

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

# **Produção de Filmes Finos Multicamada Al/Ni por Eletrodeposição**

Jorge David Ferreira Moutinho

Licenciado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais,  
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação realizada sob orientação da

**Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões**

do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Outubro de 2011

<i>CANDIDATO</i>	Jorge David Ferreira Moutinho	<i>Código</i>	100508030
<i>TÍTULO</i>	Produção de filmes finos multicamada Al/Ni por eletrodeposição		
<i>DATA</i>	07 de Outubro de 2011		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F103- 16h00		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Professor Doutor Aníbal José Reis Guedes	DEM/EEUM
	<i>Orientador</i>	Doutora Sónia Luísa Santos Simões	DEMM/FEUP

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas pessoas que, de alguma forma, tornaram possível a realização deste trabalho, com o acompanhamento e apoio, durante os seis meses de desenvolvimento do estudo.

Em primeiro lugar, agradeço à Doutora Sónia Simões, orientadora científica, sempre presente no acompanhamento. Pela sua compreensão, quanto a algumas limitações inerentes à minha pessoa, pela paciência e dedicação, pelas suas valiosas sugestões muito práticas na fase experimental, na elaboração da tese e que se tornaram fundamentais para a conclusão deste estudo.

Em particular ao Professor Doutor Manuel Vieira, pela oportunidade que me deu para realizar este estudo, que é uma área de grande interesse e nova para mim, pela aposta na minha pessoa, para realizar a investigação, pela ajuda e fornecimento de bibliografia, assim como pelos esclarecimentos de dúvidas, pelas sugestões dadas, e pela ajuda fornecida no acesso a equipamentos de uso necessário, pela forma disponível como atendeu a todas as questões e ainda pela sua amizade e companheirismo.

À Professora Doutora Filomena Viana por todo o seu interesse e apoio e auxílio à parte experimental e laboratorial, pelas suas sugestões, chamadas de atenções e críticas construtivas, questões pertinentes sempre no intuito de estimular o meu pensamento e o sentido de análise. Também agradeço os vários momentos de troca de impressões que me permitiram realizar este estudo num ambiente agradável e descontraído.

À Nini, Riri, Lili e Fifi, pelo bom acolhimento, companhia e momentos descontraídos passados juntos. Em especial a Elsa pela sua sempre boa disposição e alegria, agradável companhia e ajuda. Ao Tito e Tiago pela iniciação ao funcionamento dos equipamentos, conselhos e pelas suas sempre constantes ajudas ao esclarecimento de dúvidas. Ao Ruben, pela sua sincera e completa disponibilidade, pelas suas explicações e esclarecimentos, quer teóricos, quer experimentais que foram fundamentais para a compreensão de determinados aspectos.

À sr<sup>a</sup>. Amélia Sousa e sr. Ramiro Soares pela vossa prontidão e disponibilidade no auxílio da preparação e execução experimental de algumas tarefas oficinais e laboratoriais.

À Doutora Daniela Silva e ao Mestre Rui Rocha do CEMUP pela sua simpatia e cooperação nas observações em Microscopia Eletrónica de Varrimento.

À dr. Laurinda, minha querida tia, muito importante nesta última etapa, a da redação/correção.

Ao Rui e à Anabela, pela amizade especial, apoio e ajuda.

E por último, não poderia deixar de expressar o meu muito obrigado aos meus queridos pais e irmão, que sempre me têm proporcionado, ao longo da vida, um incondicional apoio e ajuda: Agradeço-lhes pela paciência, compreensão, coragem e amparo, atitudes, estas que me foram fundamentais para vencer os momentos de dúvidas e de insegurança.

A todos expresso o meu sincero agradecimento.

## Resumo

O estudo consistiu na definição das condições para a produção de filmes finos multicamadas de Ni/Al por eletrodeposição. Com este trabalho pretende-se produzir os filmes finos por eletrodeposição para efetuar ligações por difusão no estado sólido, de compostos intermetálicos entre si e a outros materiais, e, assim, ser uma alternativa a outros métodos de produção mais dispendiosos e de implementação industrial mais complexa.

Inicialmente foram efetuados deposições de níquel num substrato de alumínio com tempos de decapagem de 1,5 e 2,0 minutos e com duas densidades de corrente 4,5 e 7,0 A/dm<sup>2</sup>. Através de microscopia ótica (MO) foi observado, para uma densidade de corrente de 7,0 A/dm<sup>2</sup> e tempo de decapagem de 2 min, que o filme depositado era uniforme e aparentemente aderente.

Posteriormente, iniciou-se a experiência e o estudo da deposição de alumínio em substrato de grafite. Selecionou-se o tipo de eletrólito a utilizar para a deposição, assim como a melhor proporção molar do cloreto 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]Cl/AI<sub>3</sub>. Os ensaios de deposição foram executados com densidades de corrente de 2,0, 4,0 e 8,0 A/dm<sup>2</sup> e tempos de deposição de 30, 60 e 90 min. Os tipos de depósitos foram observados por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) com espectrometria de dispersão de energia (EDS) e difração de elétrons retrodifundidos (EBSD). Observaram-se aglomerados de grãos de reduzido tamanho para tempos menores. Para tempos de deposição semelhantes, a quantidade de alumínio depositada é maior para densidades de corrente mais elevadas. Também se observaram resíduos do eletrólito originado por uma deficiente limpeza após a deposição.

Para finalizar realizaram-se também deposições de filmes alternados de Ni e Al com as seguintes combinações: Al/Ni e Ni/Al/Ni. A espessura do filme de Ni pretendida foi de 4 µm e do Al de 6 µm. Observou-se nos dois casos, a presença das camadas depositadas de Ni e Al e verificou-se na deposição de filmes Ni/Al/Ni uma falta de adesão notória comparativamente com filmes Al/Ni.

## Abstract

The study was focused on the production of multilayer Ni/Al film by electrodeposition. This multilayer Ni/Al thin film can be used to promote bonding of intermetallic alloys between themselves and other materials.

In this investigation, Ni films were deposited on a substrate of aluminum with two current densities of 4.5 and 7.0 A/dm<sup>2</sup>. The characterization of the Ni films was performed by optical microscopy (MO). For a current density of 7 A/dm<sup>2</sup> and time of 2 min of etching the deposited film was uniform and apparently adherent.

After this, the deposition of aluminum on graphite substrate was studied. The type and best molar ratio of electrolyte to be used for the deposition was selected. The deposition tests were carried out with current densities 2.0, 4.0 and 8.0 A/dm<sup>2</sup> and deposition times of 30, 60 and 90 min. The types of deposits found were observed by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and electron backscattered diffraction (EBSD). We observed clusters of reduced size for deposition times smaller and a greater deposition of aluminum when the current density increases for times similar deposition.

We also produced two films of Al/Ni and Ni/Al/Ni. The thickness of Ni film was 4 μm and for Al was 6 μm. In both cases, it was observed the presence of deposited layers of Ni and Al and there was a lack of adherence between the layers in the Ni/Al/Ni films.

## Lista de Abreviaturas

MO	Microscopia Ótica
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy / Espectrometria de Dispersão de Energia
EBSD	Electron Backscattered Diffraction / Difração de elétrões Retrodifundidos
GMR	Giant Magnetoresistance / Magnetorresistência Gigante
PVD	Physical Vapor Deposition / Deposição Física em Fase de Vapor <sup>1</sup>
CVD	Chemical Vapor Deposition / Deposição Química em Fase de Vapor
MTCVD	Moderate Temperature Chemical Vapor Deposition / Deposição Química em Fase de Vapor à Temperatura Moderada
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition / Precursores Orgânicos de Metal para Deposição Química em Fase de Vapor
PACVD ou PECVD	Plasma-Assisted or Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition / Deposição Química em Fase de Vapor Assistida por Plasma
LCVD	Laser Chemical Vapor Deposition / Deposição Química em Fase de Vapor ativado por Laser. <sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Nas situações em que a abreviatura em português não está vulgarizada, é utilizada a abreviatura em inglês e apresentada a designação em inglês e português.

# Índice

Agradecimentos.....	II
Resumo .....	I
Abstract .....	II
Lista de Abreviaturas .....	III
1. Contexto e Motivação .....	1
2. Introdução teórica .....	3
2.1 Multicamadas de Ni/Al.....	4
2.2 Produção de filmes finos multicamada.....	5
2.2.1 Eletrodeposição.....	7
3. Materiais e procedimento experimental.....	17
3.1 Deposição de Ni.....	17
3.2 Deposição de Al.....	18
3.3 Deposição de filmes Al /Ni e Ni/Al/Ni.....	21
3.4 Caracterização dos filmes de Ni e Al.....	22
4. Apresentação e discussão de resultados.....	25
4.1 Deposição de Ni.....	25
4.2 Deposição de Al.....	28
4.3 Deposição de Al/Ni e Ni/Al/Ni.....	37
5. Conclusão .....	40
6. Sugestões e propostas de trabalhos futuros.....	41
7. Referências bibliográficas.....	42

# 1. Contexto e Motivação

As necessidades técnicas, nomeadamente nos setores industriais como a eletrónica, aeronáutica e aeroespacial têm exigido sempre o desenvolvimento de novos materiais, novos processos e métodos de fabrico no intuito de associar o melhor desempenho dos produtos ao seu baixo custo de produção.

Recentemente, têm-se realizado vários estudos, no sentido de poder generalizar o uso de materiais estruturais avançados. Estes materiais avançados como os aluminetos de titânio (TiAl) têm vindo a substituir superligas de níquel. Os aluminetos de titânio possuem um desempenho superior, nomeadamente em aplicações cuja combinação dum elevada resistência mecânica com uma boa resistência à corrosão a altas temperaturas é desejada.

Na necessidade de se generalizar a sua utilização é fundamental poder integrá-los em sistemas complexos, através de ligações entre eles ou a outros materiais. Assim sendo, e para evitar riscos de fissuração inerente ao processo de soldadura, estes intermetálicos são ligados através de processos de ligação no estado sólido, como a ligação por difusão, a brasagem e brasagem por difusão.

Recentemente, devido ao elevado custo associado a estes processos de ligação relacionados com as elevadas temperaturas de ligação, os crescentes cuidados na preparação da superfície e a aplicação de pressões e calor em vácuo, têm sido investigado novos métodos de ligação menos dispendiosos.

Nos últimos anos, tem emergido uma nova tecnologia de ligação por difusão no estado sólido, através da utilização de filmes multicamadas de espessura nanométricas. Esta nova tecnologia permite que a ligação seja efetuada a temperaturas muito mais baixas, devido à elevada reatividade e difusividade existente entre as camadas e, ainda, potenciadas por uma forte reação exotérmica como nas multicamadas de Ti/Al e de Ni/Al.

A produção destas multicamadas tem sido, em grande parte, conseguida através da tecnologia de pulverização catódica. A pulverização catódica é um processo bastante elaborado tecnicamente, implicando um investimento avultado.

O trabalho apresentado nesta dissertação tem como objectivo conseguir-se produzir multicamadas de Ni/Al por eletrodeposição. A eletrodeposição é um método de deposição muito utilizada há bastantes anos, sendo um processo barato e facilmente

aplicável à indústria, devido ao facto da sua implementação não necessitar grandes transformações físicas na nave fabril e não ser necessário um elevado investimento em equipamentos.

## 2. Introdução teórica

Os filmes finos multicamada consistem em camadas alternadas de dois materiais diferentes cuja principal característica é a grande quantidade de calor originado na formação de uma nova fase, durante a reação entre camadas [1]. Esses filmes têm vindo a suscitar um enorme interesse nomeadamente em técnicas de união. Existem vários tipos de filmes finos multicamadas associados ao tipo de aplicação, sendo os mais importantes aplicados à indústria eletrónica, aeronáutica, aeroespacial e automóvel. Na indústria eletrónica a sua utilização está intimamente ligada à descoberta do efeito de GMR (Giant MagnetoResistance), grande responsável pela alteração acelerada dos equipamentos eletrónicos (memórias, sensores e discos duros), nas suas dimensões físicas e capacidade de armazenamento de informação [2]. Em multicamadas GMR dois ou mais camadas de metal ferromagnético são separados por uma camada muito fina de metal não ferromagnético (e.g. Fe/Cr/Fe). Entre o grande número de sistemas multicamadas destacam-se dois sistemas de GMR em relação à sua importância, sendo eles o Co/Cu considerado o protótipo do sistema Fe/Cr, onde o efeito de GMR pode ser muito grande a baixa temperatura [2]. Zhang *et al.* [3] utilizaram, como fonte localizada de calor, filmes finos multicamadas reativos de Ni/Al, para ligar uma chapa de cobre a uma placa de circuito impresso.

Os filmes finos multicamadas de Ni/Al e Ti/Al, por produzirem grandes quantidades de calor na reação localizada entre as camadas, têm encontrado aplicação não só na indústria eletrónica, mas também no setor aeroespacial, aeronáutico e automóvel, como uma nova tecnologia de ligação promissora, nomeadamente na junção de materiais avançados de forma direta (sem adição de solda ou de ligas de brasagem) ou através de ligas de brasagem, e poderá ter um grande impacto no campo da microfabricação [4,5]. Como relatado anteriormente sobre os filmes Ti/Al e Ni/Al, outros filmes multicamadas como Nb/Al [6] e Cu/Al [7], também possuem as características da reação exotérmica.

Na ligação por difusão no estado sólido de ligas TiAl, é usualmente utilizado filmes multicamadas Ti/Al ou Ni/Al. Verifica-se que o calor de reação é maior para sistemas Ni/Al do que para Ti/Al [5]. Assim sendo e para potenciar o calor libertado, este estudo centrar-se-á nos filmes multicamadas de Ni/Al que serão de seguida apresentados.

## 2.1 Multicamadas de Ni/Al

O desenvolvimento de novas técnicas de união é fundamental para melhorar a aplicabilidade de ligas intermetálicas como as ligas de TiAl. Assim, recentemente, as multicamadas de Ni/Al tornaram-se uma tecnologia de grande interesse como fonte local de calor para fundir ligas de brasagem [5]. As técnicas existentes, como a brasagem e a ligação por difusão, têm vantagens e desvantagens. A brasagem tem como vantagem as baixas pressões necessárias e a superação do problema de choque térmico observado no processo de soldadura por fusão convencional. No entanto, a formação de uma interface multifásica com diferentes compostos intermetálicos, que altera o comportamento mecânico ao longo da interface inteira, não pode ser evitado. Além disso, a temperatura de brasagem é ainda muito elevada na generalidade dos casos [1]. Na ligação por difusão no estado sólido forma-se uma fina região interfacial, que permite um excelente contacto na interface, mas só conseguido com a combinação de temperaturas elevadas e estágios de pressões relativamente longos. Por ser um processo em estado sólido, a ligação por difusão elimina os problemas de segregação, fissuras de solidificação e tensões de distorção presentes, normalmente, em processos de soldadura por fusão [1].

