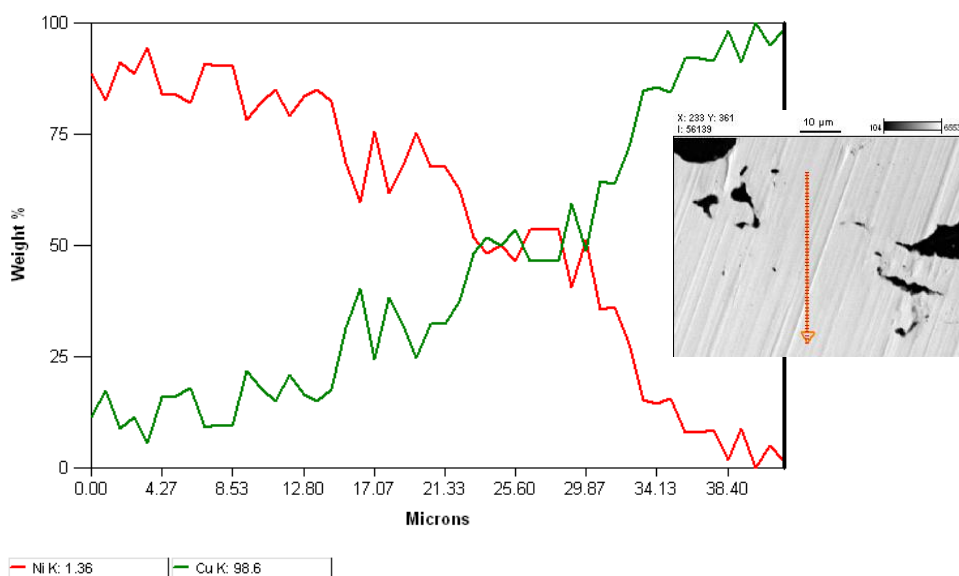


Figura 4.23 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 4h.

4.6.3. MEV - 5 Horas

Finalmente, os dados de EDS pontuais obtidos para a amostra produzida com 5h evidenciam um comportamento similar ao observado para a amostra de 4h. No entanto, a espessura do filme de Cu-Ni (14 microns), neste caso apresenta-se de uma maneira inferior, inclusive ao filme produzido com 3 e 4 horas, conforme sugerem os dados de EDS apresentados na figura 4.24.

