

TESE DEFENDIDA POR Fernando de  
Medeiros Diório E APROVADA P  
COMISSÃO JULGADORA EM 28/04/2003

Célia M. de A. Freire  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Obtenção de Filmes de Ni Nanocristalino por  
Eletr deposição Pulsada, sem Utilização de  
Aditivos Orgânicos**

200403073

Autor: **Fernando de Medeiros Diório**  
Orientador: **Prof<sup>a</sup>. Dra. Célia M. de A. Freire**

07/03

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Obtenção de Filmes de Ni Nanocristalino por Eletrodeposição Pulsada, sem Utilização de Aditivos Orgânicos**

**Autor: Fernando de Medeiros Diório**

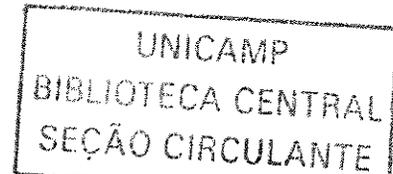
**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Célia M. de A. Freire**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais

Dissertação de mestrado acadêmico, apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003  
S.P – Brasil



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	D623o
V	EX
COLEÇÃO	57224
PROC.	16-P.113/04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input type="checkbox"/>
REPROD	R411.00
DATA	02/03/04
Nº CPO	

CM00193924-9

Bib. id 311531

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

D623o

Diório, Fernando de Medeiros

Obtenção de filmes de Ni Nanocristalino por eletrodeposição pulsada, sem utilização de aditivos orgânicos / Fernando de Medeiros Diório.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Célia Marina de Alvarenga Freire.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Eletrodeposição. 2. Filmes de níquel. 3. Filmes metálicos. 4. Revestimentos protetores. I. Freire, Célia Marina Alvarenga de. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

# Obtenção de Filmes de Ni Nanocristalino por Eletr deposição Pulsada, sem Utilização de Aditivos Orgânicos

Autor: Fernando de Medeiros Diório  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia M. de A. Freire



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia M. de A. Freire, Presidente  
UNICAMP/FEM/DEMA



---

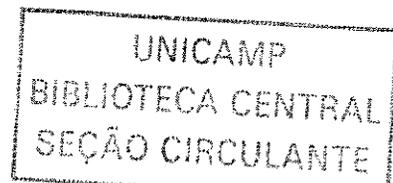
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Margarita Ballester Cardona  
UNICAMP/IFGW



---

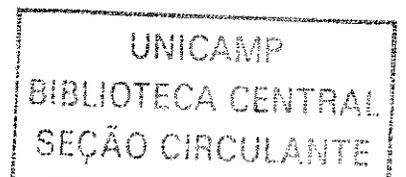
Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Zehbour Panossian  
IPT/ São Paulo

Campinas, 28 de julho de 2003





Trabalho feito com amor;  
Amor cheio de carinho;  
Pedacos de você, Ana Paula.





## **Agradecimentos**

Reconheço ao final desta jornada, a importância de muitas pessoas, às quais presto a devida homenagem.

Destacadamente a minha orientadora, Dr<sup>a</sup>. Célia Marina de Alvarenga Freire, por suas qualidades inigualáveis no aspecto profissional e pessoal, fonte de apoio e inspiração em todos momentos;

A minha co-orientadora, por consideração, Dr<sup>a</sup>. Margarita Ballester, exemplo de profissionalismo;

A professora Dr<sup>a</sup>. Mônica Alonso Cotta, do Instituto de Física da UNICAMP, pela confiança depositada, permitindo o uso de seu laboratório;

Ao professor Dr. Lisandro Cardoso, do Instituto de Física da UNICAMP, por sua dedicação apaixonada pela pesquisa;

Aos responsáveis pelo Laboratório de Hidrogênio, do Instituto de Física da UNICAMP, por permitir a realização dos experimentos;

Aos amigos do laboratório de Microscopia de Força Atômica – do Instituto de Física da UNICAMP – José Roberto, Humberto e João, pelo companheirismo e apoio. Agradecimento especial a Klaus Orian Vicaro, pelo ótimo material sobre microscopia AFM, gentilmente cedido para este trabalho.



A José Alfredo Fraymann, do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da UNICAMP, por sua presteza constante;

Aos amigos do DEMA: Sérgio, Claudinete, Giomar, Rita, especialmente a Luiz Carlos Vicentin;

Aos companheiros: Natal, Sheila, Eliziane e José Roberto, pela união e exemplo de trabalho em equipe;

A Dr<sup>a</sup>. Célia Regina Tomachuk dos Santos, pela gentil colaboração, cedendo material indispensável para a revisão literária.

Aos meus pais, Antonio e Elza , pela confiança e incentivo.



*“O rio só chegou ao mar por aprender a contornar os obstáculos”*

**André Luiz**



## Resumo

DIÓRIO, Fernando de Medeiros, *Obtenção de Revestimentos de Ni Nanocristalino Através de Eletrodeposição Pulsada, Sem Utilização de Aditivos Orgânicos*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 121p. Dissertação (Mestrado).

A partir de um banho Ni-Watts isento de aditivos, com  $i_m = 100 \text{ mA/cm}^2$ , pH variando de 2,0 a 4,8,  $t_{on}$  variando de 1 ms a 8 ms e  $t_{off} = 18 t_{on}$ , conseguiu-se depósitos de níquel nanocristalino de alta pureza e elevada resistência mecânica. Observou-se diminuição do tamanho de grão cristalino com o aumento de  $t_{on}$  até 5 ms, com novo crescimento após esse valor. Observa-se formação de textura fibrosa (220) quando a temperatura da solução atinge 40°C, aumentando o tamanho de grão com o acréscimo da temperatura. A influência do transporte de massa foi estudada. Valores máximos de dureza de 580 HV foram obtidos em pH 4,8. Ensaios adicionais de caracterização e morfologia – MEV, AFM, DRX e microdureza – foram realizados e comentados.

### *Palavras-Chave:*

Nanomaterial, eletrodeposição, corrente pulsada, níquel nanocristalino.



## Abstract

DIÓRIO, Fernando de Medeiros, *Nanocrystalline Nickel Coatings Obtained by Pulse Plating Electrodeposition, Without Organic Compounds*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 121p. Dissertação (Mestrado).

From a organic-free Watts-type bath, with  $i_m = 100 \text{ mA/cm}^2$ , pH varying from 2.0 to 4.8,  $t_{on}$  varying from 1 ms to 8 ms and  $t_{off} = 18 t_{on}$ , high purity and strength nanocrystalline nickel coatings were obtained. It was observed grain size decrease, increasing  $t_{on}$  to 5 ms. New increase in grain size occurs after 5 ms. When bath temperature reaches  $40^\circ\text{C}$ , strong (200) fiber texture was observed, increasing grain size, with temperature increase. Mass transport influence was studied. Greatest hardness value of 580 HV was obtained in 4.8 pH samples. Morphology characterization tests – SEM, AFM, XDR and microhardness – was carried out and commented.

*Key words:*

Nanomaterial, electrodeposition, pulse plating, nanocrystalline nickel.



## **SUMÁRIO**

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvi
Capítulo 1 – Introdução	01
1.1 Aplicação de nanomateriais em engenharia	03
1.2 Objetivos	09
1.3 Justificativa	09
Capítulo 2 – Comportamento mecânico de nanomateriais	11
2.1 Propriedades elásticas	11
2.2 Dureza e resistência mecânica	13
2.3 Ductilidade e tenacidade	16
2.4 Superplasticidade	18
2.5 Crescimento de grão	20
2.6 Propriedades mecânicas únicas de materiais nanocristalinos	21
Capítulo 3 – Principais parâmetros na eletrodeposição	24
3.1 Eletrodeposição por corrente pulsada	24
3.2 A dupla camada elétrica	29
3.3 Efeito do transporte de massa	32



3.4 Cinética das reações	35
3.5 Distribuição da corrente	36
3.6 Cristalização	37
3.7 Morfologia	38
Capítulo 4 – Obtenção do nanomaterial e suas características	40
4.1 Eletrodeposição do níquel nanocristalino	40
4.2 Texturas dos depósitos	42
4.3 Fatores de influência no tamanho de grão dos depósitos	44
4.3.1 Influência de $i_p$ , $t_{on}$ e $t_{off}$	44
4.3.2 Influência do pH	45
4.3.3 Influência da temperatura	46
4.3.4 Influência do substrato	47
4.3.5 Influência de aditivos orgânicos	47
Capítulo 5 – Avaliação experimental	51
5.1 Procedimentos adotados	51
5.2 Determinação do tamanho de grão por difração de raios-X	54
5.3 Descrição da técnica de microscopia de força atômica empregada	55
5.3.1 Modo contato (CM-AFM)	55
Capítulo 6 – Resultados e discussões	57
6.1 Influência da agitação e temperatura da solução nos ensaios de voltametria cíclica	57
6.2 Espessura dos filmes eletrodepositados	58
6.3 Morfologia e composição química dos depósitos	59
6.4 Difração de raios-x	67
6.5 Tamanho de grão e microdureza	70
6.6 Resultados obtidos por microscopia AFM	75



Capítulo 7 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	80
Referências Bibliográficas	82



## Lista de figuras

2.1 – Variação do módulo de elasticidade para diversas direções nos planos cristalográficos {001}, {011} e {111}, em amostras monocristalinas de níquel eletrodepositado.	12
2.2 – Variação da dureza Vickers em função do tamanho de grão.	15
2.3 – Curvas de fluência estática de eletrodepósitos de níquel nanocristalino (20 nm), em diferentes níveis de tensão, a temperatura ambiente.	19
2.4 – Diagramas tensão x deformação de eletrodepósitos de níquel nanocristalino e níquel policristalino recozido a 540°C por 2 h.	23
3.1 – Representação de algumas formas de onda quadrada, aplicadas à eletrodeposição.	26
3.2 – Representação dos parâmetros presentes na corrente pulsada simples.	27
3.3 – Circuito equivalente da interface metal-eletrólito.	30
3.4 – Curva transiente de potencial / tempo de um pulso simples.	31
3.5 – Modelo de resistência de uma célula eletroquímica.	37
4.1 – Porcentagem do aparecimento de texturas, em função da espessura de eletrodepósitos de níquel sobre um substrato indiferente.	43
4.2 – Influência da velocidade do eletrodo rotatório na relação entre texturas (200) / (111) de eletrodepósitos de níquel, com diferentes valores de corrente.	44
4.3 – Influência da condição do substrato de cobre no diagrama tensão / deformação do níquel nanocristalino eletrodepositado.	48
5.1 – Esquema de agitação da solução.	52
5.2 – Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica, em modo contato.	56
6.1 – Voltametria catódica, corrente média sobre potencial, em um banho Ni-Watts com variação da agitação.	57



6.2 – Voltametria catódica, corrente média sobre potencial, em um banho Ni-Watts com variação da temperatura.	58
6.3 – Amostra $t_{on} = 1 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ .	61
6.4 – Amostra $t_{on} = 2,5 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ .	61
6.5 – Amostra $t_{on} = 5 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ .	61
6.6 – Amostra $t_{on} = 8 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ .	61
6.7 – Amostra $\text{pH } 2,0 / t_{on} = 8 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C}$ .	62
6.8 – Amostra $\text{pH } 3,6 / t_{on} = 8 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C}$ .	62
6.9 – Amostra $\text{pH } 4,8 / t_{on} = 8 \text{ ms} / 25^{\circ}\text{C}$ .	63
6.10 – Amostra $25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6 / t_{on} = 2,5 \text{ ms}$ .	63
6.11 – Amostra $40^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6 / t_{on} = 2,5 \text{ ms}$ .	63
6.12 – Amostra $75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6 / t_{on} = 2,5 \text{ ms}$ .	64
6.13 – Amostra $t_{on} = 1 \text{ ms} / 75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ .	65
6.14 – Amostra $t_{on} = 2,5 \text{ ms} / 75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ .	65
6.15 – Amostra $t_{on} = 5 \text{ ms} / 75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ .	65
6.16 – Amostra $t_{on} = 8 \text{ ms} / 75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ .	65
6.17 – Amostra $t_{on} = 8 \text{ ms} / 75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ (sem agitação).	65
6.18 – Formação de trincas ricas em enxofre em amostra nanocristalina obtida com adição de 10 g/l de sacarina sódica, em um banho Ni-Watts sem agitação ( $t_{on} = 2,5 \text{ ms} / t_{off} = 45 \text{ ms} / i_p = 1900 \text{ mA/cm}^2 / 65^{\circ}\text{C}$ ).	66
6.19 – Difrátogramas mostrando a influência de $t_{on}$ na formação de texturas dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino ( $75^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6 / \text{com agitação}$ ).	68
6.20 – Difrátogramas mostrando a influência do pH na formação de texturas dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino ( $25^{\circ}\text{C} / t_{on} = 8 \text{ ms} / t_{off} = 144 \text{ ms} / \text{com agitação}$ ).	69
6.21 – Difrátogramas mostrando a influência da temperatura na formação de texturas dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino ( $\text{pH } 3,6 / t_{on} = 8 \text{ ms} / t_{off} = 144 \text{ ms} / \text{com agitação}$ ).	69
6.22 – Variação do tamanho de grão em função do tempo <i>on</i> e da temperatura da solução dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	70
6.23 – Variação do tamanho de grão em função do tempo <i>on</i> e do pH da solução dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	71