A utilização de filmes multicamadas permite superar as desvantagens dos processos anteriormente apresentados, em particular utilização de temperaturas e pressões elevadas durante tempos prolongados [9]. Esta nova tecnologia de ligação, à nanoescala, permite unir diretamente materiais sem utilização de ligas de brasagem. Além disso, as multicamadas reativas podem ser usadas para melhorar o processo de ligação por difusão, tirando proveito da difusividade melhorada e da reatividade das camadas nanométricas alternadas. Simões *et al.* [1] conseguiram produzir uniões de alta qualidade, por difusão no estado sólido a temperaturas mais baixas, usando filmes finos multicamadas Ti/Al e Ni/Al com períodos nanométricos.

Nos sistemas TiAl e NiAl, os intermetálicos NiAl e Ni<sub>3</sub>Al são os mais promissores para a aplicação a altas temperaturas. Estes aluminetos são formados pelas camadas de níquel (Ni) e alumínio (Al), através de uma reação exotérmica com elevada libertação de energia. Em condições adiabáticas estas reações podem tornar-se auto-propagáveis, através de uma ignição iniciada por uma faísca, um forte impacto ou um pulso laser. O aquecimento local inicia a reação, que progride, promovendo a difusão atômica, e é normal à direção da onda de propagação. Verifica-se que o calor de reação é maior para sistemas Ni/Al do que para Ti/Al [5].

Zhang *et al.* [3] efetuaram um estudo no sentido de ligar uma folha de cobre (Cu) a uma placa de circuito impresso com folhas multicamadas reativas de Al/Ni produzidas por laminagem a frio. Simões [8] efetuou um estudo de investigação, onde realizou a ligação por difusão no estado sólido entre ligas de TiAl e o TiAl com Inconel 718, através de filmes finos multicamadas reativas de Ni/Al produzidos através do processo de pulverização catódica. Vários estudos foram realizados na ligação de metais através de filmes multicamadas de Ni/Al produzidos por métodos distintos. No capítulo seguinte, apresenta-se um breve resumo destas tecnologias.

## 2.2 Produção de filmes finos multicamada

Existem vários métodos de fabricação de filmes finos multicamada, sendo eles classificados como: deposição física em fase vapor (PVD) cujo um exemplo é a pulverização catódica (Sputtering), deposição química em fase vapor (CVD) e eletrodeposição.

No processo de deposição por PVD, uma fina camada dum material, normalmente um metal, é depositada através dum vapor sobre um objeto a revestir (substrato). O vapor formado dentro da câmara em vácuo é originado por aquecimento direto ou por um feixe de eletrões que aquece o metal a depositar (alvo), o qual se condensa na superfície do substrato frio. Na deposição iónica PVD, o vapor é ionizado e acelerado por um campo elétrico (o substrato é o cátodo e a fonte de material a depositar; o alvo é o ânodo). No método de pulverização catódica, os iões de argón são acelerados por um campo elétrico sobre o alvo metálico, projetando os iões sobre a superfície do componente a revestir. Através da introdução dum gás reativo podem ser formados compostos, por exemplo, a pulverização de titânio numa atmosfera de nitrogénio produz um revestimento duro de TiN [10]. Quase todos os metais ou compostos, que não se decompõem quimicamente, podem ser pulverizados, tornando este processo um método bastante flexível, apesar de dispendioso. Os alvos podem rodar durante o processo, permitindo fabricar filmes finos multicamada. Estes filmes podem ter propriedades mecânicas e eletrónicas muito assinaláveis.

Na deposição química em fase vapor, uma mistura de gás reagente é posta em contacto com a superfície a revestir, onde se decompõe, depositando um filme puro e denso de metal ou composto. O revestimento pode ser formado pela reação entre os gases precursores na fase de vapor ou pela reação entre o vapor e a própria

superfície do substrato. O inconveniente deste processo é que ele requer, frequentemente, temperaturas superiores aos 800 °C [10].

Uma variante do processo convencional CVD é efetuada em temperatura moderada, sendo apelidada de MTCVD (moderate temperature chemical vapor deposition), em que são utilizados precursores orgânicos de metal (metal organic CVD ou MOCVD) que são decompostos a uma temperatura relativamente baixa, rondando os 500 °C. Se as reações químicas em fase de vapor são ativadas pela formação de um plasma, na fase gasosa ou pelo brilho de um feixe laser numa mistura de gás, é possível obter deposições a uma temperatura um pouco acima da temperatura ambiente. Estas técnicas são denominadas em termos Anglo-saxónicos por *plasma-assisted* (ou *plasma-enhanced*) CVD (PACVD ou PECVD) e *laser CVD* (LCVD) [10].

Outro método utilizado na produção de filmes finos multicamadas, não tão elaborado como os métodos anteriores, no entanto mais acessível, economicamente e energeticamente, é a eletrodeposição. O método refere-se à deposição de materiais metálicos no estado puro ou ligado num substrato condutor. Este processo é relativamente barato, tendo aplicabilidade industrial devido à baixa alteração da tecnologia existente; é de fácil operatividade e de elevada taxa de produção. Os parâmetros de eletrodeposição podem ser facilmente adaptados, para obter o tamanho de grão, microestrutura, e produtos químicos requeridos; é versátil, permitindo produzir uma larga variedade de materiais, de revestimentos livre de poros e deposição de formas complexas [11]. A espessura da camada depende, unicamente, da densidade de corrente e do tempo, durante o qual a corrente elétrica é aplicada. O desafio deste processo é o controlo da estrutura. Muitas eletrodeposições crescem dum modo colunar. Os cristais metálicos nucleiam no substrato, crescem e expandam-se como pilares interligados. Para se obterem camadas finas é necessário aumentar a nucleação em cada pulso e retardar o crescimento de cada cristal. A aplicação duma tensão pulsada no eletrólito permite pequenas fragmentações no crescimento do cristal. A adição de inibidores de crescimento, que se condensam sobre o cristal, durante a fase "off" do pulso, desencoraja o crescimento contínuo, durante a próxima fase "on". Estes métodos, associados a uma alta densidade de corrente nucleiam muitos cristais e cada um deles cresce durante um tempo reduzido, obtendo-se, assim, depósitos nanoestruturados. Esta técnica permite depósitos nanocristalinos livres de porosidades, com espessuras como 5 nm, sem necessidade de sofrer um processo

adicional [10]. De seguida, são apresentados os fundamentos técnicos do processo de eletrodeposição.

### 2.2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um método de deposição baseado na eletrólise. Algumas reações químicas realizam-se de forma espontânea, podendo, em determinadas condições, serem usadas para produzir energia elétrica. Outras requerem energia externa para que possam ocorrer. O uso de energia elétrica para produzir reações químicas é chamado de eletrólise. A eletrodeposição define-se como um processo de deposição dum filme num substrato, utilizando uma corrente eléctrica. A figura 1 representa uma célula eletrolítica. Esta célula é formada por uma solução eletrolítica (eletrólito) de um sal ácido e de dois eléctrodos. O eléctrodo ligado ao pólo positivo de uma fonte de tensão é chamado ânodo. Ele pode ser um material da natureza da solução ou do metal a depositar, onde se produzirá a oxidação. O eléctrodo ligado ao pólo negativo da fonte é denominado cátodo, onde é colocado o substrato a revestir. Os electrões circulam do ânodo para o pólo positivo da fonte, produzindo um catião do metal na solução. O catião é uma espécie iónica positiva, que migra para o cátodo, por efeito do campo eléctrico; o anião é uma espécie iónica negativa, que migra para o ânodo, por efeito do campo eléctrico. Os electrões atingem o cátodo, através do pólo negativo da fonte e anulam as cargas positivas dos iões metálicos (catiões) na solução, transformando estes iões em átomos do metal. Estes átomos são atraídos pelo cátodo, sendo removidos da solução. O movimento de aniões e catiões traduz-se numa corrente eléctrica que atravessa a solução, permitindo assim, o fecho do circuito eléctrico [12].

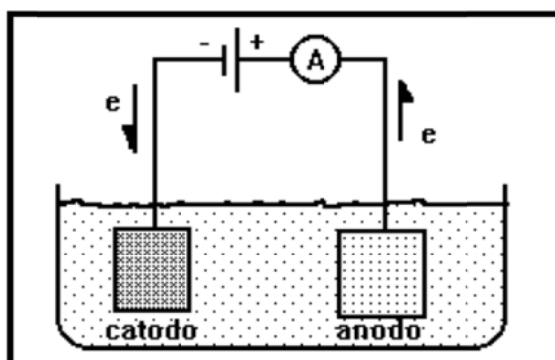


Figura 1- Esquema de uma célula de eletrodeposição [13].

O resultado total é a eletrodeposição dum filme metálico no cátodo a partir dos iões do sal em solução e dos catiões do metal dissolvido do ânodo.

A natureza dum eletrodeposição é determinada por muitos fatores, tais como: a composição e pH do electrólito, temperatura e agitação, o potencial aplicado entre os elétrodos, densidade de corrente, tipo de corrente (maiores aderências nas camadas eletrodepositadas foram conseguidas com a aplicação de corrente pulsada comparativamente com a corrente contínua) [14]. O filme resultante pode ser cristalino ou amorfo, metálico ou não metálico. Algumas ligas podem ser depositadas, com soluções contendo iões de cada constituinte, como efetuado por investigadores com a deposição de alumínio (Al) e zinco (Zn) numa liga de magnésio (Mg) [15]. Os eletrólitos são, usualmente, aquosos, no entanto, muitos materiais podem ser depositados através de soluções não aquosas.

Na eletrodeposição, o primeiro fator a ter em consideração é o substrato, onde os efeitos de fragilização pelo potencial de hidrogénio são motivos de preocupação. O segundo tem que ver com a interface do substrato, onde a aderência do revestimento e a interdifusão entre o revestimento e o substrato são relevantes. O terceiro é o filme, onde a composição e microestrutura determinam propriedades como a tensão, a fase de transformação e o crescimento de grão, as quais exercem influências visíveis. O último fator a ter em conta é a interface com o meio, onde a interação do revestimento na sua aplicação deve ser considerada em termos de corrosão e/ou desgaste [14].

Há vários aspetos que influenciam a qualidade destes fatores, sendo os principais a porosidade, a fragilização pelo hidrogénio e a adesão.

A porosidade é uma das principais fontes de discontinuidades nos revestimentos. Ela pode influenciar sensivelmente a resistência à corrosão, as propriedades mecânicas, as propriedades elétricas e as características da difusão. Os fatores que influenciam a porosidade são o substrato, a solução de deposição, os procedimentos operacionais e o tratamento pós-deposição. Uma forma eficaz de minimizar a porosidade é utilizar uma subcamada ou depositar um revestimento específico com orientações cristalográficas, que possam influenciar fortemente o poder de cobertura e a taxa de colmatação dos poros [14].

A fragilização por hidrogénio está muito associada aos procedimentos de preparação de substratos. De facto, as operações de ataque químico e de limpeza por ultra-sons

podem introduzir hidrogénio, na forma atómica, no substrato e originar a fragilização por hidrogénio em metais como titânio (Ti), níquel (Ni) e alumínio (Al). Mesmo o cobre (Cu) exhibe este fenómeno. Esta fragilização pode também aparecer pelo efeito da pressão de bolhas de hidrogénio introduzidos pela eletrodeposição, mantendo-se este estado até que os átomos de hidrogénio escapem das bolhas [14].

Para que um filme seja funcional no seu desempenho, a sua adesão tem que tolerar tensões mecânicas, esforços elásticos e plásticos, o ambiente onde ele se insere e ter resistência térmica. Uma boa adesão depende de uma variedade de atributos existentes na região da interface, incluindo a ligação atómica, o módulo de elasticidade, o estado de tensão, a espessura, a pureza e resistência à fractura [14].

Em alguns materiais metálicos, uma das razões pelas quais é difícil obter boas adesões é a formação imediata de um fino filme de óxido, na superfície do substrato, quando este é exposto ao ar. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para reduzir este aspeto nomeadamente através de ataque químico, tratamento da superfície com uma subcamada, como a utilização de Zn para a deposição do Al, e o aquecimento após deposição no caso do Ni sobre Ti [14].

Na investigação a realizar, devido às características das soluções de deposições a serem adotadas, utilizar-se-á unicamente o ataque químico para facilitar a adesão do filme ao substrato. As deposições serão efetuadas em eletrólitos diferentes, um aquoso e o outro não. Efetuar as deposições de Ni e Al com o mesmo eletrólito poderá funcionar bem relativamente à deposição do Ni devido ao seu potencial padrão de redução ( $E_0 = -0,23 \text{ V}$ ) ser inferior ao do hidrogénio ( $E_0 = -0,83 \text{ V}$ ) e do Al ( $E_0 = -1,67 \text{ V}$ ). Mas, aquando da deposição do Al, ao aplicar o potencial, ir-se-ia na verdade verificar a deposição conjunta do Ni e do Al acrescentada à do hidrogénio, devido ao seu potencial padrão ser superior ao do Al. De seguida, são relatados alguns exemplos de procedimentos na eletrodeposição do níquel e do alumínio.

#### 2.2.1.1 Eletrodeposição do Ni

Os revestimentos de Ni são muito atrativos para aplicações em vários domínios industriais, devido não só às suas características anticorrosivas e magnéticas específicas, mas também às propriedades elétricas e mecânicas conseguidas consoante a estrutura obtida. O processo de deposição do Ni requer a passagem direta de corrente entre dois elétrodos mergulhados numa solução condutora aquosa de sais de Ni. O fluxo de corrente provoca num elétrodo (ânodo) a dissolução e no

outro eletrodo (cátodo) a deposição do Ni. O Ni está presente na solução na forma de íons positivos. Quando a corrente é aplicada, os íons positivos reagem com dois elétrons e são convertidos em Ni metálico na superfície do cátodo. O inverso acontece no ânodo, onde o Ni é dissolvido na forma de íons, com cargas positivas para a solução. Os íons Ni perdidos no cátodo são repostos por outros formados no ânodo.

As duas soluções mais utilizadas no processo de eletrodeposição de Ni são as soluções de Watts e de sulfamato de níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) [16]. A composição química destas duas soluções está apresentada na tabela 1 juntamente com as condições de operação para a deposição destas soluções. A solução de Watts é uma solução relativamente barata e simples de utilizar, por isso continua a ser a base dos processos de deposição para decoração, aplicações de engenharia e eletroformação.

A composição da solução de Watts contém três constituintes: o sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), o cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), tendo, cada um deles, finalidades distintas.

O sulfato de níquel está disponível comercialmente. Não é um produto caro e é a maior fonte de íons Ni na solução. A sua concentração é elevada, quando se pretende elevadas densidades de corrente [16].

Tabela 1- Composição de soluções de eletrodeposição do Ni em meio aquoso [16].