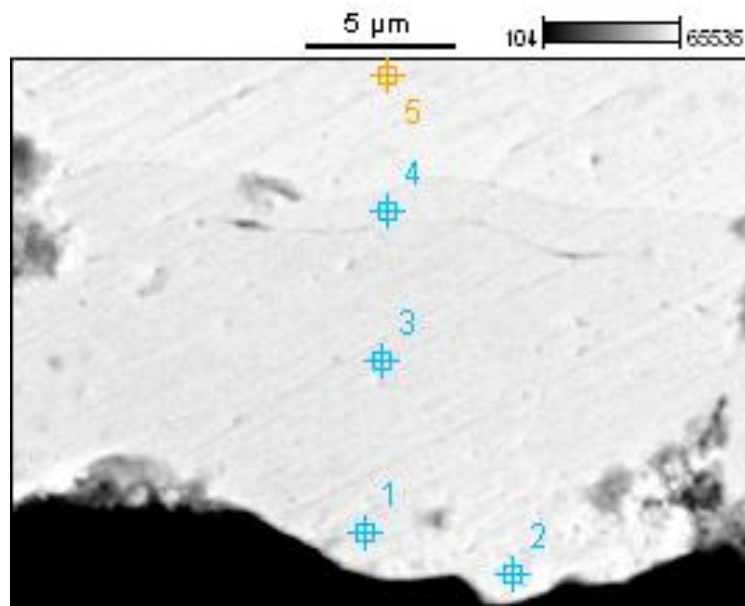


Figura 4.24 – MEV/EDS pontual

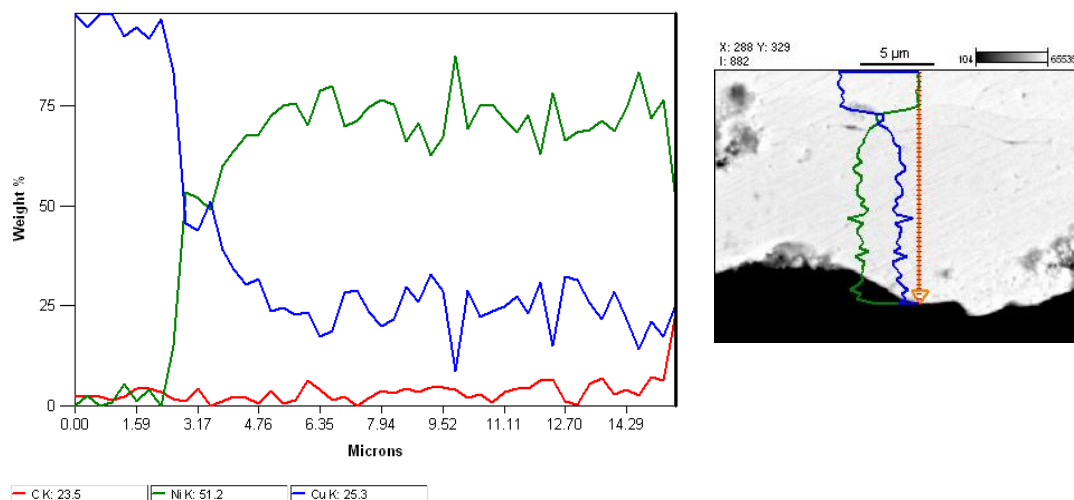


Figura 4.25 - Dados de EDS ao longo de sessão transversal do filme produzido com 5h.

Tal fato sugere que na produção desta amostra, defeitos superficiais (poros) foram introduzidos durante a etapa de deposição do nitrato, estes defeitos configuram resistências à entrada do níquel no substrato via difusão, resultando em um filme intermetálico mais fino (figura 4.25).

È importante estabelecer que, no que tange a fração mássica de Ni na camada de Cu-Ni formada, a qual pode ser mais uma vez nitidamente visualizada pela diferença de tom de cinza ao longo da interface, esta atinge a um valor equivalente ao obtido para a amostra produzida com 3h.

5 Conclusões

Neste tópico serão apresentados os principais resultados alcançados na presente pesquisa, que teve início com a realização de simulações com o software ThermoCalc, para avaliar a viabilidade dos processos desenvolvidos (decomposição térmica do nitrato de níquel e redução com H₂ para a formação de ligas Cu-Ni), além de resultados relacionados à caracterização das amostras via MO, MEV/EDS (panorâmico e transversal) e DRX com incidência rasante, comprovando a viabilidade de um processo mais simples quando comparado aos atualmente discutidos na literatura para a produção de recobrimentos metálicos anti-corrosão.

- No processo de desidratação do nitrato é essencial um controle detalhado de temperatura, já que a rápida saída de água, impedirá uma boa deposição do nitrato no substrato. É de resaltar que a saída de água, esta diretamente relacionado com a deposição do nitrato sobre substrato, observando-se uma excelente correlação entre ambos.
- A caracterização via MEV/EDS e MO dos filmes de NiO produzidos sugerem um recobrimento da superfície do substrato (Figuras 3.8 e 3.9). Do ponto de vista morfológico, os filmes apresentam elevada porosidade, fruto da saída de moléculas gasosas formadas durante a decomposição térmica do nitrato.
- O estudo realizado via DRX com incidência rasante nos filmes de óxido revelaram, conforme esperado, a presença de NiO e CuO, além de dois óxidos mistos de Ni e Cu. A presença de CuO pode ser explicada pela oxidação parcial do substrato, prévia ao processo de deposição.
- Após os processos de redução com H₂ (350oC) e tratamento térmico (800oC) na mesma atmosfera em tempos variados (3-5hs), foi possível detectar, tanto via DRX quanto MEV/EDS em sessões transversais, a ocorrência de considerável difusão do níquel formado para o interior do

substrato. A quantidade de níquel residual na superfície, assim como a profundidade de penetração no substrato são função tanto da espessura do filme inicial, quanto da possível presença de regiões na interface ainda não recobertas pelo óxido.