6.24 – Variação do tamanho de grão em função do tempo $t_{on}$ para diversos valores de pH e temperaturas das soluções estudadas (soluções com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	72
6.25 – Variação da microdureza em função do tempo $t_{on}$ e da temperatura da solução em eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	72
6.26 – Variação da microdureza em função do tempo $t_{on}$ e do pH da solução em eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	73
6.27 – Variação da microdureza em função do tempo $t_{on}$ para diversos valores de pH e temperaturas das soluções estudadas (soluções com agitação / $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).	74
6.28 – Influência do formato da ponta de AFM no perfil real de uma superfície.	76
6.29a – Imagem AFM da topologia da amostra A40 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	77
6.29b – Representação tridimensional da superfície da amostra A40 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	77
6.30a – Imagem AFM da topologia da amostra A41 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	77
6.30b – Representação tridimensional da superfície da amostra A41(100x100 $\mu\text{m}$ ).	77
6.31a – Imagem AFM da topologia da amostra A42 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	78
6.31b – Representação tridimensional da superfície da amostra A42 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	78
6.32a – Imagem AFM da topologia da amostra A43 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	78
6.32b – Representação tridimensional da superfície da amostra A43 (100x100 $\mu\text{m}$ ).	78
6.33 – Representação tridimensional da superfície da amostra A17 (1x1 $\mu\text{m}$ ).	79
6.34 – Representação tridimensional da superfície da amostra A22 (1x1 $\mu\text{m}$ ).	79



## Lista de tabelas

1.1 – Propriedades de materiais metálicos nanocristalinos em relação a materiais de granulação convencional.	08
2.1 – Sumário de algumas propriedades mecânicas do Ni convencional e nanocristalino.	16
4.1 – Influência do pH no tamanho de grão médio, dureza e coeficiente de desgaste dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino.	45
5.1 – Resumo dos principais parâmetros de deposição do níquel nanocristalino.	54
6.1 – Espessura média (em $\mu\text{m}$ ) dos filmes eletrodepositados em função da temperatura e do pH da solução.	59
6.2 – Composição química dos eletrodepósitos de níquel.	66
6.3 – Sumário das médias dos tamanhos de grão e microdurezas, nos respectivos intervalos de tempo <i>on</i> , temperatura e pH.	74
6.4 – Resumo dos parâmetros de rugosidade obtidos por AFM.	79



## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

$T_m$ – <i>Temperature Melting</i> “Temperatura de fusão”	[°C]
$d$ – Diâmetro médio dos grãos	[ $\mu\text{m}$ ]
$E$ – Módulo de Elasticidade	[N/mm <sup>2</sup> ]
$k$ – Constante de Hall – Petch	[adimensional]
$i_p$ – Densidade de corrente de pico	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_c$ – Densidade de corrente de pulso catódico	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_c$ – Componente de corrente capacitiva	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_f$ – Componente de corrente faradáica	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_a$ – Densidade de corrente de pulso anódico	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_m$ – Densidade de corrente média	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$t_{\text{on}}$ – Duração do pulso de corrente catódica	[ms]
$t_{\text{off}}$ – Duração do pulso anódico ou nulo	[ms]
$t_c$ – Duração de tempo catódico	[ms, s]
$t_a$ – Duração de tempo anódico	[ms, s]
$T_a$ – Tempo de corrente anódica aplicada	[ms, s]
$U$ – Potencial	[V]
$I$ – Corrente total	[A]
$R_s$ – Resistência da solução	[ohm]
$t$ – Tempo	[s]
$T$ – Temperatura	[°C]
$C_d$ – Capacitância da dupla camada	[Fm <sup>2</sup> ]



$R_e$ – Resistência ôhmica do eletrólito	[ohm]
$R_p$ – Resistência de polarização do cátodo	[ohm]
$R_{p'}$ – Resistência de polarização do ânodo	[ohm]

.....

### ***Letras Gregas***

$\lambda$ – Comprimento de onda	[A°]
$\gamma$ – <i>Duty cycle</i> “ciclo de trabalho”	[%]
$\sigma_o$ – Tensão para movimentar discordâncias livres contra forças de fricção	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\sigma_y$ – Tensão de escoamento	[N/mm <sup>2</sup> ]
$\tau_c$ – Início do patamar faradáico	[ms]
$\tau_d$ – Início do processo difusional	[ms]
$\omega$ – Frequência	[Hz]
$\theta$ – Ângulo de difração de raios X	[°]

.....

### ***Abreviações***

CFC – Arranjo cristalino cúbico de face centrada

PTFE – Politetrafluoretileno tereftalato

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* “Espectroscopia por Energia Dispersiva”

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

JCPDS – *Joint Committe on Powder Diffraction Standards*

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

HV – *Hardness Vickers* “Dureza Vickers”

P.A. – Para análise

TEM – *Transmition Electronic Microscopy* “Microscopia eletrônica de transmissão”

AFM – *Atomic Force Microscopy* “Microscopia de força atômica”

CM – *Contact Mode* “Modo contato”



.....

***Siglas***

ASTM – American Society for Testing and Materials

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

.....



# Capítulo 1

## Introdução

Uma nova classe de materiais, denominada nanomateriais, tem despertado a atenção de estudiosos nos últimos anos devido à potencialidade em inúmeras aplicações, incluindo as da área de engenharia.

Os nanomateriais são definidos como sendo materiais metálicos ou não-metálicos, mono ou multifásicos, com tamanhos de grão de magnitudes nanométricas, geralmente menores que 100 nanômetros.

O conceito básico de material nanocristalino foi proposto por Gleiter [1981], envolvendo a geração de uma nova classe de materiais com altas densidades de contornos de grão, onde 50% ou mais dos átomos estariam concentrados nesses contornos. Essa formulação foi baseada na formação de nanopartículas geradas por evaporação e condensação (nucleação e crescimento) em um ambiente contendo gás inerte [GLEITER, 1989; GLEITER, 2000].

Os materiais nanocristalinos exibem propriedades excepcionais, se comparados aos materiais de granulação convencional (tamanho de grão maior que 1  $\mu\text{m}$ ) e aos sólidos amorfos [BIRINGER, 1989; GLEITER, 1989]. Como exemplo, pode-se destacar um aumento substancial na dureza, resistência mecânica e tenacidade dos mesmos [ROBERTSON, 1999].

A princípio, qualquer método capaz de produzir estruturas policristalinas refinadas pode ser utilizado para produzir materiais nanocristalinos. Dentre as técnicas mais comumente empregadas para obtenção de pós, filmes finos e materiais compactos nanocristalinos destacam-se:

- ***Mechanical Alloying***: consiste de repetidas transformações de soldagem, fratura e resoldagem de partículas que são esmagadas em altas taxas de deformação plástica. O resultado é um pó nanocristalino, com reduzido tamanho de grão [AYMARD, 1996; KIM, 2000].
- ***Sputtering***: processo de evaporação a vácuo, que remove fisicamente porções de um material de recobrimento, chamado de alvo, depositando esse material removido na forma de um filme fino. O processo ocorre por bombardeamento da superfície do alvo com íons gasosos, acelerados em alta voltagem. Como esses íons colidem com o alvo, átomos do mesmo são ejetados e pulverizados sobre o substrato formando uma união mecânica muito forte e, em alguns casos, aderindo também por ligação química [BOUSLYKHANE, 1996; ALMEIDA, 2000; CONDE, 2003; CREMER, 2003].
- **Recozimento de Sólido Amorfo**: cristalização parcial ou completa de um sólido amorfo, na forma agregada ou pó, através de tratamento térmico de recozimento [TRUDEAU, 1995; LU, 1996; MURAKAMI, 1999].
- **Eletrodeposição**: redução de íons metálicos oriundos de uma solução rica em sais do(s) elemento(s) dissociados, em uma superfície geralmente metálica, utilizando para isso corrente elétrica. A eletrodeposição irá produzir nanoestruturas quando os parâmetros de deposição (composição e concentração do banho, pH, temperatura, agitação e densidade de corrente) forem ajustados de forma que a cristalização seja resultado de uma nucleação maciça, com tamanho de grão nanométrico [EL-SHERIK, 1995; EL-SHERIK, 1996; BAKONYI, 1996; EBRAHIMI, 1999].

Alternativamente, várias técnicas de processamento têm sido usadas para produção de nanopartículas [FRIEDLANDER, 1998]. Nisso incluí-se síntese por plasma [ZHAN, 2002; LIU,

2003; ODA, 2003; CHA, 2003], separação a laser [YAMAMOTO, 1996; MAZUMDER, 1997], condensação química de vapor [LIAO, 2002; HIRAMATSU, 2002], pirólise a chama e *spray* [KARTHIKEYAN, 1997; JAYARAM, 1998; WANG, 2002], *plasma spray* [LAU, 1998; KEAR, 2000,2; KEAR, 2001; IRISSOU, 2002] e *sol-gel* [CHATTERJEE, 1993; ALBUQUERQUE, 1999; SHEK, 1999; WANG, 2001; BOSE, 2002; ZENG, 2003].

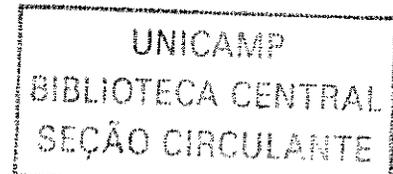
### 1.1 Aplicação de Nanomateriais em Engenharia

Devido às excepcionais qualidades, os sólidos nanocristalinos vêm gradativamente ganhando espaço em aplicações industriais [ROBERTSON, 1999].

Uma incursão rápida na literatura atual mostra um grande interesse em pesquisa de pós nanométricos, principalmente em cerâmicos utilizados no processo de sinterização. Os mesmos pós, desenvolvidos pelos mais variados métodos, podem ser usados também em aplicações diversas, como substratos para circuitos eletrônicos, grãos abrasivos, isolantes térmicos e elétricos, fibras com alta tenacidade a fratura, filmes finos com rugosidade superficial controlada [KAYA, 2002]. Na indústria química, pós de dióxido de titânio nanocristalino produzidos por sol-gel apresentam características superiores, como pigmentos mais vivos e brilhantes, comparados aos tradicionais pós microcristalinos [LI, 2003].

Pós a base de óxido de alumínio, carbetos de tungstênio, titânio e cobalto nanocristalinos podem ser usados em aplicações de recobrimento por *plasma spray*, para preparação e/ou recuperação de peças sujeitas a desgaste, aumentando conseqüentemente a dureza, resistência mecânica e a adesão dos depósitos [KEAR, 2000,1; SHAW, 2000; JORDAN, 2001].

Peças sinterizadas constituídas de pós nanométricos, metálicos ou não, estão sendo estudadas por possuírem alta resistência mecânica e homogeneidade, com baixíssimos índices de porosidade e crescimento de grão durante a sinterização [KENNEDY, 1997; ZHAN, 2002; RAMING, 2003].



Uma área promissora para os materiais nanocristalinos é a de aplicações elétricas e magnéticas [RAMANAN, 1998]. Brus [1996] descreve o efeito da supercondutividade em nanomateriais detalhadamente, observando um aumento nas propriedades óticas e elétricas, num processo de deposição de nanocristais sobre um substrato.