Composição do eletrólito g/L	Solução de Watts g/L	Solução de sulfamato de níquel
Sulfato de níquel, $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	225 a 400	
Sulfamato de níquel, Ni $(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$		300 a 450
Cloreto de níquel, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 a 60	0 a 30
Ácido bórico, $\text{H}_3\text{BO}_3$	30 a 45	30 a 45
Condições de operação		
Temperatura, °C	44 a 66	32 a 60
Agitação	Ar ou mecânica	Ar ou mecânica
Densidade de corrente, A/dm <sup>2</sup>	3,0 a 11,0	0,5 a 30,0
Ânodo	Níquel	Níquel
pH	2,0 a 4,5	3,5 a 5,0

O cloreto de níquel serve, principalmente, para promover e melhorar a dissolução do ânodo, mas também aumenta a condutividade e uniformidade da espessura do revestimento. Excessivas quantidades de cloretos originam uma solução mais corrosiva e tensões internas nos depósitos. Entende-se por tensões internas as forças criadas dentro do depósito em resultado do processo de eletrorecristalização e/ou a codeposição de impurezas como hidrogênio, enxofre e outros elementos. As tensões internas são trativas (contração) ou compressivas (expansão), podendo causar problemas graves na deposição [16].

O ácido bórico é utilizado na solução de deposição, para manter o valor de pH num intervalo entre 2,0 e 4,5. A sua concentração pode afetar a aparência da deposição [16].

Mishra *et al.* [17] estudaram a deposição do Ni, com a solução de Watts (300 g/L de Sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 45 g/L de cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 45 g/L de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )) sobre substratos de Cu, com a aplicação de corrente elétrica (contínua e pulsada), variação nos tempos de deposição e adição de concentrações crescentes de sacarina. O tamanho dos cristais diminuiu nos dois casos. Mais, com a adição da sacarina observaram uma nanoestrutura com grãos esféricos com a aplicação de corrente contínua, e em grãos em forma de agulha com corrente pulsada.

As soluções de sulfamato de níquel são especialmente úteis para aplicações que requerem baixa tensão residual, altas taxas de deposição e uma elevada capacidade para depositar, de maneira uniforme, o metal numa forma irregular (throwing power), como na eletroformação e objetos revestidos, que são suscetíveis de fissuração por fadiga [16]. Uma pequena quantidade de cloreto de níquel é normalmente adicionada para minimizar a passividade do ânodo, especialmente com densidades de correntes elevadas. Se o cloreto de níquel não for adicionado, o teor de enxofre (0,02 %) presente no ânodo de Ni é suficiente para evitar a oxidação dos iões sulfamato no ânodo, resultando numa produção descontrolada e imprevisível de compostos contendo enxofre, que agem como redutores de tensão sendo difíceis de remover da solução. As soluções de sulfamato de níquel são mais caras do que as soluções com base em produtos comerciais de cloreto de níquel e sulfato de níquel, devido a serem um produto de elevada pureza [16]. Mas o seu custo adicional é compensado pela ausência de qualquer operação de purificação, operação bastante dispendiosa [16].

Outros tipos de solução em meio não aquoso são utilizados para a deposição do Ni. Gou e Sun [18] estudaram, recentemente, a eletrodeposição do Ni e das suas ligas com  $\text{ZnCl}_2$ -1-ethyl-3-methylimidazolium, descobrindo que, não obstante o cloreto de níquel  $\text{NiCl}_2$  dissolvido no líquido iônico 1-ethyl-3-methylimidazolium não se obtinha Ni metálico por redução eletroquímica da solução. A adição de cloreto de zinco à solução melhorou a eletrodeposição resultando num denso, compacto e aderente revestimento de Ni.

Abbott *et al.* [19] estudaram a deposição de Ni por eletrodeposição, através de dois líquidos iônicos formados a partir de misturas eutéticas de um sal de amônio quaternário como o cloreto de colina (ChCl) com etilenoglicol e urea.

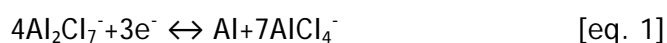
A solução para a deposição do Ni escolhida neste trabalho de investigação foi a solução de Watts. Os critérios de seleção incidiram sobre a facilidade com que é preparada, assim como o baixo custo dos seus reagentes.

#### 2.2.1.2 Eletrodeposição do Al

O Al é um metal amplamente utilizado nas indústrias aeronáuticas e aeroespacial, indústria óptica e automóvel, devido às suas propriedades físico-químicas e à sua excelente resistência à corrosão. Vários métodos são, possíveis para se obterem filmes de alumínio, como o revestimento spray térmico, CVD ou PVD, imersão a quente (Hot Dipping) e a deposição eletroquímica. Comparado com outros procedimentos de deposição, o método de operação de eletrodeposição oferece muitas vantagens: custos reduzidos, simples manuseamento, distribuição da espessura uniforme e um melhor controlo da microestrutura de camadas depositadas. Os revestimentos de Al eletrodepositados têm também uma elevada pureza e uma porosidade baixa, que resulta numa boa resistência à corrosão. A tensão térmica, no material do substrato, pode ser minimizada, desde que a deposição do alumínio, a partir da solução do eletrólito, seja efetuada a temperatura ambiente [20]. É de salientar que o Al é altamente reativo ( $E^\circ = -1,67 \text{ V vs. NHE}$ ) e a sua deposição não pode ser efetuada em meio aquoso devido a uma enorme libertação de hidrogénio no cátodo, uma vez que esta ocorre antes da deposição do metal [20,21].

Atualmente, existem dois principais tipos de meios disponíveis para a eletrodeposição do Al: os solventes não-aquosos orgânicos e os sais fundidos. Os solventes orgânicos, como os hidrocarbonetos aromáticos e outros, são, usualmente, inflamáveis, voláteis e têm uma baixa condutividade e uma estreita janela

eletroquímica. Os meios de deposição em sais fundidos inorgânicos, como NaCl/KCl funcionam a temperaturas relativamente elevadas (acima dos 150 °C), enquanto os sais fundidos orgânicos (também chamados líquidos iônicos) como os cloretos  $\text{AlCl}_3/\text{N}$ -(1-butyl)pyridinium e  $\text{AlCl}_3/1\text{-methyl-3-ethylimidazolium}$  funcionam próximo da temperatura ambiente. Os líquidos iônicos possuem muitas características únicas, como baixas pressões de vapor, uma boa condutividade elétrica e uma larga janela de eletrodeposição, e têm atraído bastante as atenções na eletrodeposição e eletrólise do Al, nos últimos dez anos [20]. Os líquidos iônicos exibem quantidades ajustáveis de ácido de Lewis e estas variam consoante a proporção molar de  $\text{AlCl}_3$ . Só é possível realizar eletrodeposições de alumínio, quando as proporções molares de  $\text{AlCl}_3$  são maiores do que 1. Assim, o  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , que é a espécie dominante no líquido iônico, pode ser eletroquimicamente reduzido na sua forma metálica, conforme a seguinte equação química [21]:



Estudos recentes mostram que os depósitos nanocristalinos de alumínio podem ser obtidos por líquidos iônicos baseados em  $\text{AlCl}_3$ . Vários estudos têm sido realizados no âmbito da deposição de Al, através de líquidos iônicos e uma grande parte deles utilizam líquidos iônicos e substratos distintos.

R. G. Reddy *et al.* têm vindo a investigar a eletrólise do alumínio proveniente de ligas e compósitos de matriz metálicas, utilizando líquidos iônicos de  $\text{AlCl}_3$  para a produção/afinação de alumínio de elevada pureza, com baixo consumo energético e sem emissão de poluentes (cf. [20]). As condições de eletrólise que efetuaram foram (103 °C, 2 e 5 A/dm<sup>2</sup>, 2 horas); a eficiência da corrente catódica situou-se num intervalo 70 - 90 %; e a energia consumida foi 3,2 e 6,7 kWh/kg-Al. Em trabalhos anteriores, investigaram a eletrodeposição e o crescimento da nucleação do alumínio, a partir dos cloretos  $\text{AlCl}_3/1\text{-methyl-3-ethylimidazolium}$  e  $\text{AlCl}_3/\text{trimethylphenylammonium}$ , onde se obtiveram depósitos de alumínio suaves e densos em substratos de tungsténio (W) e alumínio. Estes dois líquidos iônicos são muito sensíveis à humidade e ao ar e parece difícil utilizá-los como meio para eletrólise do Al, para densidades de corrente relativamente elevadas, porque os depósitos densos de Al não podem ser obtidos para densidades maiores de 10 A/dm<sup>2</sup>. A sua estabilidade térmica e eletroquímica é também a principal preocupação a considerar, para uma possível aplicação industrial.

Em 1951, Hurley e Wier desenvolveram sais fundidos orgânicos com iões cloroaluminatos para baixas temperaturas de deposição de Al (cf. [22]). Um popular líquido iônico com cloroaluminato é preparado combinando cloreto de alumínio anidrido com um sal cloreto orgânico (1-ethyl-3-methylimidazolium ([EMIm]Cl)) [22]. Este tipo de líquido iônico baseado em  $\text{AlCl}_3$  é considerado como a primeira geração de líquidos iônicos. Infelizmente estes líquidos iônicos devem ser operados em atmosfera de gás inerte, devido à natureza higroscópica do  $\text{AlCl}_3$  [22]. Por este motivo a síntese dos líquidos iônicos estáveis ao ar e à água, considerados como a segunda geração de líquidos iônicos, tem um grande interesse devido à sua utilização em vários domínios. O primeiro líquido iônico estável ao ar e à água foi relatado, em 1992, por Wilkes e Zaworotko (cf. [22]). Estes líquidos iônicos consistem num catião 1-ethyl-3-methylimidazolium e, como anião tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) ou hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ). A principal vantagem é que eles podem ser fabricados e manuseados ao ar. Mais tarde, verificou-se que uma exposição, por longos tempos, pode causar algumas alterações nas propriedades físicas e químicas, em presença de humidade (especialmente a temperaturas elevadas) ocorre a decomposição do anião, liberando ácido fluorídrico (HF) [22]. No entanto, líquidos iônicos com base em aniões mais hidrofóbicos e mais estáveis, como o trifluoromethylsulfonate ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), bis(trifluoromethylsulfonyl)amide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$  e tris(trifluoromethylsulfonyl)methide  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-]$  e muitos outros, têm sido desenvolvidos [22]. Normalmente, estes líquidos iônicos podem ser secos para teores em água inferiores a 1 ppm, sob condições de vácuo e temperaturas de electrólito entre 100 e 150 °C [21]. A comunidade científica tem também demonstrado um interesse crescente por estes líquidos iônicos devido à sua elevada estabilidade térmica, química e eletroquímica e às suas extraordinárias propriedades físicas.

Mais recentemente, foi relatado que é possível depositar Al nanocristalino e microcristalino com três diferentes líquidos iônicos estáveis ao ar e à água com as seguintes designações: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [BMP]Tf<sub>2</sub>N, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [EMIM]Tf<sub>2</sub>N and trihexyl-tetradecyl phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ( $\text{P}_{14,6,6,6}\text{Tf}_2\text{N}$ ) (cf. [23]). Foi descoberto que os líquidos iônicos [BMP]Tf<sub>2</sub>N e [EMIM]Tf<sub>2</sub>N produzem soluções bifásicas com concentrações de  $\text{AlCl}_3$  compreendidas entre 1,6 e 2,5 mol/L e 2,5 e 5,0 mol /L, respectivamente. O comportamento bifásico destes dois líquidos foi, pela primeira vez, relatado por Wasserscheid, mas um aspeto mais abrangente sobre a espécie das fases de Al ficou por explicar. Curiosamente,

descobriu-se que o Al só pode ser eletrodepositado da fase superior da mistura bifásica. Isto significa que a espécie reduzida do Al só existe na fase superior da mistura bifásica e, portanto, a eletrodeposição de Al ocorre, apenas, a partir da fase superior (cf.[23]).

No caso do líquido iônico [BMP]Tf<sub>2</sub>N, uma deposição densa, aderente e brilhante com cristais à escala nanométrica foi conseguido sem a adição de agentes orgânicos abrillantadores ou por aplicação da técnica de eletrodeposição por correntes pulsadas. Partículas de Al de forma cúbico-grosseiro, de tamanho micrométrico, foram obtidas com o líquido iônico [EMIM]Tf<sub>2</sub>N [21].

De seguida são apresentadas algumas experiências e conclusões, sobre a utilização de alguns líquidos iônicos baseados em AlCl<sub>3</sub>.

Liu *et al.* [24] efetuaram a deposição de Al num aço macio, com um líquido iônico de primeira geração o cloreto 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]Cl/AlCl<sub>3</sub>. A preparação do eletrólito e a subsequente deposição foi efetuada em atmosfera de gás inerte (Árgon), numa caixa de luvas com teor em humidade inferior a 2 ppm. O [EMIm]Cl foi seco sob vácuo, durante 10 h a 60 °C, para remover a humidade. O eletrólito consiste numa proporção molar de 40 % [EMIm]Cl e 60 % AlCl<sub>3</sub>, assegurando, assim, um líquido iônico ácido de Lewis. O substrato foi preparado, através dum polimento mecânico, com lixa de carboneto de silício, seguindo-se uma limpeza com acetona num banho de ultra-sons; posteriormente foi tratado por um ácido clorídrico diluído, lavado com água destilada e, finalmente, colocado em diclorometano para desengorduramento. A eletrodeposição foi efetuada com a agitação do eletrólito e aplicada uma densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, durante duas horas, para se obter uma espessura de deposição de 20 µm.

Chang *et al.* [25] realizaram, com o mesmo líquido iônico, a deposição de Al na liga de magnésio para injeção AZ91D. O [EMIm]Cl/AlCl<sub>3</sub> foi preparado com uma proporção molar de 40 % [EMIm]Cl e 60 % AlCl<sub>3</sub>. A mistura da solução foi realizada com agitação, durante um dia, para assegurar a sua homogeneização. Todos estes produtos químicos foram manuseados dentro de uma caixa de luvas, numa atmosfera de gás inerte de azoto, com o teor em humidade inferior a 1 ppm. Antes da deposição de alumínio, cada amostra é preparada através dum polimento mecânico com lixa de carboneto de silício de granulometria 1000 mesh. A área exposta das amostras, para deposição, foi de 1 cm<sup>2</sup> e a realização da operação de deposição do Al no Mg foi

efetuada a uma temperatura de 25 °C, sob uma diferença de potencial constante de -0,2 V ou -0,4 V e com uma carga aplicada de 50 C/cm<sup>2</sup>. Depois da deposição, as amostras foram, cuidadosamente, limpas com água destilada e secas em ar quente.