- Os dados de DRX obtidos com a amostra tratada com 5 horas evidenciaram a total ausência de Ni na superfície. Tal fato pode ser explicado pela inferior espessura do filme metálico inicial, além do superior tempo de tratamento térmico. Esses resultados foram comprovados via MEV panorâmico.
- Finalmente, pode-se concluir que a metodologia proposta, de natureza simples e baixo custo, permitiu alcançar o principal objetivo da presente pesquisa, em que uma camada de proteção contendo cristais de ligas Cu-Ni se encontrou presente em todas as amostras. Conforme discutido no tópico de avaliação termodinâmica, tal camada pode funcionar como uma proteção contra a ação de agentes oxidantes, aumentando a vida útil de peças e tubulações de cobre expostas a este tipo de ambiente.

6

Trabalhos futuros

1. Através do emprego do software Dictra, que é uma ferramenta para a realização de cálculos de interdifusão, avaliar a profundidade de penetração do níquel em cada uma das condições testadas.
2. Empregar lixas menos agressivas na preparação das amostras para análise de MEV transversal. Tal fato auxiliaria na identificação mais precisa dos perfis de interdifusão estabelecidos.
3. Realizar análises de FIB em amostras produzidas nos três tempos de tratamento térmico empregados. Dado que esta técnica envolve um desgaste pouco agressivo, além de poder alcançar uma resolução na escala nanométrica, imagens dos cristais das ligas Cu-Ni produzidas poderiam ser obtidas, sendo mais uma evidência em favor da produção das mesmas.
4. Realizar testes de corrosão em ambientes diversos, tais como, em forno tubular em atmosfera de ar sintético e temperaturas elevadas, e testes de eletrocorrosão, simulando condições em ambientes marinhos, tanto em amostras com o substrato puro, quanto amostras após a redução/tratamento térmico.
5. Realizar medidas de nanodureza em amostras de Cu puro e amostras após redução/tratamento térmico, de maneira a se poder entender o efeito da presença dos cristais de ligas Cu-Ni sobre as propriedades mecânicas superficiais do substrato que poderiam afetar eventuais processos mecânicos de conformação.
6. Estudar a influência de surfactantes, tal como o TRITON-X, visando melhorar a adesão do nitrato anidro depositado à superfície do substrato. Tal fato contribuiria consideravelmente para a eliminação de possíveis defeitos na interface que dificultam a posterior difusão do níquel para o interior do substrato de cobre.

- (1) Gentil, V. *Corrosão*, 3rd ed.; LTC., E., Ed.; Rio de Janeiro, 2007.
- (2) Rose, I.; Whittington, C. *Nickel plating Handbook*, 1st ed.; Institute, N., Ed.; Brussels, 2014.
- (3) International, N. *Basic Corrosion Course Manual*; Society, T. C., Ed.; 2011; Vol. 1.
- (4) Wang, L.; Zhao, L.; Huang, G.; Yuan, X.; Zhang, B.; Zhang, J. **Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating.** *Surf. Coatings Technol.* **2000**, *126* (2–3), 272–278.
- (5) Balachandran, R.; Yow, H. K.; Ong, B. H.; Manickam, R.; Saaminathan, V.; Tan, K. B. **Effects of ultrasonic field in pulse electrodeposition of NiFe film on Cu substrate.** *J. Alloys Compd.* **2009**, *481* (1–2), 336–339.
- (6) (CEDIC), C. E. de I. del C. *Manual de tubo y accesorios de Cobre*, 1st ed.; Madrid.
- (7) NFPA. *Hoja de seguridad VI - ACIDO NITRICO*.
- (8) ASM. **Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.** In *Handbook Volume 2*; 1991.
- (9) Técnicas., I. N. M. & L. | C. | I. Infomet News. Metais & Ligas | Cobre | Informações Técnicas. Disponível: <http://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=109/>. Acesso em Julho 2017.
- (10) Bresciani Filho, E. *Seleção de Metais não ferrosos*, 2nd ed.; Unicamp, Ed.; 1997.
- (11) Meethan, G. W.; Van de Voorde, M. H. **Materials for High Temperature Engineering Applications**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. **2000**, *1* (1), pp.68-82.
- (12) Gómez, E.; Pollina, R.; Vallés, E. **Nickel electrodeposition on different metallic substrates.** *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *386* (1–2), 45–56.
- (13) Ishihara, M.; Yumoto, H.; Akashi, K.; Kamei, K. **Zinc-nickel alloy**