Ligas de Ni-Fe nanocristalinas são desenvolvidas pelos mais variados métodos para aplicações eletromagnéticas. Qin [1999] desenvolveu um material nanoestruturado a base de Ni-Fe com aumento substancial na dureza e resistência ao desgaste e propriedades magnéticas, comparadas à mesma liga policristalina. Li e Ebrahimi [2003] obtiveram ótimos resultados de microdureza e condutibilidade elétrica, eletrodepositando Ni-Fe nanocristalino sobre cobre. Han [2003,1] e Chicina [2003] conseguiram um intermetálico nanoestruturado de Ni<sub>3</sub>Fe, com excelentes propriedades magnéticas. Ferritas de Ni-Zn, desenvolvidas por Chakravorty [1996], apresentaram coercividade magnética gigantesca para tamanho de partículas de ferro de 2-10 nm. Murakami e Villas-Boas [1999] relataram um aumento das propriedades magnéticas em amostras ferromagnéticas nanocristalizadas a partir de recozimento rápido de sólido amorfo.

Modernos estudos estão sendo feitos no campo de telecomunicações *wireless* e sinterizados cerâmicos nanocristalinos à base de BaO-TiO<sub>2</sub> [HUANG, 2003] e BaTiO<sub>3</sub>-Ni [HYUGA, 1997] estão sendo desenvolvidos, por possuírem baixo custo e excelentes propriedades dielétricas, tornando esses materiais ótimos emissores de microondas [HUANG, 2003].

Estudos promissores estão surgindo na área de nanocompósitos, principalmente os cerâmicos [KENNEDY, 1997; WANG, 1999; KEAR, 2001; JENA, 2001], por possuírem características únicas pela combinação dos seus constituintes. Kaya e colaboradores [2001] desenvolveram um compósito de fibras de carbono recobertas com níquel, envolto por uma matriz cerâmica de alumina  $\alpha$  nanocristalina. Assim, consegue-se um compósito extremamente rígido com uma capacidade de deflexão de trincas e tenacidade à fratura elevada, pela combinação do níquel dúctil sobre as fibras de carbono.

Biomateriais metálicos como titânio e suas ligas, por exemplo, têm alcançado sucesso clínico devido a sua superior resistência, biocompatibilidade, durabilidade e resistência à

corrosão em ambiente fisiológico [GOODMAN, 1996]. Como recobrimento, estão sendo estudados filmes nanocristalinos à base de hidroxiapatita, que, por possuírem nanoporos, tornam o processo de crescimento e adesão dos tecidos na prótese muito mais eficiente [LIU, 2002; CHEN, 2002], além de formar um compósito muito interessante para aplicações biomédicas, quando ligado ao titânio no substrato ou na forma de blenda, com  $TiO_2$  [ROOP KUMAR, 2002; CHEN, 2002; DONG, 2003].

Outra área emergente é a de filmes nanométricos de capacidades óticas [URBAN, 2002]. Com a tecnologia atual, é possível produzir filmes metálicos macios e flexíveis de baixíssima porosidade, de granulação da ordem de 5 nm, com características específicas de reflexão e difração, o que torna a técnica muito promissora no ramo de nanodispositivos óticos.

Uma classe de nanomateriais em destaque na literatura é a de micro e nanoesferas de polímeros funcionais. As aplicações são inúmeras: podem ser usados em aplicações médicas [CAUCHETIER, 2003], como substrato para cultura de células, carregamento de drogas – geralmente quimioterápicas – apenas para as células que necessitam a presença da substância, ou ainda, como bloqueadores de enzimas em reações de catálise nos organismos vivos. Em aplicações óticas, podem ser usados como lentes e matéria-prima para fabricação de telas de matriz ativa, com superior realce de nitidez e contraste, e, ainda na área de cosméticos, carregando e liberando substâncias ao nível celular, quando em contato com a pele, sem falar do seu emprego na indústria de tintas e adesivos, que pode se beneficiar desse material, na fabricação de produtos de melhor pigmentação, adesão e qualidade [KAWAGUCHI, 2000].

Como ilustração do avanço da nanociência, um novo ramo de estudo de patologias está surgindo: a nanopatologia. Partículas inertes, como materiais cerâmicos com dimensões menores que 20  $\mu m$ , provenientes de fontes externas – alimentação, por exemplo – ou próteses biocompatíveis e implantes dentários, tendem a atravessar paredes intestinais e vasos sanguíneos, acumulando-se em órgãos e tecidos. Por serem de degradação muito lenta, geram uma síndrome chamada de granuloma, levando em casos mais graves à falência dos órgãos [GATTI, 2002].

Ligas metálicas nanocristalinas (10 nm – 100 nm de tamanho de grão médio), obtidas por eletrodeposição, geram folhas e chapas finas, arames e recobrimentos de formas complexas, tudo isso aliado ao custo relativamente baixo do processo [ROBERTSON, 1999; ERB, 1995].

Folhas de cobre nanocristalino podem ser utilizadas para produção de placas de circuito impresso, ocasionando um aumento no desempenho do ataque químico, o que permite reduzir o espaçamento entre as linhas [ROBERTSON, 1999]. Filmes nanocristalinos de Ni-Cu, obtidos por eletrodeposição, podem ser utilizados como recobrimento de sensores eletrônicos, por possuírem grande resistência mecânica aliada a uma gigantesca magnetoresistividade [EBRAHIMI, 2001].

Estão sendo estudados compostos de níquel nanocristalino, como NiS, para utilização em cátodos de baterias recarregáveis à base de lítio [HAN, 2003,2]. Gnanasekar [2002] propôs uma alternativa para substituição do  $\text{LiCoO}_2$  como material de cátodo de baterias de íons de lítio, adotando um complexo de  $\text{LiCo}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_2$  nanocristalino, com custo muito inferior e características semelhantes.

Ligas amorfas e nanocristalinas de níquel são excelentes cátodos para produção de hidrogênio, na eletrólise de água do mar. Esses materiais, à base de óxidos de Mn-Mo e Mn-W, anodicamente produzidos, são os únicos que podem envolver o oxigênio com 100% de eficiência, resistindo aos íons cloreto na eletrólise da água do mar [HASHIMOTO, 2001].

Pesquisas de filmes finos à base de intermetálicos de NiAl e  $\text{Ni}_3\text{Al}$  são motivadas por um crescimento do interesse industrial em desenvolver recobrimentos para aplicações avançadas de engenharia, incluindo materiais de baixa densidade, resistentes ao desgaste; materiais estruturais resistentes a altas temperaturas; e uma grande inovação em microeletrônica: aluminatos de metais de transição utilizados em compósitos semicondutores de elevada importância [ALMEIDA, 2000].

O interesse em substituir metais pesados nocivos à saúde, como cádmio e cromo [HSU, 1984; RAMESH BAPU, 1985], torna a adoção do níquel nanocristalino e de suas ligas bastante atraente, devido as suas excelentes propriedades mecânicas: dureza, resistência ao desgaste e à

corrosão. Além disso, o níquel nanocristalino demonstra um aumento significativo na capacidade de transporte e armazenamento de hidrogênio, comparado aos materiais convencionais [PALUMBO, 1991; DOYLE, 1995].

Uma aplicação comercial do níquel nanocristalino é denominada *Electrosleeve*<sup>®</sup> [PALUMBO, 1997]. Trata-se de um aparelho capaz de gerar eletrodepósitos de níquel nanocristalino para reparos *in-situ*, em tubulações de caldeiras, nos geradores nucleares. Com a técnica, é possível obter revestimentos de níquel com resistência à corrosão sob tensão, aliada à alta resistência mecânica, o que seria impossível com o mesmo níquel de granulação convencional.

Aus e colaboradores [1994] observaram à temperatura ambiente um aumento triplo, comparado ao níquel policristalino, na resistividade do níquel nanocristalino de 11 nm de tamanho de grão médio – obtido por eletrodeposição – num banho contendo aditivo orgânico.

Na área de recobrimentos para resistência ao desgaste, Bouslykhane [1996] desenvolveu uma técnica de recobrimento por *sputtering* à base de Ni e TiNi nanocristalino, com altíssima resistência ao desgaste, devido à excelente combinação desses elementos, pelo fato do níquel nanocristalino possuir capacidade de acomodação (tenacidade) sem perder resistência tribológica.

Ótimos resultados têm sido obtidos com ligas Ni-P eletrodepositadas. Aoki [2002] desenvolveu recentemente uma liga Ni-P amorfa, que, após tratamento térmico de recozimento, cristaliza e precipita uma fase rica em fosfito de Ni nanocristalino, proporcionando um filme de elevada dureza, da ordem de 1000 HV.

Uma forma interessante de se aumentar a resistência ao desgaste dos recobrimentos é acrescentando partículas duras para serem depositadas juntamente com o filme. É comum a utilização de partículas de SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W e de PTFE, quando se deseja diminuir o coeficiente de atrito desses filmes. Zimmerman e colaboradores [2002,1] desenvolveram um nanocompósito com grãos de SiC, em uma matriz nanocristalina eletrodepositada, a partir de um banho Ni-Watts, com o dobro da dureza do mesmo material de granulação convencional. Yamasaki [2000]

desenvolveu filmes Ni-W com tamanho de grão médio de 3 nm e observou, além de um aumento considerável nas propriedades mecânicas, uma altíssima ductilidade no dobramento dessas amostras, o que normalmente seria impossível.

Rahman [2003] produziu nanoarames de níquel a partir de uma base de alumina anodizada, crescendo esse material nas fendas de anodização, obtendo nanoarames com interessantes propriedades magnéticas. Bai [2003] produziu nanoarames compostos de Fe-Co e Fe-Co-Ni através de voltametria cíclica e de eletrodeposição, com corrente reversa, a partir de solução à base de cloretos.

Sistemas microeletromecânicos são fabricados a partir da deposição química de vapor de silício policristalino como material estrutural, tendo como principais limitações a baixa resistência mecânica ao torque e a dificuldade de obtenção de componentes com espessura maior que poucos microns. Uma alternativa muito interessante é a eletrodeposição de componentes metálicos, em modelos litográficos sobre moldes poliméricos, denominados de LIGA® (*lithographie graphik abformung*). Componentes LIGA® de níquel, eletrodepositados, estão em constante aprimoramento, pois seus compostos metaestáveis produzem micromecanismos interessantes do ponto de vista da resistência mecânica, com excelente precisão dimensional, possibilitando a obtenção de grandes espessuras e formas complexas [HEMKER, 2001].

A tabela 1.1 mostra um resumo de algumas propriedades de nanomateriais metálicos.

Tabela 1.1 – Propriedades de materiais metálicos nanocristalinos em relação a materiais de granulação convencional.

<i>Propriedade</i>	<i>Descrição</i>
<i>Dureza</i>	Aumento de até 7 vezes
<i>Resistência ao desgaste</i>	Até 170 vezes maior
<i>Atrito</i>	Redução do atrito pela metade, no mínimo
<i>Resistência à corrosão</i>	Redução ou parada total da corrosão localizada
<i>Resistência mecânica</i>	De 3 a 10 vezes maior
<i>Propriedades magnéticas e elétricas</i>	Resistividade aumentada em 3 vezes Baixa coercividade
<i>Difusão de hidrogênio</i>	Alta difusão de hidrogênio

## 1.2 Objetivos

Neste trabalho, propor-se-á um método para obtenção de filmes de níquel de tamanho de grão nanométrico, por eletrodeposição a partir de um banho Ni-Watts, sem utilização de aditivos orgânicos e sem maiores alterações do processo convencionalmente empregado. Estudar-se-ão fatores de influência: pH, temperatura, agitação da solução e tempo de eletrodeposição na morfologia e tamanho dos grãos, composição química e qualidade dos depósitos, rugosidade e dureza dos mesmos. Para isso, serão utilizadas ferramentas de caracterização, tais como microscopia eletrônica de varredura, raios X, microscopia ótica, microscopia de força atômica, ensaios de voltametria cíclica e microdureza.

## 1.3 Justificativa

Cada dia, as aplicações industriais tornam-se mais exigentes, necessitando de materiais que correspondam à altura das solicitações. Os materiais de granulação convencional apresentam limitações que não podem ser sanadas pois seu modo de fabricação normalmente não permite. A granulação é um item muito delicado em qualquer processo de fabricação de metais e a qualidade do material está diretamente relacionada ao tamanho e morfologia dos grãos. Na eletrodeposição por corrente contínua ou pulsada, quando se deseja diminuir o tamanho de grão para conseqüentemente melhorar certas características dos depósitos, como brilho, uniformidade e resistência mecânica, apela-se para utilização de aditivos orgânicos nos banhos eletrolíticos que tem a função de realçar essas propriedades. Ocorre que, via de regra, esses aditivos acabam incorporando aos depósitos, degradando propriedades mecânicas e magnéticas do material depositado. Na maioria das vezes, isso não caracteriza um problema propriamente dito, porém, existem aplicações onde é necessário resistência mecânica e pureza controlada, aliadas a uma versatilidade do processo.