Pan *et al.* [15] estudaram a co-deposição do Al e do Zn, sobre a liga de magnésio AZ91D, com líquido iônico cloreto 1-ethyl-3-methylimidazolium, numa proporção molar de 40 % [EMIm]Cl e 60 % AlCl<sub>3</sub>, com adição em peso de 1 % de cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>). Antes da deposição, cada amostra foi preparada, através dum polimento mecânico, com lixas de carboneto de silício de granulometria de 2000 mesh dentro da caixa de luvas. A área total exposta da liga de magnésio para a deposição de Al e Zn foi cerca de 0,06 cm<sup>2</sup> e a realização da operação de deposição do Al sobre a liga de magnésio foi efetuada a uma temperatura de 25 °C, sob uma diferença de potencial constante de -0,1 V, -0,2 V, -0,3 V e -0,4 V, com uma carga total aplicada de 50 C/cm<sup>2</sup>.

Zein El Abedin *et al.* [21], experimentaram, com sucesso, depositar o Al nanocristalino com um líquido iônico estável ao ar e à água, denominado 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMP]Tf<sub>2</sub>N saturado com AlCl<sub>3</sub>. As vantagens deste líquido iônico, comparado com os líquidos iônicos cloroaluminatos, são a sua estabilidade ao ar e à água, a sua fácil purificação, bem como a sua secagem para a obtenção de humidade inferior a 1 ppm. A deposição obtida foi, geralmente, uniforme, densa, brilhante e aderente ao substrato. À temperatura de 100 °C a qualidade do depósito foi melhorada comparativamente a deposição à temperatura ambiente, obtendo-se um tamanho médio de cristais de 34 nm.

Face a todas estas experiências foi escolhido o tipo de eletrólito para a deposição do Al. Os critérios, pelos quais se regeu a escolha, foram, fundamentalmente: a facilidade de preparação do eletrólito, sem necessidade de equipamento de aquecimento; condições de realização da deposição à temperatura ambiente; e o acesso a um alargado número de artigos sobre a sua aplicação e procedimento experimental. Assim sendo, o eletrólito escolhido foi o líquido iônico de primeira geração, o cloreto 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]Cl/AlCl<sub>3</sub> na sua versão saturada.

### 3. Materiais e procedimento experimental

Neste capítulo far-se-á a descrição dos materiais, técnicas e equipamentos utilizados para a elaboração deste estudo, quer na deposição do Ni e do Al, quer na deposição de filmes Al/Ni e Ni/Al/Ni.

#### 3.1 Deposição de Ni

O substrato utilizado para a deposição do Ni foi uma folha de Al de espessura  $11,38 \pm 0,38 \mu\text{m}$ . Antes da deposição, foi realizado um desengorduramento com acetona com duração de 5 minutos, e uma decapagem com uma solução 27,0 g/L de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 27,0 g/L de fosfato de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) com uma temperatura entre 60 e 80 °C durante 1,5 e 2 minutos.

O eletrólito utilizado foi a solução de Watts com um pH de 3,5 e foi preparada com as seguintes proporções e reagentes: 300 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 45 g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; e 45 g/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . A preparação da célula eletrolítica, representada na figura 2, foi realizada com os seguintes materiais e equipamentos: uma fonte de alimentação modelo TTI CPX 400A DUAL 60V 20A PSU, dois ânodos de Ni ligados ao pólo positivo da fonte de alimentação, o substrato ligado ao pólo negativo da mesma fonte, um suporte para o substrato e um recipiente quadrado contendo a solução de Watts.

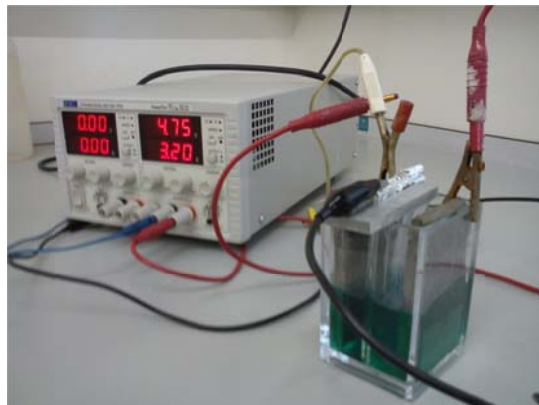


Figura 2- Célula eletrolítica da deposição de Ni num substrato de Al.

Foram realizados dois ensaios de deposição de Ni, cujos parâmetros de deposição estão resumidos na tabela 2.

Tabela 2- Parâmetros de ensaio para a deposição de Ni sobre um substrato de Al.

Ensaio	1	2
<b>Substrato</b>		
Altura (cm)	3,20	3,20
Largura (cm)	7,30	7,30
<b>Parâmetros de deposição</b>		
Área de deposição (cm <sup>2</sup> )	46,2	46,2
Tempo de decapagem (min)	1,50	2,00
Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )	4,50	7,00
Temperatura do eletrólito (°C)	25,0	25,0
Intensidade de corrente (A)	2,10	2,10
Tensão (V)	3,12	4,75
Tempo de deposição (min)	1,00	1,00

Posteriormente, depois das operações de desengordamento e decapagem, o substrato foi mergulhado em água destilada e, rapidamente, colocado na célula eletrolítica através do respectivo suporte. Após deposição, o substrato foi novamente mergulhado em água destilada, para a eliminação de alguma contaminação proveniente do eletrólito. A amostra foi seca ao ar à temperatura ambiente.

### 3.2 Deposição de Al

O material utilizado como substrato para a deposição de Al foi a grafite. Numa primeira fase do estudo foi utilizada uma montagem de uma pastilha de grafite de diâmetro 0,8 cm, em resina epóxi ligada a um fio condutor. De seguida, no desenrolar do estudo, por motivos de grandes dificuldades em obter condução elétrica no eletrólito de Al, decidiu-se utilizar um disco de grafite de diâmetro 3,4 cm.

A solução utilizada foi o eletrólito o cloreto 1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIm]/AlCl<sub>4</sub> na sua versão saturada, para a deposição. A limpeza do filme depositado foi realizada com álcool etílico.

Antes de efetuar a deposição, foram colocados dentro da caixa de luvas todos os equipamentos necessários à produção do líquido iónico, como o agitador magnético, pinças, um frasco de fecho hermético, um higrómetro, um termómetro e os dois reagentes (ver figura 3).

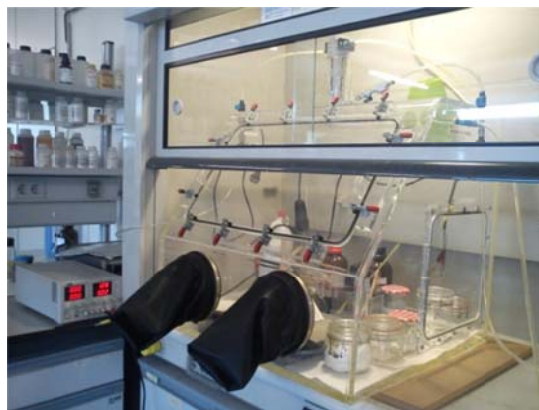


Figura 3- Caixa de luvas utilizada na deposição do Al.

A preparação do eletrólito foi efetuada através de dois produtos: a solução de 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrachloroaluminate [EMIm]/AlCl<sub>4</sub> fornecido pela Aldrich com grau de pureza superior à 95 %, e pós de cloreto de alumínio AlCl<sub>3</sub>. A solução de deposição na sua versão saturada em AlCl<sub>3</sub> foi preparada dentro de uma caixa de luvas em atmosfera de gás inerte (árgon e depois azoto) e um teor em humidade relativa entre 16 e 18%. O AlCl<sub>3</sub> foi adicionado e misturado em pequenas quantidades ao EMIm/AlCl<sub>4</sub>, com o auxílio de um agitador magnético, até se verificar a saturação da solução. O pH medido foi de 0,5.

A preparação das amostras de grafite, para a deposição de Al foi realizada, por polimento com lixas de carboneto de silício com granulometria 500, 1000 e 4000 mesh, de seguida com suspensão de pó de diamante de 1 µm. As amostras foram limpas com água e sabão e secas ao ar à temperatura ambiente.

Para a realização da deposição foi colocada na caixa de luvas um higrómetro, um termómetro, ferramentas para o manuseamento como pinças, vários frascos de vidro com fecho hermético sendo um para o eletrólito, dois para o álcool etílico (limpeza e descontaminação das amostras) e dois para as amostras (uma para as amostras prontas a depositar e a outra para as amostras acabadas de depositar).

Os critérios de preparação da caixa de luvas foram: um teor de humidade o mais baixo possível (valor conseguido 16 %), uma atmosfera em gás inerte (árgon e depois azoto), e uma temperatura ambiental cerca de 25 °C. Para reunir estas condições foram efetuadas as seguintes operações:

- 1) Abertura das válvulas da saída dos fumos, do vácuo e da entrada de árgon/azoto de modo a facilitar a saída do ar, aquando injeção de ar comprimido. A injeção do ar comprimido é efetuada a uma pressão de 0,36 bar, para evitar uma sobre pressão

dentro da caixa. A injeção do ar comprimido teve uma duração de 270 min e destinou-se a diminuir o teor de humidade.

2) Efetuar o fecho das válvulas da saída dos fumos, da entrada de árgon/azoto e da entrada de ar comprimido. O vácuo é realizado com uma pressão de -1,4 bar durante 40 s. De seguida, é fechada a válvula de vácuo e aberta a válvula de árgon/azoto. A operação de injeção de árgon/azoto tem a duração máxima de 1 min. Estas operações são repetidas 4 vezes para assegurar uma atmosfera em gás inerte. O ciclo é concluído com a injeção de árgon/azoto.

A célula eletrolítica representada na figura 4 foi realizada com os seguintes materiais e equipamentos: um ânodo de Al ligado ao pólo positivo da fonte de alimentação, o substrato ligado ao pólo negativo da mesma fonte, um frasco com a solução [EMIm]/AlCl<sub>4</sub> saturada em AlCl<sub>3</sub>. Através da fonte de alimentação, aplicaram-se diferentes densidades de corrente e tempos de deposição resumidos na tabela 3.



Figura 4- Célula eletrolítica da deposição de Al sobre um substrato de grafite.

Após deposição, o substrato foi colocado num frasco com álcool etílico para a limpeza do filme depositado. A amostra irá posteriormente sofrer uma limpeza por ultra-sons, uma secagem ao ar à temperatura ambiente.

Tabela 3- Parâmetros de ensaio para a deposição de Al sobre um substrato de grafite.

Amostras	30/2	30/2	30/2	60/2	60/2	60/2	60/2	90/2	30/4	30/4	30/4	60/4	60/4	60/4	60/4	60/4	90/4	90/4
Substrato																		
Diâmetro (cm)	0,80	3,40		0,80	3,40		3,40	0,80	0,80	0,80		0,80	0,80	0,80		0,80	0,80	
Altura (cm)			0,71			0,71				0,71				0,71				
Largura (cm)			0,71			0,71				0,71				0,71				
Parâmetros de deposição																		
Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )	2								4									
Tempo de deposição (min)	30			60				90	30			60				90		
Gás Inerte	Árgon	Azoto	Azoto	Árgon	Árgon	Azoto	Azoto	Árgon	Árgon	Azoto	Azoto	Árgon	Azoto	Azoto	Azoto	Azoto	Azoto	Azoto
Agitação	Sim	Não	Não	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	Não
Temperatura do eletrólito (°C)	26,0	24,0	25,0	28,0	26,0	25,0	26,0	32,5	34,0	25,0	25,0	35,0	25,0	27,5	25,0	25,0	25,0	26,0
Intensidade de corrente (A)	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Tensão (V)	3,00	3,00	3,00	3,00	7,00	3,00	7,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,74	3,00	3,16	3,00	3,00	3,00

### 3.3 Deposição de filmes Al /Ni e Ni/Al/Ni

Para a deposição de filmes de Ni e Al foi utilizado como substrato a grafite. A preparação da caixa de luvas mantém-se igual ao relatado anteriormente. Desta vez, o eletrólito de Ni e o ânodo de Ni foram colocados dentro da caixa. O procedimento aplicado na deposição destas camadas não sofre diferença relativamente ao procedimento na deposição individual de Ni e de Al.

Foi necessário, no entanto, entre cada deposição efetuar a sua descontaminação em frascos distintos de álcool etílico. São apresentados na tabela 4 os parâmetros de deposição aplicados nos dois ensaios, Al/Ni e Ni/Al/Ni respetivamente.

Tabela 4- Parâmetros de ensaio para a deposição de filmes Al/Ni e Ni/Al/Ni sobre um substrato de grafite.

Ensaio	Al/Ni		Ni/Al/Ni		
Diâmetro (cm)	3,40		3,40		
Área de deposição (cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	4,54		4,54		
Gás Inerte	Azoto		Azoto		
Agitação	Não		Não		
Parâmetros de deposição	Al	Ni	Ni	Al	Ni
Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> )	2,00	2,00	2,00	1,00	2,00
Temperatura eletrólito (°C)	25,0	24,0	24,0	26,0	24,0
Intensidade de corrente (A)	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10
Tensão (V)	4,75	3,50	3,50	4,00	3,50
Tempo de deposição (min)	13 min 24 s	8 min 57 s	8 min 57 s	26 min 48 s	8 min 57 s

### 3.4 Caracterização dos filmes de Ni e Al

A caracterização microestrutural das deposições foi realizada recorrendo a várias técnicas. No caso da deposição de Ni, foi utilizada a MO. Para poder visualizar o revestimento, cortou-se a folha de alumínio, onde se verificou a deposição de Ni. Dobrou-se em várias camadas e colocou-se entre duas chapas de alumínio para promover o aperto. De seguida, procedeu-se à montagem em resina epóxi, de modo a se poder efectuar a preparação metalográfica. Esta preparação foi realizada através dum polimento com lixas de carboneto de silício até uma granulometria de 4000 mesh, finalizado com um polimento com pó de diamante de 1 µm.

Para a caracterização das amostras com revestimento de Al, recorreu-se às técnicas de MEV com sistema de análise EDS e EBSD.

O funcionamento do MEV consiste no varrimento da superfície da amostra por um feixe de eletrões focado. Este feixe produz uma serie de sinais que podem ser utilizados para a determinação de características como a composição química, morfologia dos constituintes e topografia da superfície de uma amostra. Os sinais de

<sup>2</sup> A imersão do substrato no eletrólito não foi completa. Foi mergulhado uma determinada área do substrato para obter a densidade de corrente pretendida.

maior interesse utilizados nesta técnica são os elétrons secundários, retrodifundidos e raios-X. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia emitidos pela superfície da amostra. Têm origem nos processos de interação não elástica dos elétrons primários com os elétrons de menor energia de ligação da amostra. Esta técnica permite obter imagem de topografia da superfície da amostra e são estes elétrons que são responsáveis pelas imagens de alta resolução. Os elétrons retrodifundidos, são elétrons emergentes da superfície com elevada energia, próxima da energia dos elétrons primários, e resultam de interações elásticas. Esta técnica fornece imagens características de variação de composição [8].