- whiskers electrodeposited from a sulfate bath. *Mater. Sci. Eng. B* 1996, 38 (1–2), 150–155.**
- (14) Jaron, A.; Zurek, Z. **New porous Fe₆₄/Ni₃₆ and Ni₇₀/Cu₃₀ electrodes for hydrogen evolution - Production and properties. *Solid State Ionics* 2010, 181 (21–22), 976–981.**
 - (15) Nekhendz, I. E. Y.; Kharitonov, N. P. **Measurement Techniques**, 31, 5, 1962.
 - (16) Carreras, A. C.; Cangiano, M. D. L. A.; Ojeda, M. W.; Ruiz, M. D. C. **Characterization of Cu-Ni nanostructured alloys obtained by a chemical route. Influence of the complexing agent content in the starting solution. *Mater. Charact.* 2015, 101, 40–48.**
 - (17) Gebert, A.; Buchholz, K.; Leonhard, A.; Mummert, K.; Eckert, J.; Schultz, L. **Investigations on the electrochemical behaviour of Zr-based bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A* 1999, 267 (2), 294–300.**
 - (18) Glibin, V. P.; Kuznetsov, B. V.; Vorobyova, T. N. **Investigation of the thermodynamic properties of Cu-Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting. *J. Alloys Compd.* 2005, 386 (1–2), 139–143.**
 - (19) Metikoš-Hukovic', M.; Babic', R.; Škugor, I.; Grubac, Z. **Copper-nickel alloys modified with thin surface films: Corrosion behaviour in the presence of chloride ions. *Corros. Sci.* 2011, 53 (1), 347–352.**
 - (20) Badawy, W. A.; Ismail, K. M.; Fathi, A. M. **Environmentally safe corrosion inhibition of the Cu-Ni alloys in acidic sulfate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 2005, 35 (9), 879–888.**
 - (21) Antimicrobial Copper. *A Vantagem do Cobre: Um Guia para Trabalhar com o Cobre e suas Ligas*, 1st ed.; International Copper Association, L., Ed.
 - (22) Martin, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. *Science, Applications and Technology.* Elsevier Inc. 2010, pp 865–880.**
 - (23) Carbonari, M. J.; Martinelli, J. R. **Effects of Hot Isostatic Pressure on Titanium Nitride Films Deposited by Physical Vapor Deposition - 2. Structural Zone Model. *Mater. Res.* 2001, 4 (3), 163–168.**
 - (24) Zapata, A. F. **Produccion y Caracterizacion de Monocapas de Carburo**