Pensando nisso, serão gerados filmes de níquel nanocristalino sem utilização de aditivos no banho eletrolítico, compensando sua ausência com outros recursos, como a variação da temperatura, por exemplo.

Com isso, espera-se obter um material com características interessantes sob o ponto de vista da engenharia: elevada resistência mecânica, com alto grau de pureza; utilizável em aplicações distintas, como revestimento de peças ou delicados processos de microfabricação.

## Capítulo 2

# COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOMATERIAIS

### 2.1 Propriedades elásticas

As primeiras medições das constantes elásticas em materiais nanocristalinos preparados pelo método de condensação a gás demonstraram valores para o módulo de elasticidade (E) significativamente menor que os valores do mesmo módulo para materiais com tamanho de grão convencional [GLEITER, 1981].

Várias hipóteses foram apresentadas para explicar os baixos valores do módulo de elasticidade. Krstic e colaboradores [1993] propuseram que a presença de defeitos extrínsecos – como poros e trincas – eram responsáveis pelos baixos valores do módulo de elasticidade em nanomateriais compactados a partir de pós. Essa conclusão foi baseada na observação de NiP nanocristalino produzido por eletrodeposição com níveis insignificantes de porosidade. As amostras apresentaram um valor de módulo de elasticidade comparável ao níquel de alta densidade e com tamanho de grão convencional [ASM, 1993].

Usando o princípio de Arquimedes, Haasz [1995] propôs que os níveis de porosidade em amostras nanocristalinas estariam compreendidos entre 0,6%, no máximo e 0,3% ou menos, no mínimo, em porcentagem volumétrica. Em amostras eletrodepositadas de níquel 18 nm, encontrou uma porosidade máxima de  $(0,3 \pm 0,1)\%$ . Com isso, acredita-se que o aumento na

densidade específica com a redução do tamanho de grão pode estar relacionado com a porosidade.

Erb [1997] reforça a teoria de que as variações do módulo de elasticidade estão associadas a porosidades, conseqüentes do processo de fabricação das amostras, não observando alterações desse módulo em amostras de níquel eletrodepositado nanocristalino e de granulação convencional. A partir dessas observações, Erb propõe uma diferenciação de nanomateriais eletrodepositados de nanomateriais consolidados (produzidos a partir de pós) que, segundo ele, possuem comportamentos diferentes em alguns pontos.

O que parece influenciar o módulo de elasticidade em materiais eletrodepositados é o efeito da isotropia, refletido em orientações preferenciais que os depósitos podem assumir. Hemker [2001] propôs um modelo relacionando a variação do módulo de elasticidade com a textura cristalográfica presente em monocristais de níquel eletrodepositado (Figura 2.1).

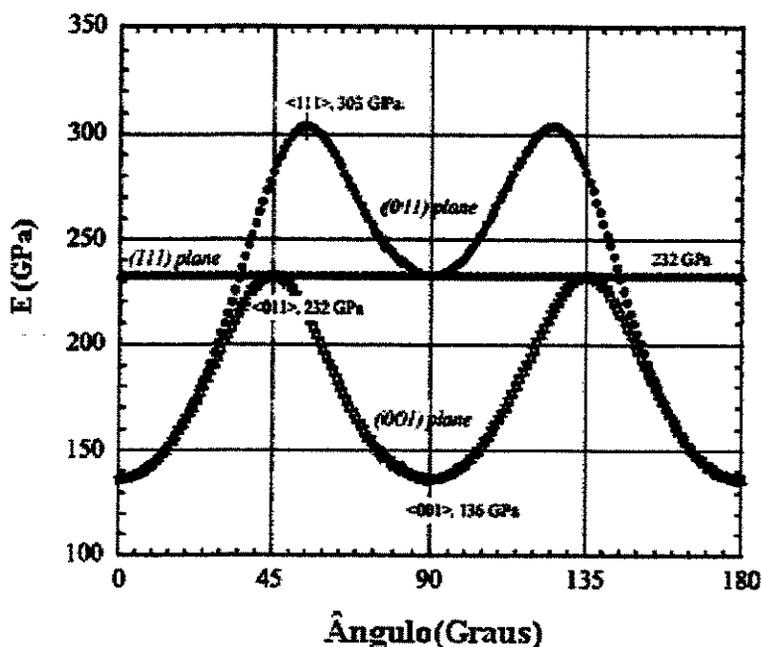


Figura 2.1 – Variação do módulo de elasticidade para diversas direções nos planos cristalográficos {001}, {011} e {111}, em amostras monocristalinas de níquel eletrodepositado [HEMKER, 2001].

## 2.2 Dureza e resistência mecânica

Dureza e resistência mecânica de materiais com tamanho de grão convencional são funções dependentes do tamanho de grão.

Hall e Petch [HALL, 1951; PETCH, 1953] determinaram uma relação empírica entre o limite de escoamento de vários metais e ligas com o tamanho de grão, sendo:

$$\sigma_y = \sigma_o + k \cdot d^{-1/2} \quad (2.01)$$

Onde:

$\sigma_y$  = tensão de escoamento;

$\sigma_o$  = tensão exigida para movimentar discordâncias livres contra forças de fricção;

$k$  = constante de Hall-Petch;

$d$  = diâmetro médio dos grãos.

Por essa expressão, verifica-se que quanto menor o valor de  $d$ , maior será  $\sigma_y$ . Essa relação, apesar de empírica, é considerada válida para vários metais e ligas.

O refino do grão aumenta o número e, conseqüentemente, a área dos contornos de grão, que agem como barreiras ao escorregamento dos átomos, promovido pela tensão aplicada. A passagem do escorregamento de grão para grão é um processo mais difícil do que se ocorresse no interior de um grão, requerendo assim maiores tensões, o que significa um aumento na resistência do material [REED-HILL, 1982].

Lasalmonie e Strudel [1986] fizeram uma extensa revisão bibliográfica e verificaram que a equação descrita anteriormente pode ser aplicada para qualquer ponto da zona plástica até o limite de resistência, apenas alterando  $\sigma_y$  por outro valor de tensão, até o limite citado. Resultados similares são obtidos com a dureza.

Para demonstrar essas observações empíricas, alguns modelos foram propostos [PALUMBO, 1990; WANG, 1995]. Em todos os casos, o efeito Hall-Petch é devido à geração / movimento de discordâncias em materiais que exibem deformação plástica.

Está claro que quando o tamanho de grão é reduzido para uma nanoescala, a dureza em metais puros aumenta num fator que pode ser de 2 a 7 vezes, comparado a granulações normais ( $> 1 \mu\text{m}$ ).

Os resultados experimentais de medidas de dureza e resistência mecânica do níquel nanocristalino, sumarizados na tabela 2.1, mostram diferentes comportamentos dependentes do tamanho de grão em grãos nanocristalinos. Esse comportamento pode ser classificado como:

- uma inclinação positiva (comportamento normal a Hall-Petch);
- abaixo de determinado tamanho de grão, uma inclinação negativa [GLEITER, 2000; ERB, 1995; WANG, 1997; SCHUH, 2002].

É sugerido que o tratamento térmico em amostras nanométricas nas condições “como produzidas” pode provocar mudanças na estrutura e densidade, alívio de tensões, transformação de fases, ou na estrutura dos contornos de grão, podendo ocasionar uma relação Hall-Petch negativa [GLEITER, 2000].

Alguns casos do comportamento Hall-Petch negativo para amostras nanocristalinas “como produzidas”, em uma faixa de granulação, foram relatados. Inclui-se nesses casos metais puros e ligas nanocristalinas geradas por eletrodeposição [CHEUNG, 1995; ERB, 1996; SCHUH, 2002].

A figura 2.2 mostra evidências de comportamento Hall-Petch negativo em estudos realizados em amostras de níquel nanocristalino obtidas por eletrodeposição.

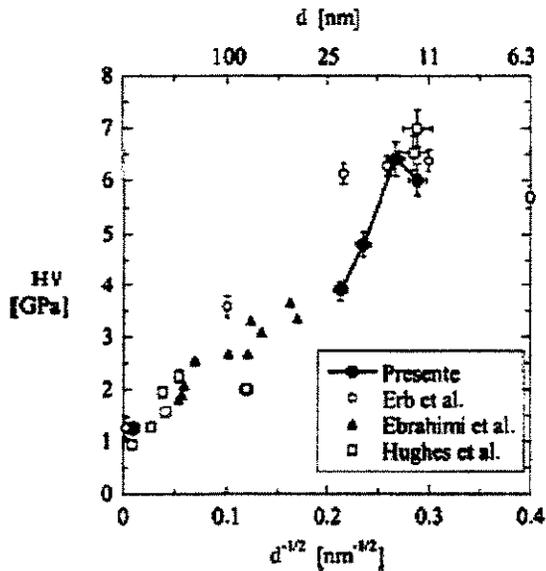


Figura 2.2 – Variação da dureza Vickers em função do tamanho de grão [SCHUH, 2002].

Song e colaboradores [1999] propuseram um modelo matemático para explicar a relação Hall-Petch inversa em materiais nanocristalinos.

Uma hipótese muito aceita atualmente para explicar esse fenômeno é de que a deformação convencional baseada nas discordâncias começa a tornar-se inoperável em materiais nanocristalinos de tamanho de grão menor que 30 nm. Nesses tamanhos de grão, teoricamente, os movimentos de discordâncias são improváveis de ocorrerem, nem tampouco são observados “in situ” nos ensaios de deformação, no microscópio eletrônico de transmissão [GLEITER, 2000; MILLIGAN, 1993; KE, 1995].

Hahn [1997] propôs um modelo de que um mecanismo de deformação em nanomaterial, que se valha da relação inversa de Hall-Petch, pode ser atribuído a competição entre escorregamento controlado dos contornos de grão e deformação conseqüente por mecanismo de deslocamento.

Konstantinidis [1998] contribuiu com um modelo que diferencia a dureza na região “bulk” do nanocristal, da região de contorno de grão, visto que até 50% dos átomos de um nanomaterial podem estar concentrados nesta região [GLEITER, 1981].

Tabela 2.1 – Sumário de algumas propriedades mecânicas do Ni convencional e nanocristalino [ROBERTSON, 1999].

<i>PROPRIEDADE</i>	<i>Ni 10 μm</i>	<i>Ni 100 nm</i>	<i>Ni 10 nm</i>
	<i>[ASM, 1993]</i>		
<i>Limite de escoamento (MPa a 25<sup>o</sup>C)</i>	103	690	>900
<i>Limite de resistência à tração (MPa a 25<sup>o</sup>C)</i>	403	1100	>2000
<i>Alongamento na tração (% a 25<sup>o</sup>C)</i>	50	>15	1
<i>Alongamento no dobramento (% a 25<sup>o</sup>C)</i>	–	>40	–
<i>Módulo de elasticidade (GPa a 25<sup>o</sup>C)</i>	207	214	204
<i>Dureza Vickers (Kgf/mm<sup>2</sup>)</i>	140	300	650
<i>Coeficiente de endurecimento</i>	0,4	0,15	0,0
<i>Lim. de resis. a fadiga (10<sup>8</sup> ciclos/ar/25<sup>o</sup>C)</i>	241	275	–
<i>Taxa de desgaste (pino no disco (μm<sup>3</sup>/μm))</i>	1330	–	7,9
<i>Coeficiente de fricção</i>	0,9	–	0,5

### 2.3 Ductilidade e tenacidade

Sabe-se que o tamanho de grão tem grande efeito na ductilidade e tenacidade nos materiais de tamanho de grão convencional.

Por exemplo: a temperatura de transição dúctil/frágil, em aço doce, pode ser diminuída cerca de 40°C, reduzindo num fator de 5 o tamanho de grão. Nucleação e propagação de trincas podem ser usadas como explanação da dependência da tensão de fratura com o tamanho de grão [NAGPAL, 1990].

O refinamento do grão torna mais difícil a propagação de trincas e, aparentemente, em materiais de granulação convencional, aumenta a tenacidade à fratura. Todavia, o grande aumento no limite de escoamento observado em materiais nanocristalinos, sugere que a tensão de fratura pode ser menor que o limite de escoamento, reduzindo a ductilidade [ROBERTSON, 1999].