O EBSD é uma técnica que utilize os elétrons retrodifundidos e consiste em fazer incidir um feixe de elétrons sobre a superfície de uma amostra com um ângulo de inclinação de 70°. Os elétrons do feixe incidente têm uma energia elevada, próxima da dos elétrons primários, espalham-se pelo material em interações elásticas com os átomos. Estes elétrons retrodifundidos, são difratados pela malha cristalina de acordo com a Lei de Bragg. A imagem obtida corresponde a um padrão de linhas Kikuchi (projeções dos planos cristalinos) e permite obter informações cristalográficas de zonas pontuais [8].

O MEV com o sistema de detecção de energia dispersiva de raios-X, EDS, permite a análise elementar e a realização de imagens identificando a distribuição dos elementos químicos presentes na amostra.

A análise EDS permitiu a análise elementar e a realização de imagens identificando a composição química das fases presentes na amostra. A análise por EBSD permitiu visualizar a distribuição dos tamanhos de grãos na microestrutura.

Para a análise em MEV e EDS não foi efetuado uma preparação metalográfica. Para a análise EBSD, a preparação metalográfica das amostras foi realizada através dum polimento com lixas de carboneto de silício até uma granulometria de 4000 mesh, acompanhado depois dum polimento com pó de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e finalizada com um polimento com suspensão de sílica coloidal de 0,05  $\mu\text{m}$ .

Para visualizar a superfície de fratura, os filmes de alumínio foram analisados na sua secção transversal. Para esta observação foi necessário proceder a uma montagem especial do filme, entre duas peças de alumínio, colado a fita de carbono, ver figura 5. A fita de carbono foi colocada numa das metades do suporte; de seguida, o filme foi destacado da amostra e colocado sobre a respetiva fita de modo a que uma parte

do filme ficasse saliente. As duas peças de alumínio foram sobrepostas e apertadas, através de dois parafusos. Antes da observação efetuou-se o corte transversal do filme destacado da montagem.



Figura 5- Suporte de montagem para observação da superfície de fratura.

## 4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo expor-se-ão os resultados em três partes, de modo a clarificarem os passos experimentais efetuados. Na primeira parte serão apresentados os resultados referentes à deposição de Ni, na segunda parte, os resultados obtidos na deposição de Al, e na terceira à deposição de filmes Al/Ni e Ni/Al/Ni. As amostras foram identificadas através dos parâmetros aplicados, pelo seguinte modo: tempo de deposição (min)/densidade de corrente ( $A/dm^2$ ).

### 4.1 Deposição de Ni

As deposições de Ni sobre os substratos de Al foram efetuados com o objetivo de confirmar os procedimentos para a obtenção de filmes aderentes e uniformes. A caracterização microestrutural foi realizada por Microscopia Ótica. Na figura 6 estão apresentadas as secções transversais da folha de alumínio com e sem deposição de Ni.

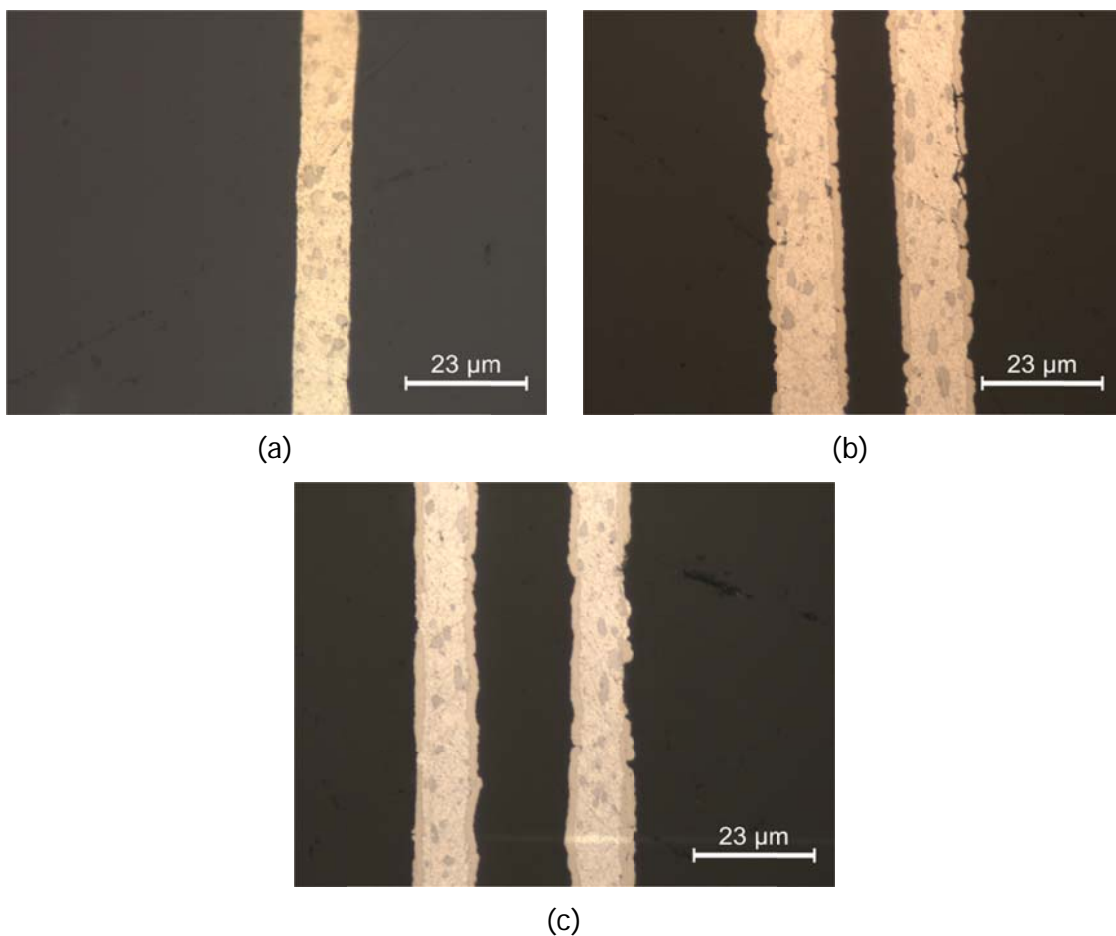


Figura 6- Imagens de MO em secção transversal da folha de alumínio: (a) Sem deposição de Ni; (b) com deposição de Ni com 1/4,5 e 1,5 min de decapagem e (c) com deposição de Ni com 1/4,5 e 2,0 min de decapagem.

Na figura 6(a), pode observar-se a secção transversal da folha de alumínio conforme fornecido, para termos comparativos. Observa-se que a espessura da folha é de  $11,38 \pm 0,38 \mu\text{m}$ . As figuras 6(b) e 6(c) mostram as imagens da deposição de Ni com uma densidade de corrente aplicada de  $4,5 \text{ A/dm}^2$  durante 1 min.

A observação das imagens, indica que existiu deposição de Ni, embora o filme não seja uniforme e completamente aderente. Constata-se na amostra 1/4,5 com 1,5 min de decapagem (figura 6(b)), com espessura média de substrato de  $11,08 \pm 0,58 \mu\text{m}$ , a decapagem não originou uma grande diferença na espessura, comparativamente aos  $11,38 \pm 0,38 \mu\text{m}$  medidos, do substrato original; essa diferença é muito maior para a amostra 1/4,5, com 2 min de decapagem (figura 6(c)), a espessura medida da folha de alumínio foi de  $8,25 \pm 0,52 \mu\text{m}$ . As espessuras médias de filme de Ni, medidas para as duas amostras, foram respectivamente  $1,79 \pm 0,25$  e  $2,06 \pm 0,57 \mu\text{m}$  para as amostras com 1,5 e 2 min de decapagem. Neste primeiro ensaio, a duração de decapagem parece ter alguma influência na adesão do revestimento. Comparativamente com à amostra com 1,5 min de decapagem, a amostra com 2 min de decapagem apresenta zonas menos uniformes originadas por uma ausência de deposição. Apesar de na amostra com 1,5 min de decapagem o filme ser contínuo mas irregular, verificam-se falhas de adesão em algumas regiões.

No intuito de se obter uma melhoria na uniformidade dos filmes de Ni, efetuou-se um segundo ensaio cuja caracterização microestrutural está representada nas figuras 7(a) e 7(b). A nova experimentação consistiu em manter os tempos de decapagem e de deposição e na aplicação de uma densidade de corrente de  $7 \text{ A/dm}^2$ , no intuito de avaliar se a uniformidade da espessura do filme pode ser melhorada com o aumento da densidade de corrente.

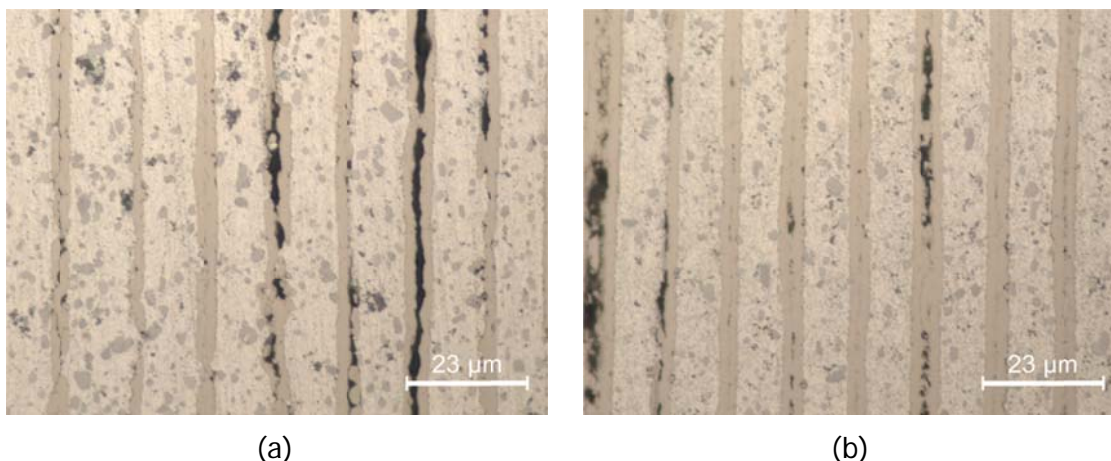


Figura 7- Imagens em MO em secção transversal da folha de alumínio com deposição de Ni 1/7 A/dm<sup>2</sup>:  
 (a) com 1,5 min de decapagem e (b) 2,0 min de decapagem.

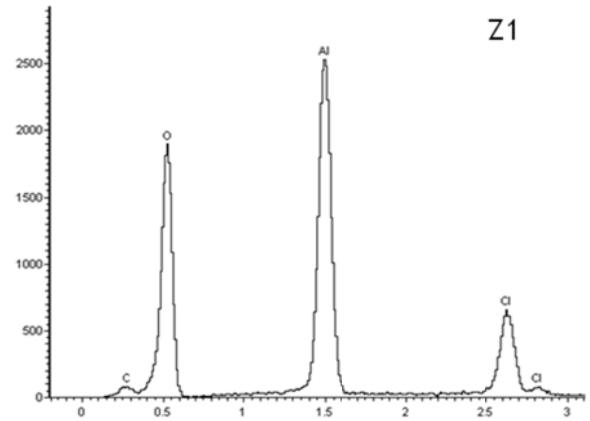
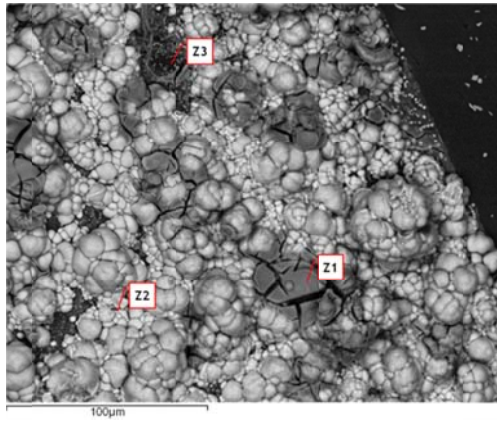
Como primeira observação, algumas diferenças entre as duas imagens são visíveis. Verifica-se na amostra 1/7, com 2 min de decapagem, um filme aderente, contínuo e com uma espessura uniforme. A amostra 1/7, com 1,5 min de decapagem, apresenta filmes com alguma aderência, descontínuos e espessuras irregulares com algumas falhas na deposição. Possivelmente a duração da decapagem terá tido influência na adesão, visto que, com densidades de corrente semelhantes, o resultado é diferente, observando-se uma melhor adesão para a amostra com 2 min de decapagem. Na amostra com 1,5 min de decapagem (figura 7(a)), com espessura de substrato de  $10,96 \pm 0,63 \mu\text{m}$ , a decapagem foi mais eficiente do que no primeiro ensaio comparativamente aos  $11,38 \pm 0,38 \mu\text{m}$  medidos, do substrato original. Na amostra com 2 min de decapagem (figura 7(b)), a espessura média medida da folha de alumínio foi de  $8,82 \pm 0,31 \mu\text{m}$ . As espessuras médias de filme de Ni, medidas para as duas amostras, foram de  $2,09 \pm 0,37$  e de  $2,07 \pm 0,47 \mu\text{m}$  para as amostras com 1,5 e 2 min de decapagem, respectivamente. Na comparação das espessuras dos filmes das amostras 1/4,5 com 2 min de decapagem e 1/7 com 2 min de decapagem ( $2,06 \pm 0,57 \mu\text{m}$ ), verifica-se que os valores de espessuras médias são quase semelhantes. Possivelmente, o aumento da densidade de corrente permitiu obter filmes mais uniformes mas não mais espessos. Com base nessas observações, conclui-se que as melhores condições de deposição de Ni na folha de alumínio são, uma densidade de corrente  $7 \text{ A/dm}^2$  e uma duração de decapagem de 2 min.

Este estudo introdutório sobre a deposição de Ni poderá indicar, quais as condições ideais para a obtenção dum filme de Ni aderente e uniforme. De seguida, estudaremos de um modo mais profundo, os resultados obtidos para a deposição de Al sobre um substrato de grafite.