- de Zirconio Variando la Temperatura del Sustrato**, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2007.
- (25) Ivonne, G.; Gonz, C. **Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrO**, Universidad Nacional de Colombia y Universidad de Cádiz, 2012.
 - (26) Donald M. Mattox. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. Noyes Publications: New Mexico 1998.
 - (27) López Pavón, L. A. **Síntesis Y Caracterización De Nanopartículas Y Películas Delgadas Por Métodos Físicos a Partir De Aleaciones Con Efecto De Memoria De Forma**, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
 - (28) Bunshah, R. F. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2nd ed.; Noyes Publications, Ed.; Los Angeles, 1994.
 - (29) Gomes, M. de A. **Influência do Tratamento Térmico Sob Vácuo na Condutividade Elétrica e Porosidade de Filmes Níquel - Zircônia Estabilizada com Ítria (Ni-Zei), Depositados por Spray-Pirólise**, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2011.
 - (30) Burakowski, T.; Wierzchoń, T. **Surface engineering of metals : principles, equipment, technologies**. *CRC Ser. Mater. Sci. Technol.* **1999**, 592 p.
 - (31) Frey, H.; Khan, H. R. *Handbook of Thin-Film Technology*, 1st ed.; Springer, Ed.; Berlin, 2015.
 - (32) Vázquez, A. J.; Damborenea, J. j. de. *Ciencia e Ingenieria de la Superficie de los Materiales Metálicos*, 1st ed.; CSIC, Ed.; Raycar, S.A. Impresores: Madrid, 2000.
 - (33) Zakar, E.; Chen, A.; Burke, R.; Hirsch, S. G.; Strnad, N.; Mulcahy, J. **Characterization of Magnetron Sputtered Copper-Nickel Thin Films and Alloys**. *ARL - US Army Res. Lab.* **2016**, 1 (1), 12.
 - (34) Marulanda-Arevalo, J. L.; Castañeda-Quintana, S.; Perez-Trujillo, F. J. **Aluminum coating by fluidized bed chemical vapor deposition on austenitic stainless steels AISI 304 and AISI 316**. *Dyna* **2015**, 82 (189), 22–29.
 - (35) Choy, K. L. **Chemical vapour deposition of coatings**. *Prog. Mater. Sci.*

- 2003**, 48 (2), 57–170.
- (36) Barcelos, I. D. **Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre**, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
 - (37) Bakovets, V. V.; Mithin, V. N.; Gelfond, N. V. **Mechanism of Ni film CVD with a Ni(ktfaa)₂ precursor on a silicon substrate**. *Chem. Vap. Depos.* **2005**, 11 (8–9), 368–374.
 - (38) BuFaroosha, M. **Precursors For Copper Chemical Vapor Deposition**, Louisiana State University, 2002.
 - (39) Araújo Júnior, J. N. **Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição**, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
 - (40) Di Bari, G. A. **Electrodeposition of nickel (Nickel plating)**. *ModernElectroplating*. 2011, pp 79–114.
 - (41) Julve, E. **“Historia de la galvanotecnica y técnicas afines”**. *Anales de Química* 105(2009) 227–233.
 - (42) Moutinho., J. D. F. **Produção de filmes finos multicamada Al/Ni por eletrodeposição**, 2011.
 - (43) Ceconello, E. L. S. **Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre**. 2006.
 - (44) Rashidi, A. M.; Amadeh, A. **The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings**. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, 204 (3), 353–358.
 - (45) S.K. Ghosh, P.K. Limaye, S. Bhattacharya, N.L. Soni, A. K. G. **Effect of Ni sublayer thickness on sliding wear characteristics of electrodeposited Ni/Cu multilayer coatings**. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, 201.
 - (46) Zhang, H.; Luo, M.; Xiao, R.; Shao, S.; Jin, B.; Xiao, G.; Zhao, M.; Liang, J. **Catalytic conversion of biomass pyrolysis-derived compounds with chemical liquid deposition (CLD) modified ZSM-5**. *Bioresour. Technol.* **2014**, 155, 57–62.
 - (47) Pereyra, C. A. G. y A. M. **Electrodeposición: Procesos Catódicos Recubrimientos Metálicos**. pp 1–26.
 - (48) André Luís de Brito Baptista. **O Ensaio Metalográfico no Controle da Qualidade**; Niteroi.

- (49) Juliano Nestor Borges. **Preparação de Amostras para Análise Microestrutural.** *Laboratório de Caracterização Microestrutural Análise de Imagens.* Santa Catarina 1992, p 53.
- (50) Rohde, R. A. ***Metalografia preparação de amostras - Uma abordagem pratica Versão 3.0;*** 2010.
- (51) Stockholm Technology Park. **Thermo-Calc / Database Guide.** Foundation of Computational Thermodynamics Stockholm, Sweden: Stockholm p 73.
- (52) Thermo-Calc Software. **Thermodynamic and Mobility Databases Overview.** p 16.