Os resultados da medição da ductilidade em metais nanocristalinos são mistos, sendo sensíveis à falhas, porosidades, acabamento superficial e método de ensaio (tração ou compressão, por exemplo). Em tração, para grãos menores que 30 nm, comportamento essencialmente frágil foi observado em metais nanocristalinos que exibem significativa ductilidade quando o tamanho de grão é convencional.

Em alguns metais (cobre, por exemplo), o comportamento dúctil é observado em compressão, todavia, com limite de escoamento aproximadamente duas vezes maior que o observado em tração.

Acredita-se que falhas e porosidades presentes em amostras nanocristalinas afetam seriamente os resultados dos testes mecânicos, podendo ser parcialmente responsáveis pela assimetria dos resultados em compressão, comparados com os testes de tração.

As naturezas do processo de deformação em termos de bandas de escorregamento também são importantes. Presume-se que o comportamento mencionado acima é devido à impossibilidade da geração e movimentação de discordâncias ocorrer em tamanhos de grão nanocristalinos.

Swygenhoven [1997] simulou a acomodação de uma tensão uniaxial constante em níquel nanocristalino, obtendo como resposta três mecanismos responsáveis: escorregamento dos contornos de grão, rotação do grão e movimento dos contornos de grão.

Uma questão intrigante baseada em observações iniciais de comportamento em cerâmicos frágeis e intermetálicos, a baixas temperaturas, sugere que esses materiais podem exibir ductilidade em estruturas nanocristalinas [KARCH, 1987; BOHN, 1991].

Karch e colaboradores [1987] observaram plasticidade aparente em compressão de amostras nanocristalinas de  $\text{CaF}_2$  a  $80^\circ\text{C}$  e  $\text{TiO}_2$  a  $180^\circ\text{C}$ . Essas observações foram atribuídas ao aumento da fluência difusional, ocasionando a plasticidade a essas temperaturas, onde materiais de tamanho de grão convencional geralmente falham no regime elástico. Assumiu-se que a

fluência difusional era responsável pela plasticidade. As observações foram relacionadas com a difusão dos contornos dominando o comportamento.

Em contrapartida, as idéias não triviais de altas taxas de fluência a baixas temperaturas têm sido rebatidas. Medições em cobre, paládio e alumínio-zircônia nanocristalinos demonstram taxas de fluência comparáveis ou ainda mais baixas que as taxas correspondentes a granulações grosseiras [SANDERS, 1997].

## 2.4 Superplasticidade

Superplasticidade é a capacidade de alguns materiais policristalinos exibir grandes deformações de tração, sem stricção localizada ou fratura. Normalmente, alongamentos de 100% a 1000% ou mais são considerados para definir o fenômeno.

Nos materiais de granulação convencional, em temperaturas baixas e altas tensões, o mecanismo controlador da fluência é o escorregamento intergranular e, portanto, os materiais de granulação fina são mais resistentes à fluência. Já em temperaturas elevadas e baixas tensões, o mecanismo controlador da fluência passa a ser o escorregamento dos contornos de grão, favorecendo os materiais de granulação grosseira a serem os mais resistentes a fluência [COUTINHO, 1992].

Superplasticidade tem sido observada a baixas temperaturas e altas taxas de deformação em materiais nanocristalinos. As evidências de superplasticidade são limitadas, observadas tipicamente a temperaturas maiores que 0,5 de  $T_m$ , em materiais que exibem superplasticidade em granulações maiores (1-10  $\mu\text{m}$ ).

Por exemplo: Mishra e colaboradores [1997] observaram superplasticidade em amostras nanocristalinas de Pb-62%Sn a 0,64 de  $T_m$  e Zn-22% Al entre 0,52 a 0,60 de  $T_m$ . Salishekev e colaboradores [1994] observaram a superplasticidade em Ti 200 nm e em diversas ligas a base de Ti e Ni.

Estudos recentes de McFadden e colaboradores [2000] demonstram fantásticos resultados de superplasticidade em amostras de níquel nanocristalino obtido por eletrodeposição. Neste estudo, os pesquisadores obtiveram impressionantes valores de 895% de alongamento máximo a  $0,4 T_m$ .

Mishra e colaboradores [1998] observaram um comportamento inesperado ao estudarem o aumento da plasticidade em intermetálicos a base de aluminato de níquel. O comportamento foi classificado como não-usual, devido a fatores como: temperatura significativamente baixa para altas taxas de deformação, um longo estágio de endurecimento por deformação plástica e elevadas tensões aplicadas para gerar as deformações. Aumento da plasticidade em fluência também foi observado por Wang [1997] (figura 2.3).

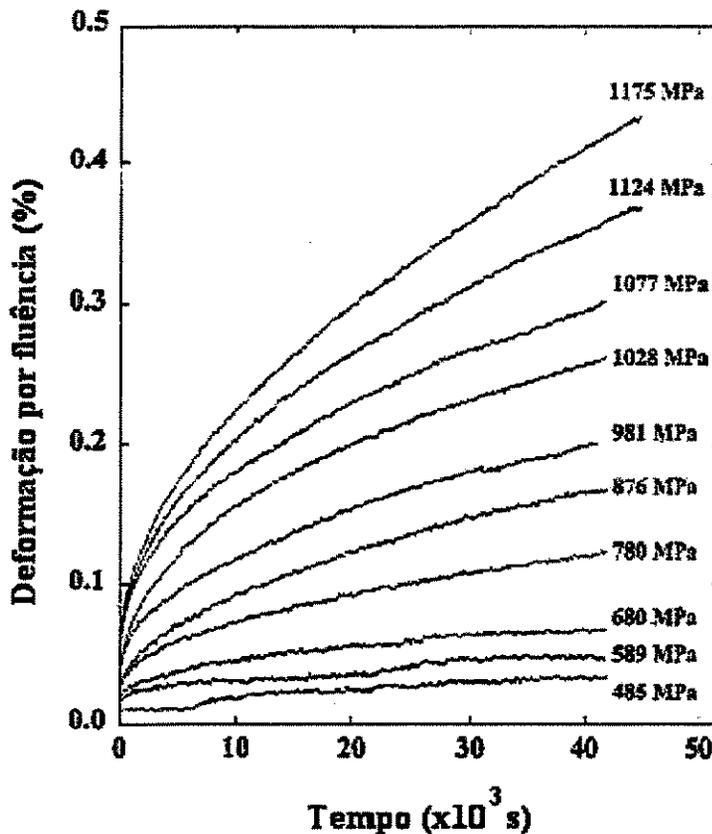


Figura 2.3 – Curvas de fluência estática de eletrodeposições de níquel nanocristalino (20 nm), em diferentes níveis de tensão, a temperatura ambiente [WANG, 1997].

## 2.5 Crescimento de grão

As estruturas de metais e ligas eletrodepositados são termodinamicamente instáveis e tendem a mudanças substanciais a elevadas temperaturas.

Estudos preliminares da estabilidade térmica de nanocristais eletrodepositados têm demonstrado que ambas formas de crescimento de grão, normal e anormal podem ocorrer, dependendo da composição do material inicial e a evolução da microestrutura nos primeiros estágios de crescimento de grão [CZERWINSKI, 1997].

O níquel nanocristalino e suas ligas são muito sensíveis a elevações de temperatura. Alfantazi [1996] relata que a simples exposição do material ao feixe de elétrons, do microscópio eletrônico de transmissão, foi suficiente para gerar um crescimento de grão anormal em uma liga de Ni-Zn eletrodepositada, com tamanho de grão de 5 nm.

Níquel nanocristalino 99,x% de pureza, eletrodepositado com tamanho de grão inicialmente na faixa de 10-30 nm, exibe crescimento de grão anormal quando exposto a temperaturas maiores que 200°C [CZERWINSKI, 1997; 1999]. A energia de ativação para o crescimento de grão nesse material está na faixa de 1,2 eV a 1,4 eV, o que corresponde à energia de ativação da livre difusão dos contornos de grão no níquel.

O crescimento de grão anormal é explanado em termos de mecanismo de coalescência de subgrãos, similar ao que é observado durante a recristalização primária, onde cadeias de grãos desorientados por escorregamento nas condições “como depositados” geram núcleos para os primeiros crescimentos de grão. O que já não ocorre, por exemplo, em uma solução supersaturada de níquel nanocristalino 1,2 wt% – P, no qual exibe uma estabilidade térmica maior que 350°C, com energia de ativação para crescimento de grão consideravelmente maior (2,25 eV), comparado ao níquel puro nanocristalino. A interação do fósforo nos contornos de grão e precipitados de Ni<sub>3</sub>P geram forças pivôs de bloqueio nos contornos de grão, aumentando a estabilidade [CZERWINSKI, 1997].

## 2.6 Propriedades mecânicas únicas de materiais nanocristalinos

Enquanto existem informações limitadas sobre o comportamento mecânico, especialmente as propriedades de tração de materiais nanocristalinos, algumas generalizações podem ser feitas resguardando os mecanismos básicos de deformação.

É provável que para a larga faixa final de nanocristais (aproximadamente 50-100 nm), as atividades são dominadas por movimento de discordâncias em temperaturas de teste menores que 0,5 de  $T_m$ . Com o decréscimo do tamanho de grão, a atividade das discordâncias aparentemente decresce. A falta essencial de discordâncias em tamanhos de grão menores que 50 nm torna presumível o resultado de forças de imagem que atuam nas discordâncias próximas a superfície ou interfaces. A criação de novas discordâncias torna-se difícil quando o tamanho de grão se aproxima do final da nanoescala (<10 nm). Tensões necessárias para ativar as fontes de discordâncias, como a fonte de Frank-Read, são inversamente proporcionais à distância entre os pontos pivôs das discordâncias. Desde que os grãos nanocristalinos irão limitar a distância entre esses pontos pivôs, as tensões para ativar as fontes de discordância podem atingir a tensão de cisalhamento teórica de um cristal livre de discordâncias, nos menores tamanhos de grão (~2 nm).

Em relação à deformação plástica e fratura de materiais nanocristalinos, recentes observações demonstram claramente que o mecanismo de plasticidade por deslocamento tem um papel dominante na deformação do níquel nanocristalino [KUMAR, 2003]. Segundo os estudos, o exame da superfície de fratura do níquel nanocristalino de tamanho de grão médio de 30 nm, eletrodepositado a partir de um banho Ni-Watts contendo sacarina, confirma a ruptura por *dimples*, sendo que esses *dimples* são várias vezes maiores que o tamanho de grão médio do material.

Ainda segundo o autor, fontes de escorregamento intergranular e escorregamento de contornos de grão mal acomodados facilitam a nucleação de vazios nesses contornos de grão. Ligamentos individuais de monocristal, formados por crescimento e ligação desses vazios, sofrem extensa plasticidade local, estreitando até um ponto pivô. Esses vazios e outros fatores

necessários à deformação, podem atuar como locais de nucleação para *dimples*, conduzindo a uma fratura nitidamente transgranular.

Testes de tenacidade a fratura demonstraram que folhas de níquel nanocristalino de 100  $\mu\text{m}$  de espessura, com aproximadamente 30 nm de tamanho de grão médio, apresentaram uma fratura tipicamente dúctil nas amostras como produzidas, recozidas a 100°C e recozidas a 200°C, com rasgamento dúctil transgranular prevalecendo em todas elas. Segundo o autor, a diferença básica entre esses 3 padrões de amostras é com relação ao aspecto dos *dimples*, que se tornam mais grosseiros à medida que se aumenta a temperatura do recozimento, aparentemente reduzindo também a resistência à propagação de trincas [MIRSHAMS, 2001].

Em contrapartida, Zimmermam e colaboradores [2002,2] observaram um mecanismo de fratura frágil em níquel nanocristalino com 13 nm de tamanho de grão médio, eletrodepositado a partir de um banho Ni-Watts contendo sacarina. Segundo o autor, nos menores tamanhos de grão, o mecanismo de deslocamento deixa de ser operante, reduzindo drasticamente o alongamento (2,35% para 40 nm e 0,22% para 13,7 nm) e a ductilidade dos eletrodepósitos, conduzindo a fratura por clivagem, o que está intimamente relacionado com a fração volumétrica do eletrodepósito.