## 4.2 Deposição de Al

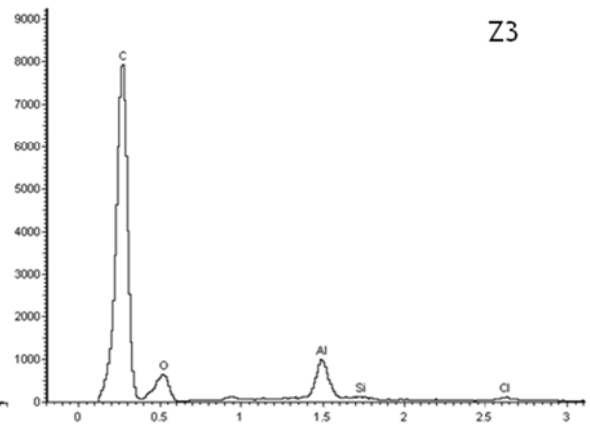
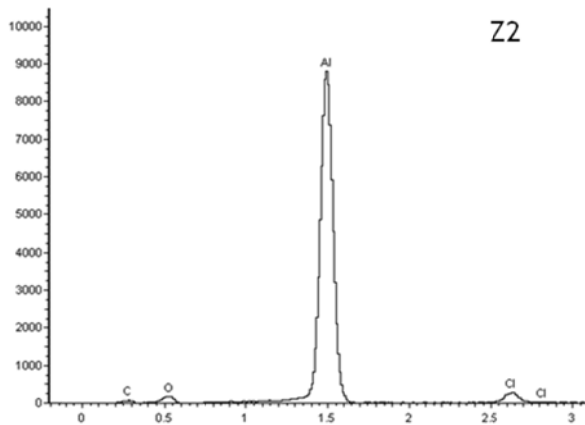
O estudo da deposição de Al foi bastante árduo, muito devido à especificidade do eletrólito e das condições experimentais exigidas, mas sobretudo, por ser uma investigação inovadora no DEMM. Os resultados obtidos são insuficientes para uma análise conclusiva quanto às condições ideais de deposição. As amostras foram identificadas através dos parâmetros aplicados (tabela 3), pelo seguinte modo: tempo de deposição (min)/densidade de corrente ( $A/dm^2$ ). Nas figuras 8 e 9, estão apresentadas as microestruturas referentes as amostra 30/2 e 60/2, bem como os espectros de composição de diferentes zonas das camadas.

Através das imagens de MEV das figuras 8(a) e 9(a), pode-se observar que nas amostras existem, pelo menos, 4 zonas distintas. Através dos espectros das figuras 8(b),8(c), 8(d), 9(b), 9(c) e 9(d) observa-se que as amostras são constituídas por zonas com Al, outras duas com O e Cl associado ao Al, e uma última formada essencialmente por C. Estes elementos, O e Cl, presentes em grande percentagem são provenientes do eletrólito e indicam uma deficiência na limpeza da amostra, após deposição. A zona Z3, observada na amostra 30/2 é constituída por uma grande percentagem de C com algum Al, O e Cl. A presença de C permite concluir que a grafite não foi totalmente coberta pelo alumínio. Este elemento não foi detetado na amostra 60/2, o que nos poderá indicar que o aumento do tempo de deposição permite que o filme recubra todo o substrato. A duração de deposição terá, certamente, uma influência neste pormenor. Podemos comprovar este efeito nas figuras 10(a) e 10(b), onde é visível que as zonas com Al (tons claros) são predominantemente mais abundantes para tempos de deposição maiores, como era esperado. Nestas imagens também se observa que independentemente da duração da deposição é verificada uma maior quantidade de Al na periferia do que no centro do substrato.



(a)

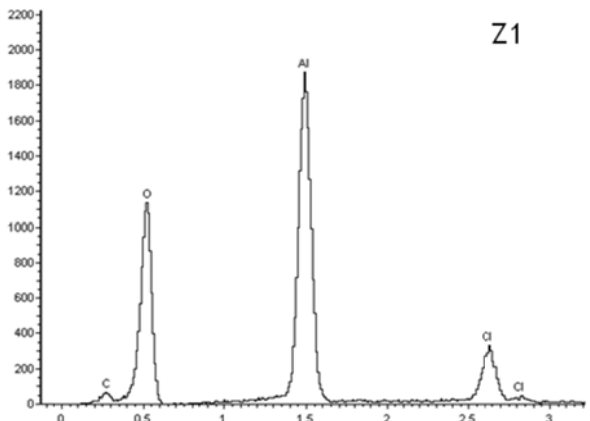
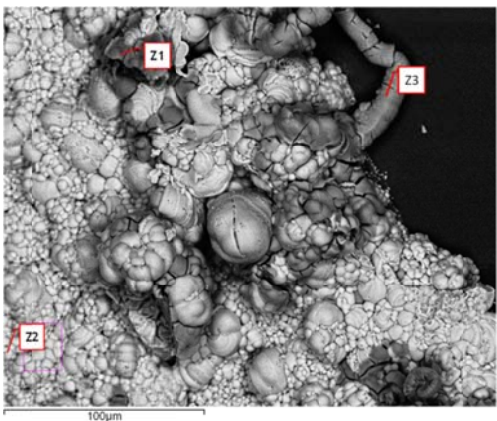
(b)



(c)

(d)

Figura 8- Caracterização da superfície da amostra 30/2: (a) imagem MEV de elétrons retrodifundidos, (b), (c) e (d) espectro de composição referente aos pontos Z1, Z2 e Z3, respectivamente.



(a)

(b)

Figura 9 Caracterização da superfície da amostra 60/2: (a) imagem MEV de elétrons retrodifundidos, (b), (c) e (d) espectro de composição referente aos pontos Z1, Z2 e Z3, respectivamente.

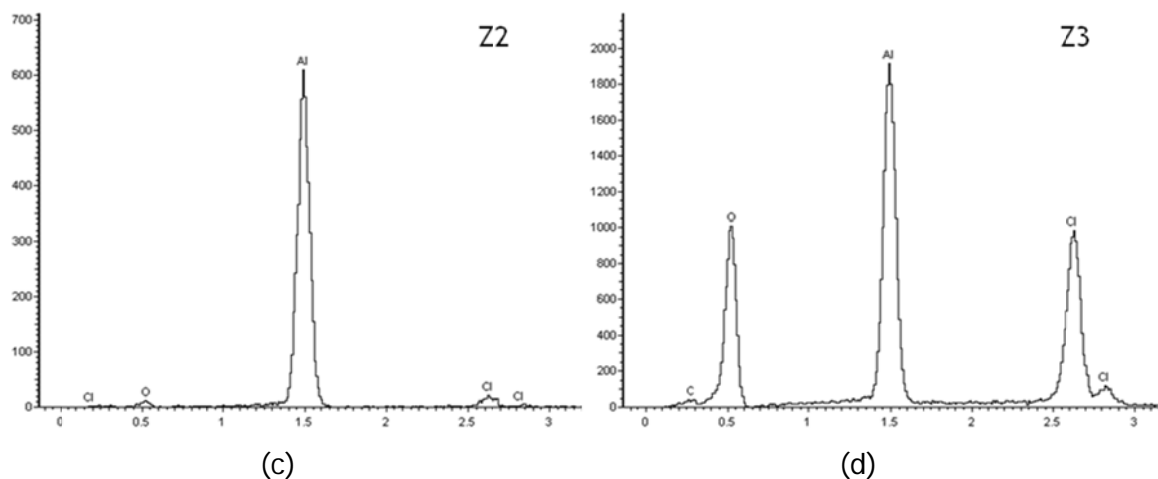


Figura 9 (continuação)- Caracterização da superfície da amostra 60/2: (a) imagem MEV de elétrons retrodifundidos, (b), (c) e (d) espectro de composição referente aos pontos Z1, Z2 e Z3, respectivamente.

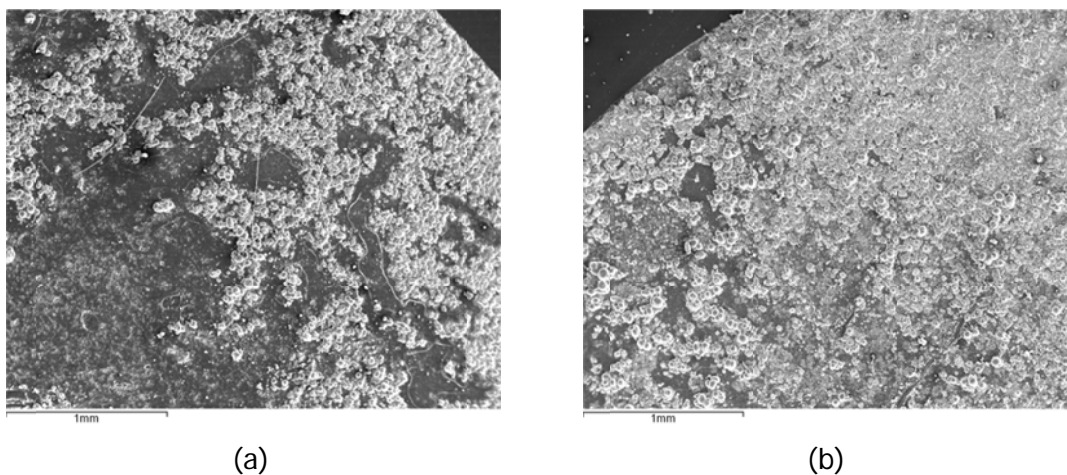


Figura 10- Imagem MEV de elétrons secundários para as amostras: (a) 30/2 e (b) 60/2.

Voltando à análise inicial, nomeadamente às imagens das figuras 8(a) e 9(a), observa-se que, na amostra 30/2 existe uma maior abundância de aglomerados de grãos de tamanho médio  $14,97 \pm 3,61 \mu\text{m}$ , rodeados por outros de tamanho médio  $4,89 \pm 1,13 \mu\text{m}$ . Na amostra 60/2 a distribuição é diferente, verifica-se a presença de aglomerados de grãos de maior tamanho,  $20,24 \pm 5,69 \mu\text{m}$ , em pequena quantidade e outros pequenos aglomerados de grãos de  $4,81 \pm 0,92 \mu\text{m}$  de dimensão. Os aglomerados de grãos pequenos estão presentes em grandes quantidades.

No intuito de se observar a influência da densidade de corrente na microestrutura, efetuaram-se novas deposições, aumentando a densidade de corrente, para  $4 \text{ A/dm}^2$  e, posteriormente, para  $8 \text{ A/dm}^2$ , mantendo os restantes parâmetros. A deposição com densidade de corrente  $8 \text{ A/dm}^2$  não foi conseguida. Assim sendo, concluiu-se que o electrólito utilizado não permite deposições iguais ou superiores a  $8 \text{ A/dm}^2$ . São

apresentadas, nas figuras 11 e 12, as imagens de MEV das superfícies das amostras 30/4 e 60/4, com os seus respectivos espectros de composição obtidas por EDS.

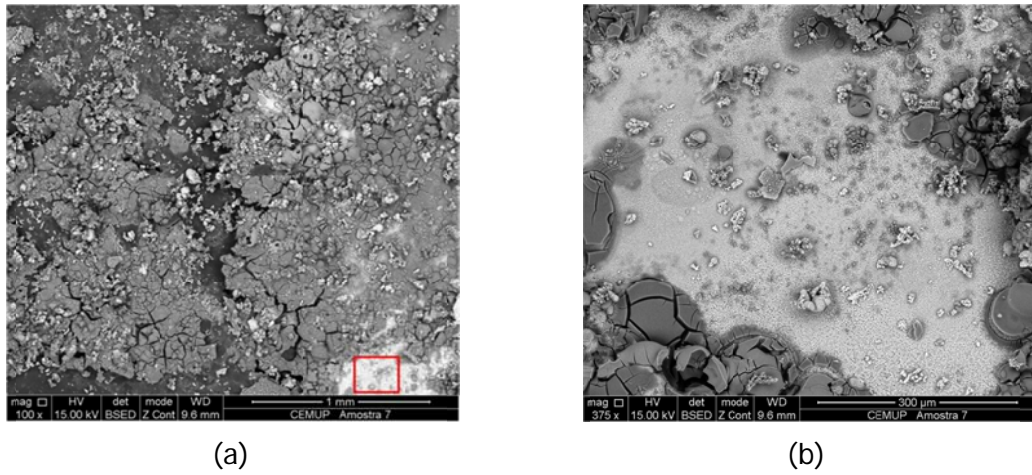


Figura 11- Caracterização da superfície da amostra 30/4: (a) imagem MEV de elétrons retrodifundidos próximo da periferia e (b) detalhe do (a).

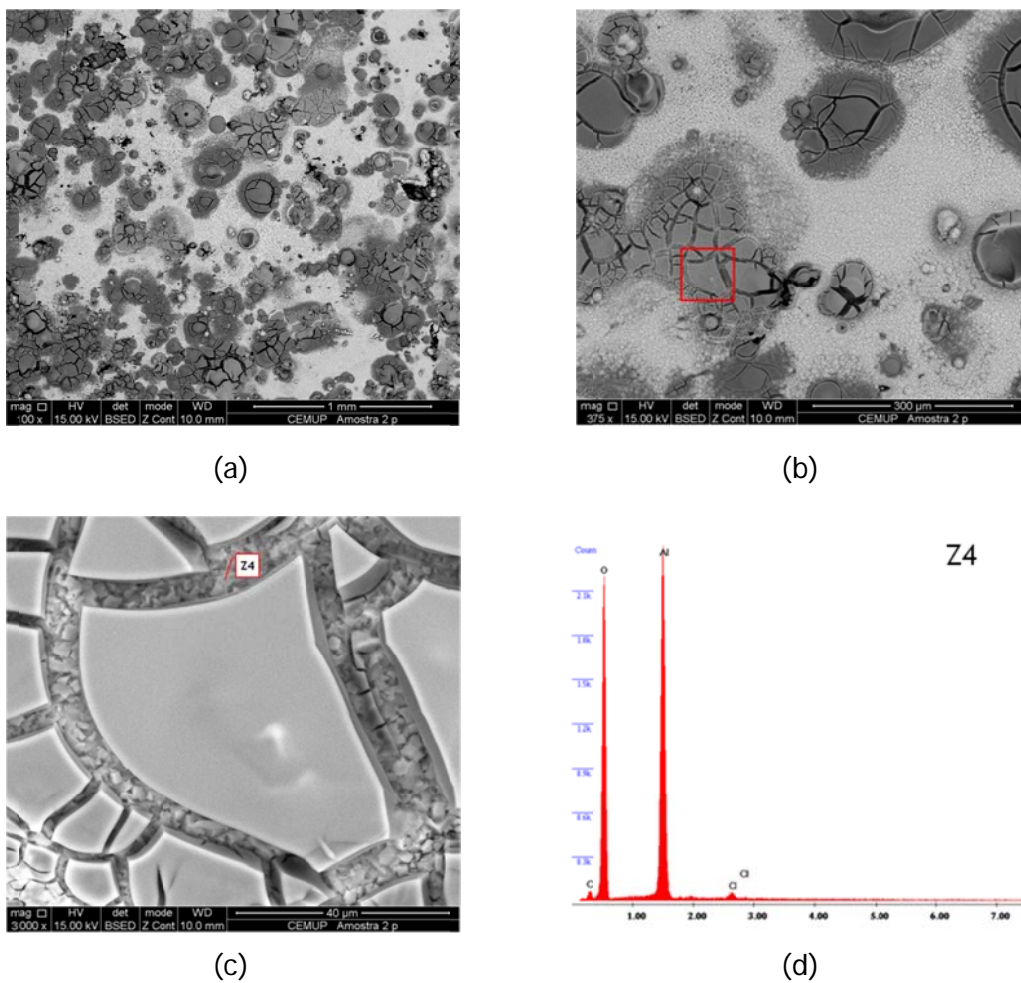


Figura 12- Caracterização da superfície da amostra 60/4: (a) e (b) imagens MEV de elétrons retrodifundidos da microestrutura da amostra, (c) detalhe de (b) e (d) espectro de composição referente ao ponto Z4.

Da análise da composição das amostras anteriores, verifica-se que a deposição de alumínio foi quase nula (figura 11(a)). A observação superficial revela a existência de grafite por revestir, e uma grande quantidade de eletrólito seco. Comparando a amostra 30/4 com a 30/2, observa-se que para tempos curtos de deposição, a deposição de alumínio é mais eficiente para densidades de corrente baixas.

Na amostra 60/4, verifica-se uma melhor deposição de Al, mas sempre com a presença do eletrólito seco. Nas observações efectuadas até então, sempre existiu a dúvida, se o electrólito estava directamente depositado sobre a grafite ou se envolvia o alumínio depositado. Na figura 12(c) apresenta-se um detalhe do electrólito seco fissurado. Observa-se entre essas fissuras uma nova estrutura (indicada por Z4), cujo espetro de composição (figura 12(d)) sugere ser alumina com cloro residual.

A presença do eletrólito seco na estrutura dificulta a observação e a caracterização dos filmes depositados. Para contornar esta dificuldade efetuou-se a análise da secção transversal dos filmes. Esta operação foi efetuada nas seguintes condições; densidade de corrente 2 e 4 A/dm<sup>2</sup>, e tempos de deposição de 30, 60 e 90 min. São apresentadas nas figuras 13 a 15 e 16 a 18 as microestruturas obtidas para as amostras depositadas com 2 e 4 A/dm<sup>2</sup>, respetivamente.

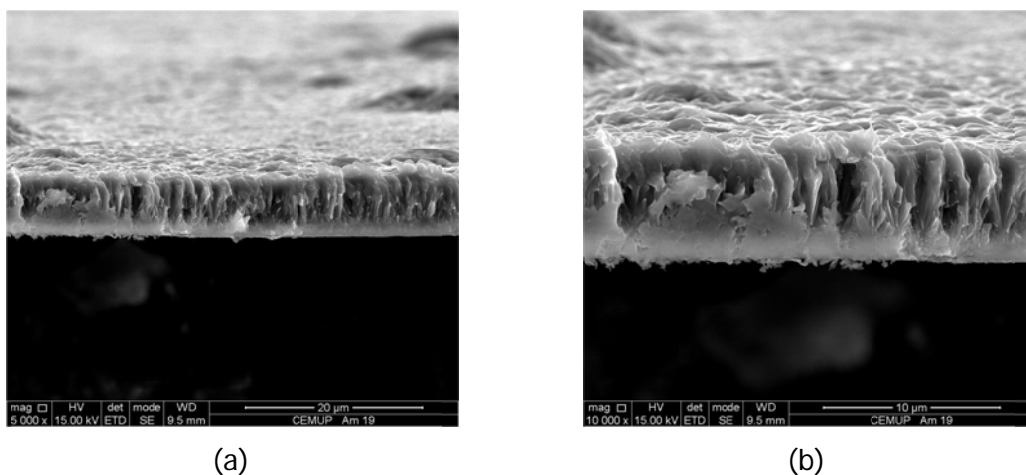
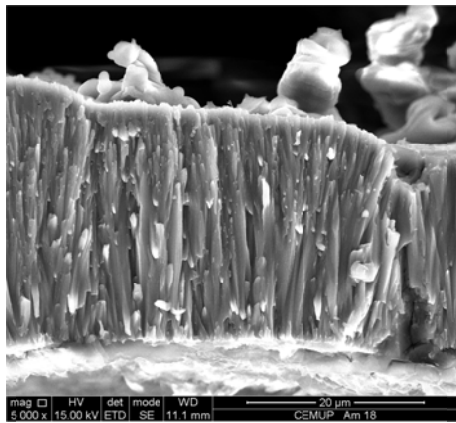
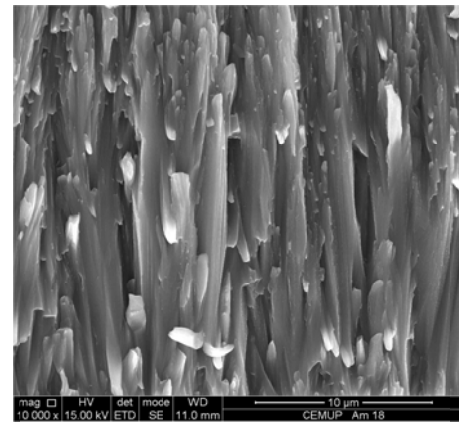


Figura 13- Secção transversal da amostra 30/2: (a) imagem MEV de elétrons secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).

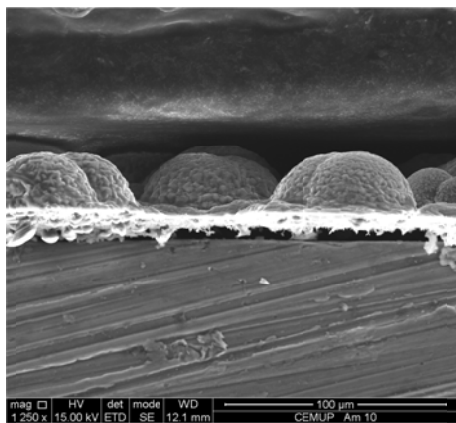


(a)

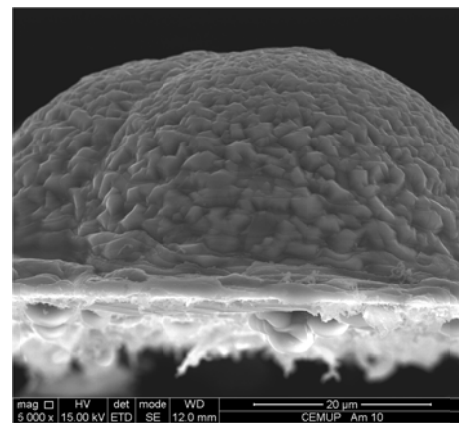


(b)

Figura 14- Secção transversal da amostra 60/2: (a) imagem MEV de electrões secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).



(a)

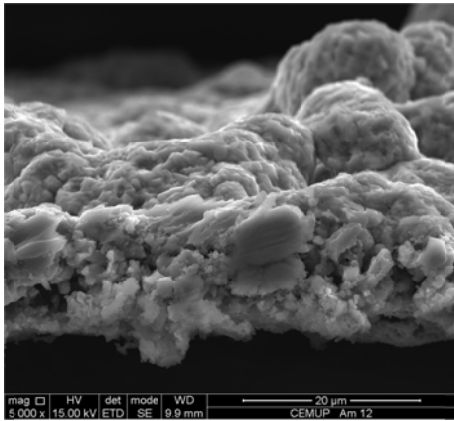


(b)

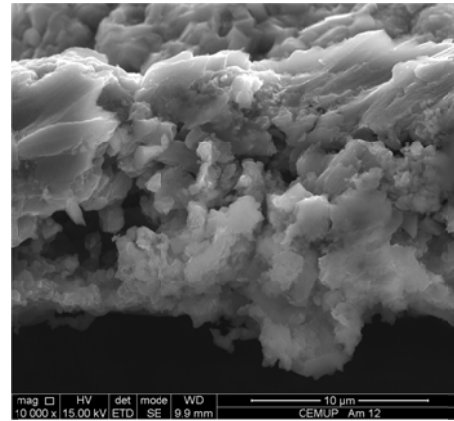
Figura 15- Secção transversal da amostra 90/2: (a) imagem MEV de eletrões secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).

Nas figuras 13 e 14, observa-se uma superfície de corte uniforme com uma microestrutura de grãos colunares perpendicularmente à superfície do substrato. Porém, uma diferença é notada na espessura das duas amostras. De facto, é notório que a espessura do filme na amostra 30/2 é claramente inferior à da amostra 60/2. As espessuras médias obtidas foram  $7,73 \pm 0,30 \mu\text{m}$  para a amostra 30/2 e  $25,85 \pm 1,29 \mu\text{m}$  para a amostra 60/2.

Na figura 15, imagem referente a amostra 90/2, é observado uma estrutura diferente das duas amostras anteriores. Não se encontrou uma explicação plausível para a microestrutura observada. Seria natural pensar que a formação destas “esferas” teria origem no crescimento do filme, durante os 90 min, mas a figura 15(b) não comprova esta explicação.

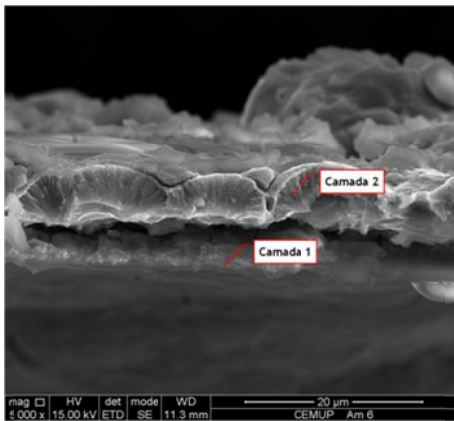


(a)

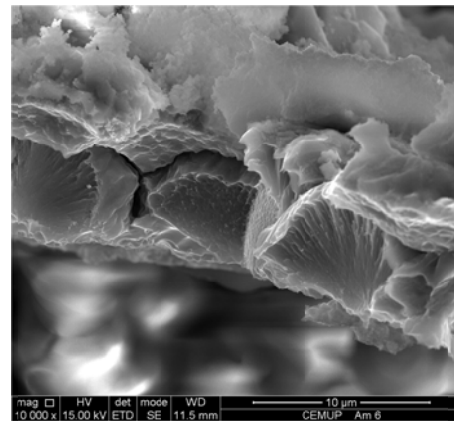


(b)

Figura 16- Secção transversal da amostra 30/4: (a) imagem MEV de electrões secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).

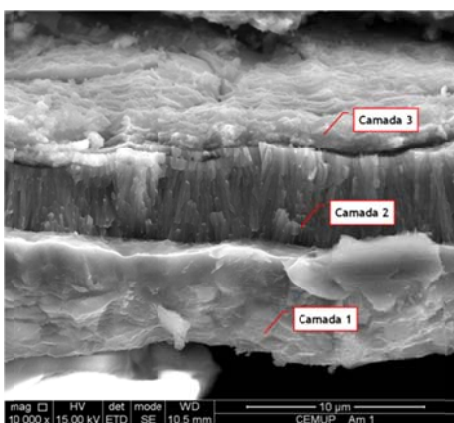


(a)

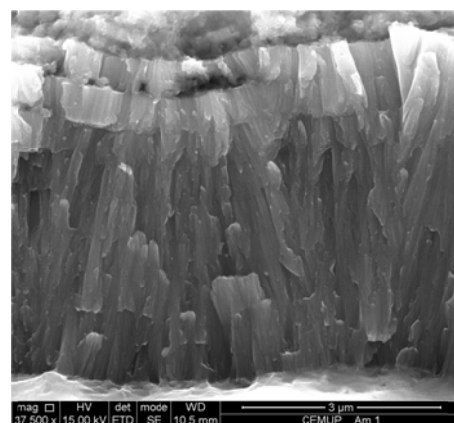


(b)

Figura 17- Secção transversal da amostra 60/4: (a) imagem MEV de eletrões secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).



(a)



(b)

Figura 18- Secção transversal da amostra 90/4: (a) imagem MEV de eletrões secundários da zona de fratura e (b) ampliação de (a).

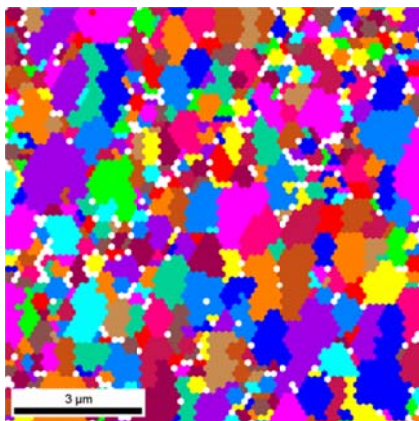
A microestrutura da amostra 30/4 (figura 16(a)) é diferente das encontradas neste estudo. O filme parece pouco denso, não sendo detetado um crescimento orientado a partir do substrato. Porém, notam-se algumas esferas na superfície além da formação de mais de que uma camada (figura 16(b)).

Na amostra 60/4 (figura 17), é observada uma microestrutura, apresentando duas camadas. A primeira camada parece ser plana, enquanto a segunda é formada por "esferas". Surpreendentemente, não se esperava a presença de esferas nesta condição de tempo de deposição (60 min). Era esperado uma microestrutura uniforme de grãos colunares. Na amostra 90/4 (figura 18(a)) é observado este tipo de microestrutura e verifica-se novamente a presença de camadas. Da observação das três figuras é evidente que com esta densidade de corrente o crescimento do filme de alumínio não é uniforme, ocorrem diversas camadas.

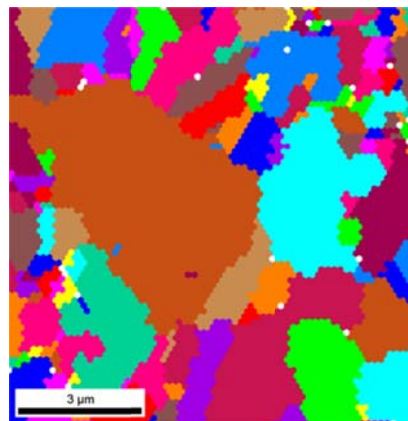
Nas condições em que se obtiveram melhores resultados, densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup>, procedeu-se a uma análise EBSD, no sentido de se observar o tamanho de grão das deposições obtidas, a eventual existência de uma textura, assim como a densidade de fronteiras de grão. Foram analisados dois tempos de duração de deposição (30 min e 60 min) para esta densidade de corrente. Os mapas obtidos por EBSD estão apresentados nas figuras 19 e 20.

A amostra 30/2 apresenta um tamanho de grão menor do que a amostra 60/2, como se pode observar na figura 19. Era esperado que com o aumento do tempo de deposição, os grãos crescessem, originando grãos de grande tamanho, diminuindo, assim a densidade das fronteiras de grão. Os mapas de orientação dos grãos apresentados na figura 20 revelam que não existe uma textura nos filmes.

O tamanho médio de grão para as amostra 30/2 e 60/2 é de  $0,447 \pm 0,436$  e  $1,08 \pm 1,22$   $\mu\text{m}$ . Este valor foi obtido pela medição de cerca de 100 grãos. Na figura 21 é possível observar a distribuição de grãos para estas duas amostras. Na amostra 30/2 existe um elevado número de grãos com tamanho compreendido entre 0 e 0,740  $\mu\text{m}$ . As partículas de maior dimensão presentes em muito pouca quantidade têm um tamanho contido entre 2,22 e 2,96  $\mu\text{m}$ . A amostra 60/2 é completamente distinta da anterior, existindo poucos grãos na microestrutura comparada com a amostra 30/2 e uma elevada presença de grãos de grandes dimensões entre 2,59 e 7,40  $\mu\text{m}$ .