Nesse trabalho ainda, o autor confirma a relação de formação de *dimples* e conseqüentemente a fratura dúctil com a nucleação de vazios, observando as mesmas amostras nanocristalinas de tamanho de grão médio de 13 nm, porém com inserção de partículas de SiC. Os *dimples* nucleariam através de poros que se formariam entre os aglomerados das partículas de SiC, aumentando a ductilidade e gerando uma ruptura taça-cone típica de fratura dúctil em um ensaio de tração.

Os testes de tração de Wang [1997] são condizentes com as observações desses autores. A figura 2.4 ilustra essa queda na ductilidade, à medida que se reduz o tamanho de grão dos depósitos.

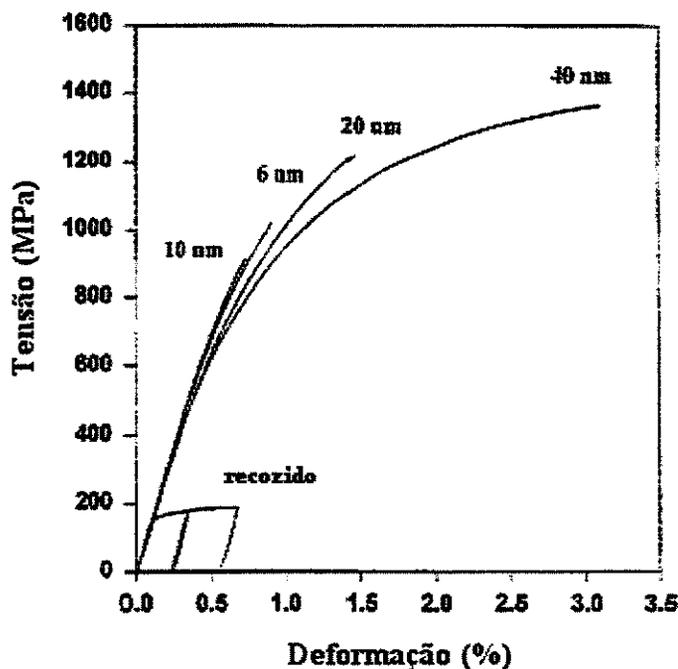


Figura 2.4 – Diagramas tensão x deformação de eletrodépósitos de níquel nanocristalino e níquel policristalino recozido a 540°C por 2 h [WANG, 1997].

Na ausência de partículas de segunda fase, os vazios podem ser iniciados em deslocamentos de células unitárias ou intersecções de escorregamento mecânico após extensa deformação [NAKAHARA, 1983]. Num aspecto macro, em metais eletrodpositados, o aprisionamento de bolhas de hidrogênio pode atuar como locais de nucleação de microvazios. Durante a deposição do níquel, a codeposição do hidrogênio não pode ser evitada, sendo a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do cátodo sensível às condições hidrodinâmicas locais, podendo variar enormemente de um depósito para outro, gerando cisalhamento localizado e instabilidade plástica, contribuindo para diminuição da resistência e ductilidade dos depósitos [EBRAHIMI, 2002].

Estudos de Dalla Torre [2002], usando o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, revelaram a presença de pequenos vazios, com tamanhos entre 1 nm e 2 nm, aprisionados nos grãos ou nos contornos dos mesmos, sendo atribuídos a incorporação de hidrogênio nos depósitos. O autor também relata, baseado em curvas tensão/deformação, uma diminuição da resistência mecânica conforme aumenta-se a espessura das amostras.

## Capítulo 3

# PRINCIPAIS PARÂMETROS NA ELETRODEPOSIÇÃO

### 3.1 Eletrodeposição por corrente pulsada

A principal vantagem da eletrodeposição utilizando formas moduladas de corrente é a possibilidade de obtenção de depósitos com melhores propriedades, quando comparados àqueles obtidos por corrente contínua [FREIRE, 1997; KONDO, 1995], o que torna essa técnica de alto interesse industrial [OLSON, 1981]. A diminuição no tamanho dos cristais tem sido observada [TAI-PING, 1979; DEVARAJ, 1990], induzindo uma estrutura de grãos mais finos e compactos, com menor porosidade [POPOV, 1976; DEVARAJ, 1996].

As vantagens da eletrodeposição por corrente pulsada são numerosas, tais como [PERGER, 1979; FREIRE, 1997; FREIRE 1998]:

- aumento da velocidade de deposição;
- emprego de altas densidades de corrente;
- melhor distribuição da corrente;
- alta pureza dos depósitos;
- diminuição drástica das tensões internas;
- melhora de algumas propriedades como: ductilidade, dureza, resistência ao desgaste e à corrosão;
- redução da microporosidade;

- melhoria na aderência dos depósitos;
- diminuição do risco de danos por hidrogênio;
- baixo nível de impurezas nos depósitos.

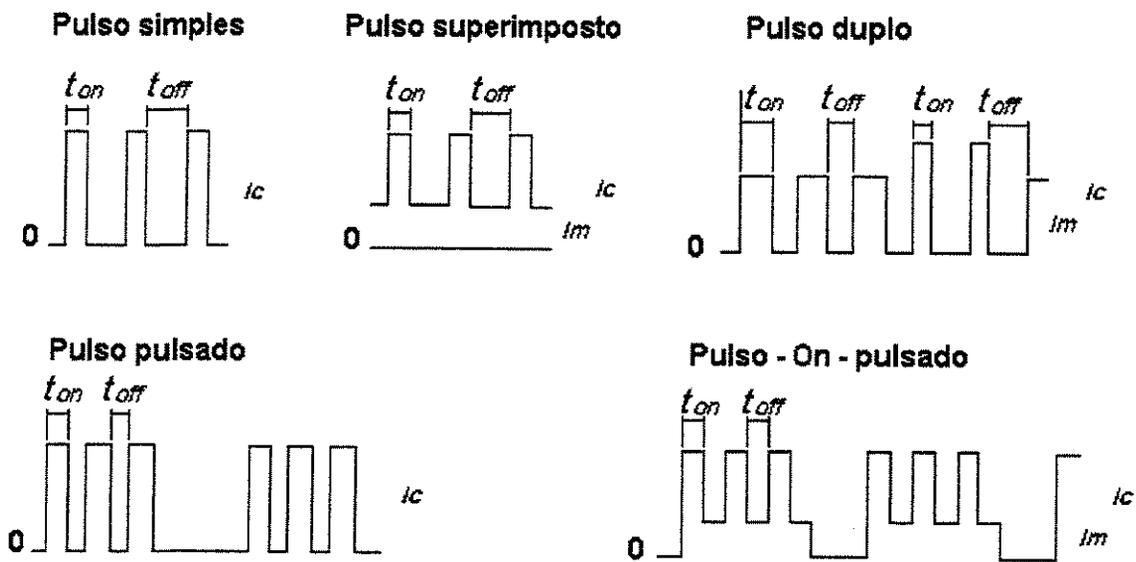
As formas de onda para corrente pulsada podem ser divididas em dois grupos: pulsos unipolares – onde todos os pulsos estão na mesma direção – e pulsos bipolares, onde se misturam pulsos anódicos e catódicos. Algumas formas típicas de onda são: séries de pulsos catódicos, sempre na forma de onda quadrada, distanciadas de intervalos a circuito aberto, ou seja, seguido de um período sem passagem de corrente (corrente pulsada simples); pulsos na forma de onda quadrada alternada – catódico e anódico – com amplitude catódica maior que a anódica (corrente pulsada reversa); pulsos de corrente alternada senoidal, superpostos a um valor de corrente contínua (corrente alternada assimétrica), além de combinações destas [TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1986]. A figura 3.1 ilustra algumas formas de onda utilizadas em eletrodeposição.

Na eletrodeposição por corrente contínua, apenas um parâmetro elétrico é variável (densidade de corrente ou potencial) [TAI-PING, 1979; DEVARAJ, 1990; PEARSON, 1991], ao passo que na eletrodeposição por corrente pulsada, quatro parâmetros podem ser variados de forma independente [PERGER, 1979]: densidade de corrente de pulsos catódicos ( $i_c$ ), densidade de corrente de pulso anódico ou nulo ( $i_a$ ), duração do pulso catódico ( $t_{on}$ ), duração do pulso anódico ou nulo ( $t_{off}$ ). A soma dos tempos *on* e *off* constitui um período.

Em corrente pulsada simples, três parâmetros podem ser variados independentemente (figura 3.2): duração do pulso catódico ( $t_{on}$ ), duração do pulso nulo ( $t_{off}$ ) e densidade de corrente catódica ( $i_c$ ).

O tempo de pulso catódico, ou tempo *on*, é o tempo durante o qual se aplica o pulso retangular. Nesse período, há a formação da camada cristalina, pela qual o tempo *on* influenciará a estrutura e a rugosidade do eletrodepósito. Aumentando o tempo *on*, em consequência, aumenta-se a relação entre o metal depositado e as substâncias adsorvidas, sendo que seu valor deverá ser fruto de um certo compromisso: aumentando demais, corre-se o risco de simular a corrente contínua, enquanto que restringindo as substâncias adsorvidas, pode haver inibição da nucleação [OLSON, 1981].

## UNIPOLAR



## BIPOLAR

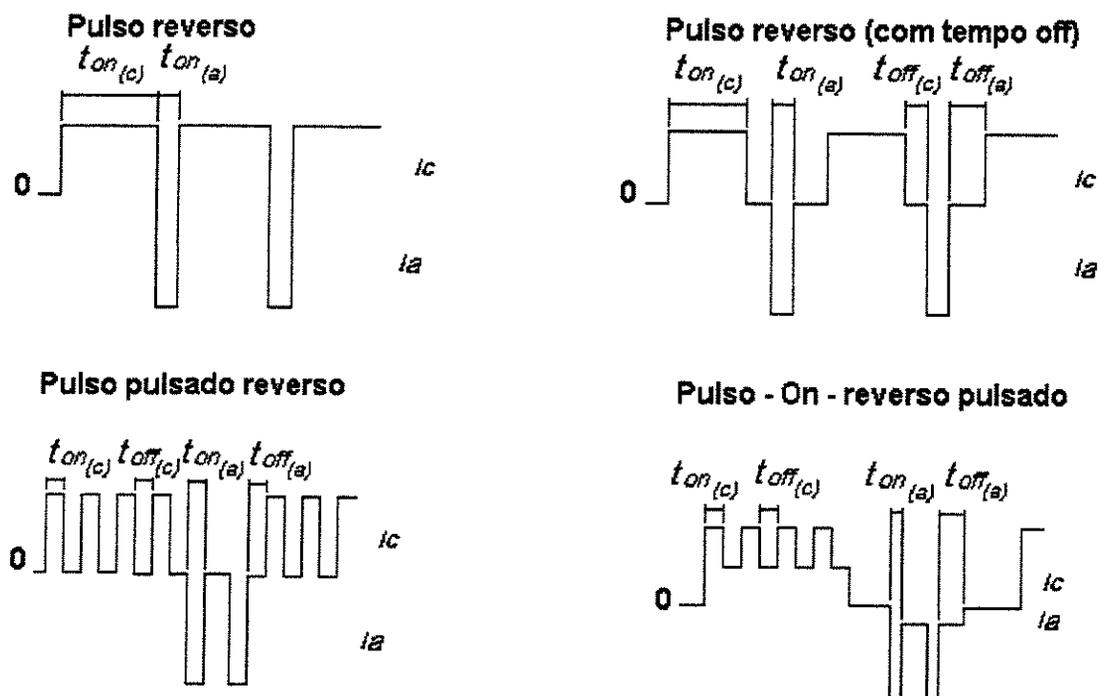


Figura 3.1 – Representação de algumas formas de onda quadrada, aplicadas à eletrodeposição [PUIPPE, 1986].

A segunda variável é considerada o tempo de pulso nulo ou tempo *off*, ou seja, o intervalo sem passagem de corrente entre dois pulsos consecutivos. Tal denominação poderia ser julgada paradoxal, pois na realidade é um período de tempo ativo, durante o qual há relaxamento da camada pulsante e regeneração da interface, diminuindo a concentração de cátions na dupla camada, desativando núcleos de crescimento. A duração do tempo *off* não pode ser muito curta, pois simularia a corrente contínua, nem extensa, a ponto de tornar os efeitos de cada período independentes e separados [OLSON, 1981].

A terceira variável é intensidade de corrente catódica ou intensidade de corrente de pulso, ou seja, o valor máximo de corrente aplicada durante o tempo de pulso. Esse parâmetro assume geralmente valor muito alto, não sendo possível sua utilização em eletrodeposição com corrente contínua.