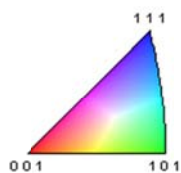
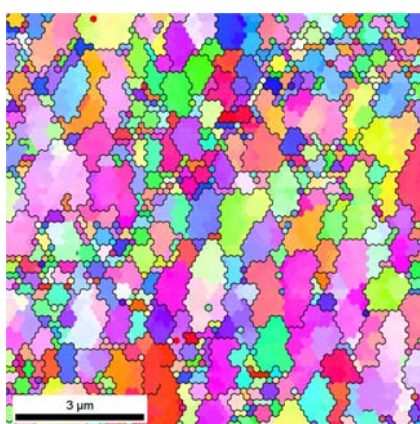


(a)

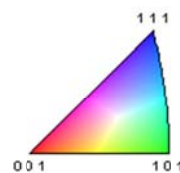
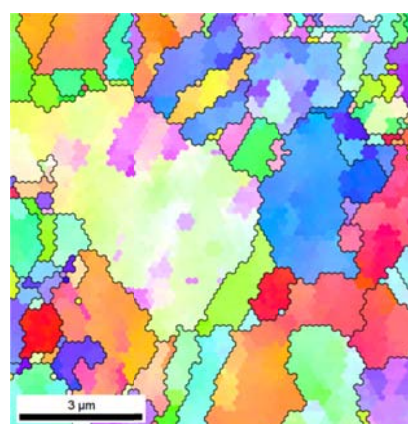


(b)

Figura 19- Mapas dos grãos: (a) amostra 30/2 e (b) amostra 60/2.



(a)



(b)

Figura 20- Mapas de orientação dos grãos: (a) amostra 30/2 e (b) amostra 60/2.

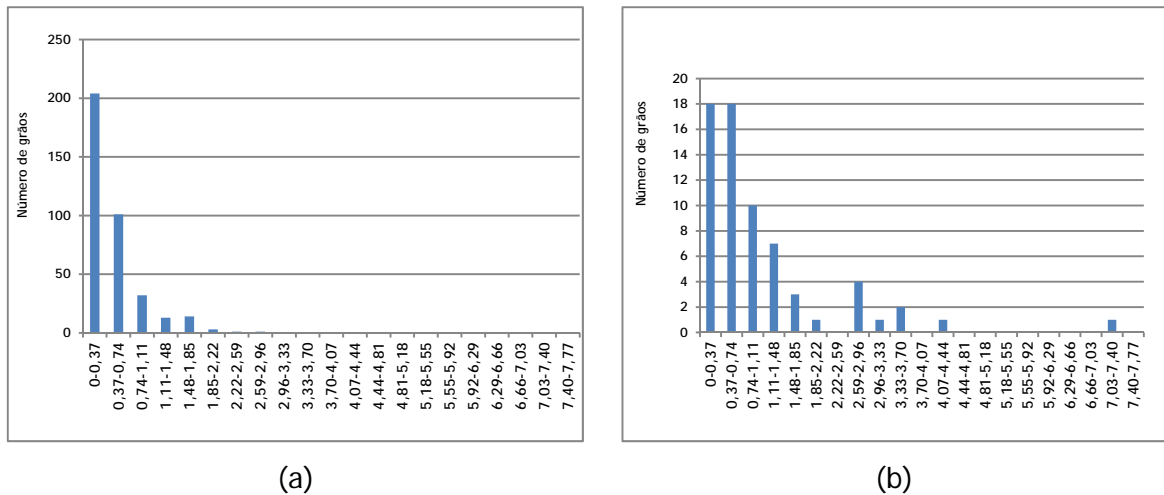


Figura 21- Distribuição de tamanho de grão (número de grãos vs. tamanho de grão em μm): (a) amostra 30/2 e (b) amostra 60/2.

Em resumo, constata-se que os melhores resultados obtidos foram com as amostras cujas condições aplicadas de densidade de corrente foram de 2 A/dm<sup>2</sup>. O filme depositado, durante 30 min, apresenta uma microestrutura de pequenos grãos, o que pode ser um fator muito importante na produção de filmes finos multicamadas.

#### 4.3 Deposição de Al/Ni e Ni/Al/Ni

O objetivo deste trabalho é produzir filmes finos multicamada de Ni/Al. No entanto, este objectivo está dificultado, porque não foram estabelecidas as condições para a obtenção de filmes densos e uniformes, em particular para o alumínio. As condições de deposição para o filme Al/Ni foram, aquando da deposição de Al, uma densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup> e uma duração de deposição de 13 min 24 s. Para a deposição de Ni a densidade de corrente foi também de 2 A/dm<sup>2</sup> e uma duração de 8 min 57 s. Para o filme multicamada Ni/Al/Ni as condições foram para os dois filmes de Ni, uma densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup> com uma duração de deposição de 8 min 57 s e para o filme de Al uma densidade de corrente de 1 A/dm<sup>2</sup> com uma duração de deposição de 26 min 48 s. Estes dois ensaios visaram conhecer as dificuldades operacionais, estabelecer procedimentos e observar os resultados obtidos. O primeiro ensaio foi a produção de um filme de apenas duas camadas, sendo a primeira de Al, e a segunda de Ni (figura 22). O segundo ensaio foi a produção de um filme com três camadas Ni/Al/Ni (figura 23).

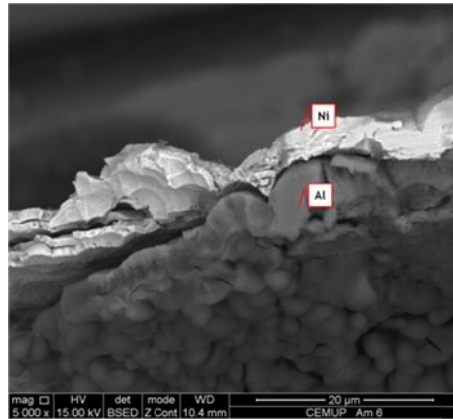


Figura 22- Secção transversal do filme fino Al/Ni.

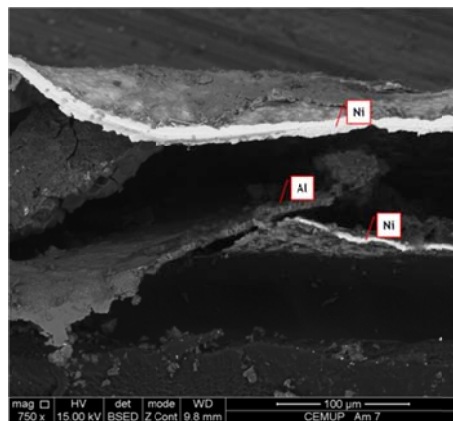


Figura 23- Secção transversal do filme fino Ni/Al/Ni.

A figura 22 evidencia a presença dos dois filmes. A zona mais clara nesta imagem corresponde à deposição de Ni e a zona mais escura à deposição de Al. Nesta deposição são também observadas as “esferas” na deposição de Al. A espessura média determinada para o filme de Ni foi  $3,92 \pm 0,27 \mu\text{m}$  e para o Al foi  $3,86 \pm 0,36 \mu\text{m}$ .

A figura 23 revela três filmes, dois de Ni de aspeto brilhante e um de alumínio. Verifica-se que os três filmes estão separados uns dos outros, o que denota uma falta de adesão entre as camadas. Esta falta de adesão pode ser originada por vários fatores. A primeira poderá estar associada ao teor de humidade presente dentro da caixa de luvas.

Mediram-se as espessuras médias de cada camada do Ni/Al/Ni, os valores obtidos foram para o filme de Ni depositado sobre a grafite de  $5,54 \pm 0,956 \mu\text{m}$ ,  $4,87 \pm 0,512 \mu\text{m}$  para a camada de Al e para última camada de Ni  $3,83 \pm 0,715 \mu\text{m}$ . Aparentemente o substrato está também a influenciar a deposição, já que os dois

filmes de Ni foram depositados nas mesmas condições, mas apresentam espessuras diferentes.

## 5. Conclusão

O objetivo deste trabalho de investigação foi a produção de filmes de Al/Ni por eletrodeposição. Para tal, inicialmente, realizou-se o estudo de deposição de filmes de Ni e Al em separado com o objetivo de escolher os melhores parâmetros de deposição.

Para a deposição de níquel foram obtidos filmes uniformes e aderentes ao substrato de alumínio com tempos de decapagem de 2 min e uma densidade de corrente  $7 \text{ A/dm}^2$ .

Na deposição de alumínio verificou-se que as melhores condições de deposição para se obter um filme mais contínuo e aderente foram  $2 \text{ A/dm}^2$  durante 30 min e 60 min.

Para o filme de alumínio, o tamanho de grão cresce com o aumento do tempo de deposição com uma densidade de corrente fixa. Para a densidade de corrente de  $4 \text{ A/dm}^2$  o crescimento do filme de alumínio realiza-se por várias camadas. Contudo, os resultados obtidos não foram os melhores e algumas condições de deposição deveriam ser alteradas, nomeadamente, os valores de humidade e a operação de limpeza.

Em relação à deposição de camadas alternadas de Ni e Al observou-se uma falta de adesão das camadas. Como tal, pode-se concluir que com as condições estudadas não é possível atingir o objetivo principal do estudo.

## 6. Sugestões e propostas de trabalhos futuros

Face aos resultados obtidos, pouco animadores na deposição de alumínio, e as dificuldades encontradas para os obter, várias sugestões podem ser feitas no intuito de melhorar as condições de experimentação e, assim, na obtenção de resultados mais estáveis. Uma vez conseguida a deposição do alumínio dum modo mais sustentável, faz todo o sentido iniciar experimentações no sentido de se obterem filmes nanométricos.

A principal sugestão, e que consideramos fundamental, é conseguir baixar o teor de humidade para valores próximos referidos na bibliografia. Esta melhoria passaria pela aquisição de um novo equipamento. Em todas as experiências efetuadas, obtivemos sempre teores de humidade entre 16 e 18 % com tempos de injeção de ar comprimido superior a 270 min, um período muito longo.

Sugerimos ainda a utilização de substratos condutores. Devido à elevada corrosividade do eletrólito em presença de humidade e ar, qualquer montagem de substrato efetuada com colas e resinas poderá não funcionar dum modo sustentado.

A última sugestão é a substituição do eletrólito por um líquido iónico de terceira geração como o 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide [BMP]Tf<sub>2</sub>N, mais estável ao ar e à água. De modo algum, este eletrólito irá evitar a necessidade de obter teores de humidade dentro da caixa de luvas inferiores à 10 ppm.

## 7. Referências bibliográficas

- [1] S. Simões, F. Viana, M. Koçak, A. S. Ramos, M. T. Vieira, M. F. Vieira; *Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils*; Materials Chemistry and Physics 128 (2011) 202.
- [2] W. F. Gayanath; *Metallic Multilayers and their Applications*; Elsevier (2008) 1<sup>er</sup> Edição, pag 1 cap 21.
- [3] J. Zhang, F. Wu, J. Zou, B. An, H. Liu; *Al/Ni Multilayer Used as a Local Heat Source for Mounting Microelectronic Components* (2009), 838.
- [4] S. Simões, F. Viana, A. S. Ramos, M. T. Vieira, M. F. Vieira; *Anisothermal solid-state reactions of Ni/Al nanometric multilayers*; Intermetallics 19 (2011) 350.
- [5] A. S. Ramos, M. T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonkab, S. Simões, M. F. Vieira; *Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin Films – A comparative study*; Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 335.
- [6] G. Lucadamo, K. Barmak, S. Hyun; *Nb/Al and Nb/Al(Cu) multilayer thin films: The enthalpy of formation of NbAl<sub>3</sub>*; Thermochemica Acta 348 (2000) 53.
- [7] M. A. Mat Yajid, R. C. Doole, T. Wagner, G. Möbus; *Heating and EELS experiments of CuAl reactive multilayers*; Journal of Physics: Conference Series 126 (2008) 012064.
- [8] S. Simões; *Ligação por difusão no estado sólido de aluminetos de titânio revestidos com filmes finos multicamadas*; Tese de Doutorado (2010), Porto.
- [9] B. Wu, R. G. Reddy, R. D. Rogers, in: D.L. Stewart Jr., J.C. Daley, R.L. Stephens (Eds.); *Proceedings of the Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, TMS, Warrendale, PA, (2000), 845.
- [10] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, D. L. Schodek; *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*; Elsevier (2009), 260.
- [11] S. C. Tjong; *Nanocrystalline Materials - Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications*; Elsevier (2006), 244.
- [12] Q. S. San Miguel; *Produção de filmes finos de CdTe por electrodeposição*; Tese de Mestrado (2003), Rio de Janeiro.

- [13] H. Araújo Ponte - *Fundamentos da eletrodeposição*; Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [14] J. W. Dini; *Electrodeposition - The material science of coatings and substrates*; (1993) William Andrew Publishing/Noyes 6, 11-13, 46-47, 55-69.
- [15] S. Pan, W. Tsai, J. Chang, I-Wen Sun; *Co-deposition of Al-Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl<sub>3</sub>-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid*; *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2158.
- [16] ASM International Handbook Committee; *ASM Metals Handbook Volume 5 - Surface Engineering* (1994) 742-743 e 745.
- [17] A. C. Mishra, A. K. Thakur, V. Srinivas; *Effect of deposition parameters on microstructure of electrodeposited nickel thin films*; *Journal of Material Science* 44 (2009) 3520.
- [18] S. P. Gou and I. W. Sun; *Electrodeposition behavior of nickel and nickel-zinc alloys from the zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride low temperature molten salt*; *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2538.
- [19] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder and E. L. Smith; *Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids*; *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 86 (2008) 234.
- [20] T. Jiang, M. J. Chollier Brym, G. Dubé, A. Lasia, G. M. Brisard; *Studies on the AlCl<sub>3</sub>/dimethylsulfone (DMSO<sub>2</sub>) electrolytes for the aluminum deposition processes*; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6309.
- [21] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres; *Additive free electrodeposition of nanocrystalline aluminium in a water and air stable ionic liquid*; *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1111.
- [22] E. M. Moustafa; *Electrodeposition in different air and water stable ionic liquids*; Tese de Doutorado (2007), Clausthal.
- [23] *Electrodeposition from Ionic Liquids*; F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane; Wiley-VCH (2008) 92-98, 245-250.

[24] Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres; *Electroplating of mild steel by aluminium in a first generation ionic liquid: A green alternative to commercial Al-plating in organic solvents*; Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1352.

[25] J. Chang, S. Chen, W. Tsai, M. Deng, I-Wen Sun; *Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior*; Electrochemistry Communications 9 (2007) 1602.