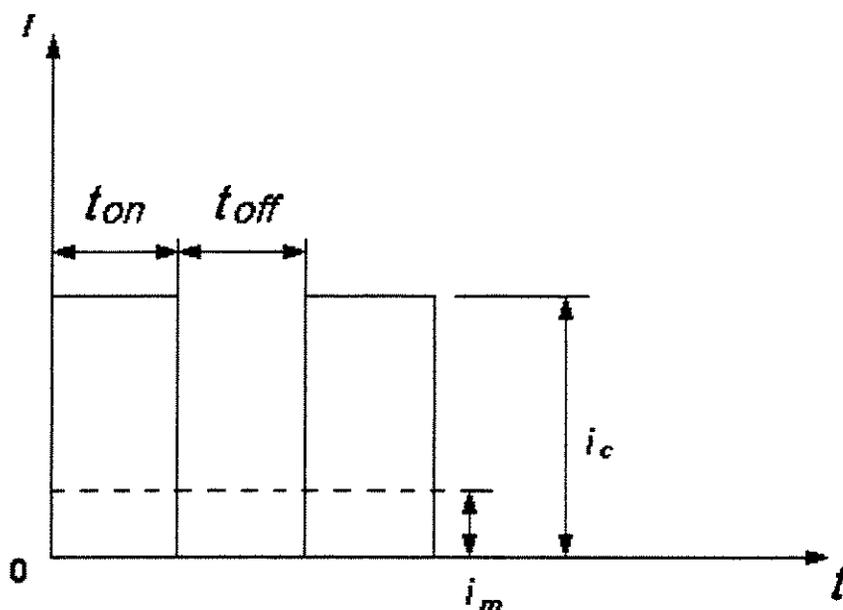


Figura 3.2: Representação dos parâmetros presentes na corrente pulsada simples.

A relação entre o tempo *on* e o tempo *off* é definido como ciclo de trabalho "*duty cycle*", o qual pode ser calculado por:

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo:

$\gamma$  = ciclo de trabalho “*duty cycle*”;

$t_{on}$  = duração do pulso de corrente catódica;

$t_{off}$  = duração do pulso nulo.

O ciclo de trabalho pode variar de 1% a 100%, sendo que 100% corresponde à corrente contínua convencional por não existir o tempo *off*. Os tempos *on* e *off* variam de microssegundos a milissegundos.

Se o ciclo de trabalho for elevado, aproxima-se das condições de eletrodeposição por corrente contínua. Para afastar-se desse comportamento, deve-se trabalhar com menor ciclo de trabalho possível, o qual é limitado pela capacidade dos retificadores. Valores da ordem de 33% a 50% são de uso prático. No caso de eletrodeposição de metais preciosos, o ciclo de trabalho pode variar de 10% a 40% [QI-XIA, 1989]. Para metais comumente utilizados, como níquel e cobre, trabalha-se com ciclo de trabalho igual ou superior a 50%. Para condições especiais, como geração de nanocristais, opta-se por ciclos de trabalhos baixos, geralmente menores que 10% [EL-SHERIK, 1995].

A densidade de corrente média ( $i_m$ ), define a velocidade de eletrodeposição do metal e é equivalente à densidade de corrente aplicada na deposição por corrente contínua [PEARSON, 1991]. A corrente média é expressa em função de três parâmetros principais:

$$i_m = \frac{i_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{OU} \quad i_m = i_c \times \gamma \quad (3.2)$$

Sendo:

$i_m$  = densidade de corrente média;

$i_c$  = densidade de corrente catódica;

$t_{on}$  = duração do pulso de corrente catódica;

$t_{off}$  = duração do pulso nulo;

$\gamma$  = ciclo de trabalho “*duty cycle*”.

Na eletrodeposição por corrente pulsada reversa, ou seja – com inversão de corrente catódica para corrente anódica durante uma fração muito curta do período total – são quatro os parâmetros que podem ser variados independentemente: tempo catódico ( $t_c$ ), tempo anódico ( $t_a$ ), densidade de corrente catódica ( $i_c$ ) e densidade de corrente anódica ( $i_a$ ) [PEARSON, 1991].

A densidade de corrente média ( $i_m$ ), nesse caso, é calculada através da seguinte relação:

$$i_m = \frac{i_c \times t_c - i_a \times t_a}{t_c + t_a} \quad (3.3)$$

Sendo:

$i_m$  = densidade de corrente média;

$i_c$  = densidade de corrente de pulso catódico;

$i_a$  = densidade de corrente de pulso anódico;

$t_c$  = intervalo de tempo de duração do pulso catódico;

$t_a$  = intervalo de tempo de duração do pulso anódico.

A densidade de corrente catódica e o tempo *on* e *off* são parâmetros determinantes na eletrodeposição pulsada, pois com uma mesma densidade de corrente média pode-se obter diferentes depósitos [TOMACHUK, 1998].

Dessa maneira, várias situações de transporte de massa podem ser criadas, do mesmo modo que um grande número de condições de cristalização e de fenômenos de adsorção e dessorção podem ocorrer na superfície catódica – durante os períodos anódicos e catódicos – interferindo portanto nas propriedades finais dos depósitos [PERGER, 1979; PUIPPE, 1986].

### 3.2 A dupla camada elétrica

A interface metal eletrólito pode ser representada por um sistema elétrico equivalente [TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1986], consistindo de uma resistência de polarização em paralelo, com um

capacitor correspondendo a dupla camada e uma distância entre "placas" na ordem de alguns Ângstrons, possuindo portanto, elevada capacitância (figura 3.3).

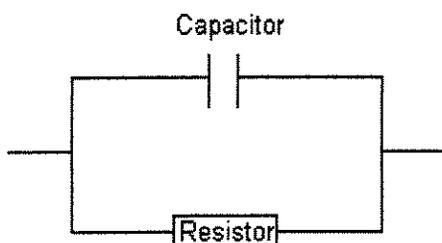


Figura 3.3: Circuito equivalente da interface metal-eletrólito [TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1986].

De acordo com Vincent [1990], as reações na interface metal-solução podem ser comparadas a um capacitor, cujo potencial ( $U$ ) é representado pela expressão:

$$U = I (R_s + t / C_d) \quad (3.4)$$

Sendo:

$U$  = potencial;

$I$  = corrente total;

$R_s$  = resistência da solução;

$t$  = tempo;

$C_d$  = capacitância da dupla camada.

Quando o pulso galvonostático é aplicado a esse sistema, a corrente decompõe-se em duas partes: uma capacitiva ( $i_c$ ), que corresponde ao carregamento da dupla camada e a outra faradáica ( $i_f$ ), que corresponde ao transporte de carga durante a eletrocristalização, sendo:

$$I = i_c + i_f \quad (3.5)$$

No início do pulso, a componente faradáica é pequena e a corrente imposta contribui essencialmente para o carregamento da dupla camada. Entretanto, o carregamento da dupla camada requer um certo tempo, tempo este necessário para que o potencial catódico alcance o

valor correspondente à corrente de pulso, isto é, até a corrente faradáica tornar-se igual à corrente total fornecida. A forma de onda do sinal aplicado pode auxiliar nas informações do andamento do processo de eletrodeposição [TOMACHUK, 1998]. A figura 3.4 representa os fenômenos associados a um pulso de deposição. O tempo  $\tau_c$  define o início do patamar faradáico, correspondendo ao fim do carregamento da dupla camada. O tempo  $\tau_d$  marca o início do processo de difusão.

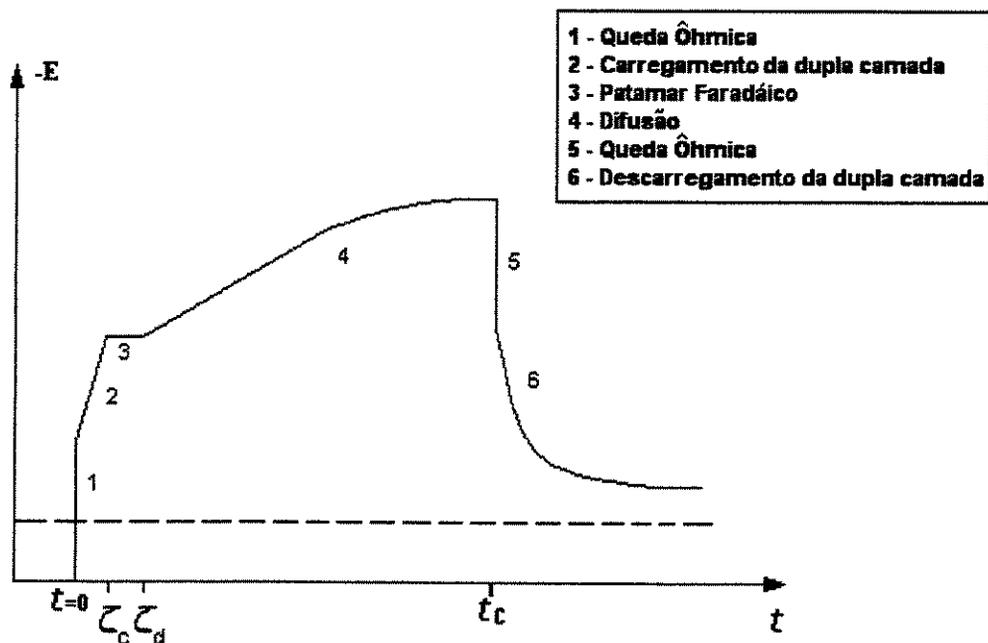


Figura 3.4 – Curva transiente de potencial / tempo de um pulso simples [VINCENT, 1990].

O tempo de carregamento da dupla camada elétrica depende da densidade de corrente e de outros parâmetros físico-químicos do sistema em estudo. Se a duração do pulso é próxima ao tempo de carregamento da dupla camada, o pulso de corrente é altamente distorcido. Efeitos similares são observados no final do pulso. A dupla camada deve ser descarregada, necessitando de um tempo para que isso ocorra, antes que o potencial decresça a um valor correspondente a corrente zero. Se esse tempo de descarga é maior do que o período entre os dois pulsos, a dupla camada não é completamente descarregada e a corrente faradáica nunca decresce até zero. Portanto, para obtenção de depósitos reproduzíveis, homogêneos e com granulação fina, é conveniente atingir a região faradáica [TOMACHUK, 1998].

Segundo Perger [1979], o processo de eletrodeposição por corrente pulsada, induz um sobrepotencial catódico e uma fina camada de difusão catódica. Segundo o autor, a consequência direta é o enriquecimento de íons metálicos na região próxima ao cátodo, com uma baixa concentração de impurezas. No período de corrente relacionada ao tempo *on*, ocorre a deposição de metal sobre o cátodo, ficando a camada de difusão empobrecida em íons metálicos, permanecendo uma camada de íons não-metálicos nessa região.

Durante o período de corrente correspondente ao tempo *off*, as impurezas que foram adsorvidas sobre a superfície sofrem um processo de dessorção, voltando à solução. Devido a isso, obtém-se um depósito com baixa concentração de impurezas e de hidrogênio, reduzindo dessa forma a tendência do revestimento sofrer danos por hidrogênio.

Chen [1989] observou que, a diminuição do tempo *on* abaixo de certos valores, leva a um decréscimo considerável na eficiência de corrente catódica do sistema.

Portanto, na escolha dos parâmetros de aplicação de correntes moduladas, deve-se estar atento a dois fatores: o período catódico ( $t_c$ ), deve ser maior que o tempo de carregamento da dupla camada e o período anódico ou nulo ( $t_a$ ), deve ser maior que o tempo de descarregamento da dupla camada. Nas circunstâncias em que as durações dos pulsos catódicos e nulos ou anódicos são menores do que o tempo de carga e descarga da dupla camada, respectivamente, o sistema se comporta como se estivesse em corrente contínua [TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1986].

### **3.3 Efeito do transporte de massa**

O modelo de eletrodeposição de metais em corrente contínua prevê a obtenção de um estado estacionário, onde a cinética do processo é controlada. A diferença substancial com o uso de corrente pulsada, está no fato que não se alcança este estado estacionário, pois a cada pulso se renova a camada de crescimento do filme. O modelo relativo comporta-se, portanto, numa periódica carga e descarga da dupla camada.

Segundo Puipe [1980], durante o tempo de pulso, há formação de duas camadas de difusão catódica ao invés de uma, como ocorre em corrente contínua. A primeira camada de difusão, conhecida como camada de difusão pulsante, localizada imediatamente junto ao cátodo, depende do fluxo instantâneo de massa, estabelecendo-se e relaxando ao ritmo da frequência dos pulsos. Se a duração dos pulsos é curta, a camada de difusão não tem tempo de se expandir até a região de convecção, onde ocorre o transporte de massa. Assim, o metal depositado durante o pulso, deve ser transportado da solução à camada de difusão pulsante, por mecanismo de difusão, o que significa que há um gradiente de concentração através do eletrólito. A espessura dessa camada de difusão está relacionada à densidade de corrente catódica [QI-XIA, 1989].

Embora a concentração de íons metálicos na superfície do cátodo flutue, a espessura da camada de difusão pulsante atinge um valor limite, governado pelo coeficiente de difusão dos íons metálicos [QI-XIA, 1989]. Já a segunda camada, adjacente a primeira, é limitada pelas condições hidrodinâmicas do sistema. É através dessa camada que os cátions são supridos em direção ao cátodo, durante o período de corrente nula, permitindo a reposição de íons na camada de difusão pulsante, por mecanismo de difusão e convecção. Esta camada de difusão externa é essencialmente estacionária, sendo igual àquela que se tem em eletrodeposição por corrente contínua.

As duas camadas de difusão estão relacionadas a dois tipos de limitação. A falta de cátions na camada de difusão pulsante limita a densidade de corrente catódica e a falta de cátions na camada de difusão externa limita a densidade de corrente média, que é a carga total aplicada durante o pulso.

Existe uma relação quantitativa entre a duração máxima de um pulso e a densidade de corrente catódica. Essa duração máxima de pulso, chamada de tempo de transição [PUIPE, 1986], representa a máxima taxa de deposição sem que haja diminuição na eficiência de corrente, correspondendo à densidade de corrente de pulso limite. Assim, a primeira limitação devido a efeitos de transporte de massa na eletrodeposição por corrente pulsada é que a duração do pulso não deve exceder o tempo de transição, enquanto que a segunda limitação é que a densidade de corrente média máxima não pode exceder a densidade de corrente limite do processo de

eletrodeposição por corrente contínua. Este último está diretamente relacionado com a camada de difusão estacionária.

A concentração de íons metálicos na camada de difusão pulsante não depende somente da densidade de corrente catódica, mas também da frequência do pulso. O aumento da frequência de pulso leva a um aumento na velocidade de nucleação e, conseqüentemente, revestimentos com grãos mais finos. QI-Xia [1989], em seus estudos sobre eletrodeposição por corrente pulsada de camadas de ouro, empregou ciclo de trabalho igual a 10% e frequência de 1 kHz, observando um decréscimo no tamanho de grão no codepósito de ouro.

Altas densidades de corrente catódica ( $i_c$ ) são usadas na eletrodeposição pulsada para produzir depósitos com granulação fina, densos e de dureza elevada. Nesse caso, ocorre uma alta taxa de nucleação, de forma que os pulsos devem ser curtos, para compensar esse efeito, diminuindo essa taxa. Sendo assim, pulsos de curta duração devem ser aplicados de forma a garantir a aplicação de uma alta amplitude de corrente, que não exceda a corrente limite do processo.

Para se estudar os efeitos do transporte de massa sobre o processo de eletrodeposição por corrente pulsada, alguns autores fizeram uso da técnica de eletrodo rotatório. Chin [1992] verificou, por exemplo, que o efeito do ciclo de trabalho sobre a distribuição de corrente depende da densidade de corrente catódica aplicada. Para baixas densidades de corrente catódica, a distribuição de corrente torna-se mais uniforme com o decréscimo do ciclo de trabalho. Diminuindo-se o ciclo de trabalho, obtém-se também uma melhor distribuição de corrente para elevados valores de densidade de corrente catódica. Wan estuda a distribuição de corrente através da técnica de eletrodo rotatório para eletrodeposição a partir de corrente pulsada [1988,1] e a partir de potencial pulsado [1988,2]. Os resultados obtidos a partir de corrente pulsada, mostraram que, para altas densidades de corrente aplicada é obtida uma melhor distribuição da corrente. Para menores tempos de pulso e menores rendimentos de ciclo, a concentração de espécies reativas na superfície é maior.

### 3.4 Cinética das reações

Com o uso de corrente pulsada, a taxa de deposição pode ser aumentada consideravelmente durante o tempo *on*, quando comparada à corrente contínua. A cinética das reações competitivas irá exercer um papel importante sobre as velocidades relativas das possíveis reações, como no caso das deposições de ligas ou de deposições onde há a codeposição de hidrogênio [PUIPPE, 1986]. Escolhendo adequadamente, o tempo de corrente e o tempo de pausa, é possível favorecer algumas reações parciais e, com isso, modificar a concentração do eletrodeposito e o seu comportamento físico-químico. Contudo, se ocorrerem reações paralelas, tais como a evolução de hidrogênio, a cinética do processo será sensivelmente modificada. De acordo com Puipe [1986], num processo de eletrodeposição acompanhada de evolução de hidrogênio, se a inclinação de Tafel para a redução de hidrogênio é maior que para a redução metálica, a eficiência desta última é incrementada com a utilização de pulsos de corrente e com o aumento da amplitude destes.

Entretanto, nas eletrólises com pulsos de curta duração, efeitos de adsorção e dessorção podem levar a resultados inesperados sobre as eficiências de corrente. Por exemplo: no caso do hidrogênio, que tende a sofrer dessorção durante o período entre os pulsos catódicos, uma parte da corrente aplicada é consumida no início de um novo pulso, formando uma nova camada de adsorção de íons hidrogênio. Se a corrente necessária para esse propósito representa uma parte substancial da corrente total do pulso catódico, a eficiência de corrente para a deposição do metal pode sofrer uma queda significativa, mesmo que a inclinação da curva de polarização sugira um aumento da eficiência de corrente.

Um outro fator que influencia na cinética da eletrodeposição é o uso de aditivos, como será melhor explanado no capítulo 4. Segundo Puipe [1986], o mecanismo de adsorção das moléculas orgânicas é função do potencial e, portanto, a natureza das espécies adsorvidas sofre flutuações contínuas, devido as formas moduladas de corrente. Para um dado conjunto de parâmetros de corrente pulsada, a adsorção e dessorção das espécies presentes no eletrólito, influencia a difusão, diferentemente da eletrólise em corrente contínua. Na corrente pulsada, há uma grande movimentação iônica. Assim sendo, uma concentração elevada de moléculas orgânicas é prejudicial, uma vez que a colisão entre os cátions e essas moléculas produz uma

perda de energia. Por essa razão, recomenda-se a redução da quantidade de aditivos na eletrodeposição [PANOSSIAN, 1996,1].

### 3.5 Distribuição da corrente

Segundo Panossian [1997], a aplicação de potencial num eletrodo, resulta numa distribuição de corrente na superfície do mesmo, a qual depende simultaneamente de fatores:

- geométricos: forma e tamanho da célula e dos eletrodos, sua posição relativa uns aos outros e as paredes da célula;
- elétricos e eletroquímicos: polarização, condutividade da solução e fatores que a afetam, tais como: densidade de corrente, pH, temperatura e composição do eletrólito;
- estruturais: natureza do metal de base, condição da superfície (ativa ou passiva) e pré-tratamento dos eletrodos.

Inclusões contidas no substrato dificultam uma boa distribuição da corrente, pois são criadas regiões com sobrepotencial diferente de redução de hidrogênio e, conseqüentemente, o trabalho de deposição do metal nessas regiões apresenta-se heterogêneo.

A distribuição de corrente na eletrodeposição, determina a variação da espessura da camada ao longo da superfície catódica. O fenômeno de distribuição de corrente, está associado ao transporte de carga nos eletrodos e ao transporte de carga e massa no eletrólito, conforme mencionado anteriormente.

A questão da distribuição de corrente pode ser representada através de um modelo de resistência [PUIPPE, 1986], conforme mostra a figura 3.5. Diferentes resistências conectadas em série dificultam o fluxo de corrente entre os eletrodos, onde  $R_e$  é a resistência ôhmica do eletrólito.  $R_p$  e  $R_p'$  são resistências de polarização do cátodo e ânodo respectivamente, dados pela inclinação da curva de sobretensão e densidade de corrente.

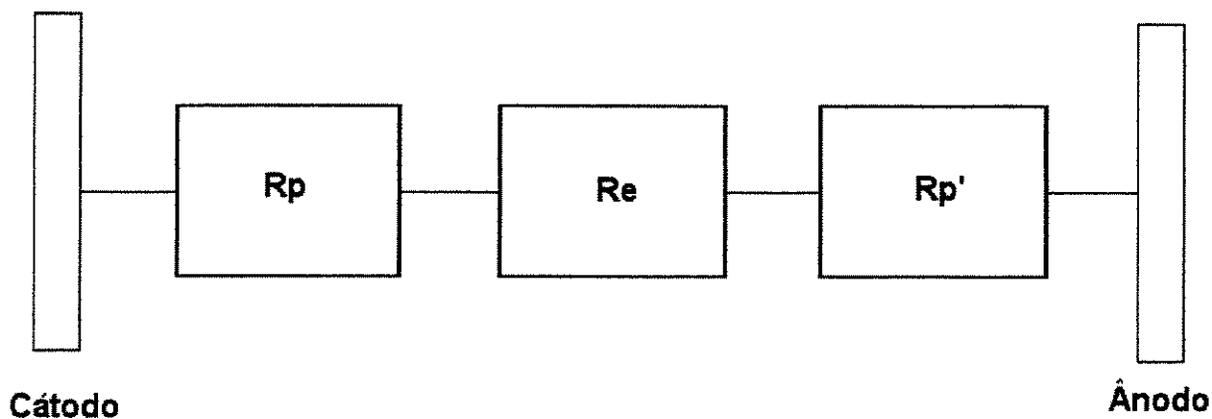


Figura 3.5 – Modelo de resistência de uma célula eletroquímica [PUIPPE, 1986].

$R_p$  e  $R_{p'}$  = resistências de polarização do cátodo e ânodo, respectivamente.

$R_e$  = resistência ôhmica do eletrólito.

Uma significativa melhora na uniformidade da espessura das camadas eletrodepositadas é obtida quando se utiliza corrente pulsada reversa [POPOV, 1983, TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1986]. Nesse caso, as áreas expostas às maiores densidades de corrente sofrem deposição preferencial. No entanto, pela mesma razão, essas regiões são preferencialmente dissolvidas durante o ciclo anódico.

### 3.6 Cristalização

No processo de eletrodeposição, íons são transferidos em direção ao cátodo por migração, convecção e difusão. Eles atravessam a interface eletrificada, onde ocorre a reação de transferência de carga, sendo finalmente incorporados ao retículo cristalino do cátodo, na fase final de cristalização. Essa cristalização pode tanto ocorrer pelo crescimento de cristais já criados, como pela formação e crescimento de novos cristais. Esses dois processos são competitivos entre si e podem ser influenciados por diversos fatores: altas velocidades de difusão superficial, baixa população de átomos adsorvidos e baixos sobrepotenciais são fatores que levam ao crescimento dos cristais já formados. Baixa velocidade de difusão superficial, alta população de átomos adsorvidos e altos sobrepotenciais são fatores que levam à criação de novos núcleos [PUIPPE, 1986].

A cristalização de um metal depositado é um ponto muito importante no crescimento das camadas, visto que influencia diretamente a estrutura do depósito e, portanto, suas propriedades [PUIPPE, 1986; PEARSON, 1991].

Na eletrodeposição através de pulsos de corrente, uma vez que as densidades de corrente catódica são mais elevadas do que uma correspondente densidade de corrente contínua, a concentração de íons metálicos na superfície catódica é maior durante a eletrólise, resultando num aumento da taxa de nucleação e, portanto, numa estrutura mais fina e numa melhor aderência ao substrato [TAI-PING, 1979; PUIPPE, 1980; DEVARAJ, 1990].

Quando se utiliza corrente pulsada com densidade de corrente muito alta, a concentração de adátomos na interface é igualmente alta durante o pulso, não tendo tempo para organizar-se no retículo cristalino.

O fato de haver redução no tamanho de grão, na prática, irá depender do que acontece quando a corrente é interrompida. Isso é importante pois pode levar a desorção de impurezas do depósito em crescimento, o que aumentará os grãos existentes ao invés de nuclear novos grãos.

Outro fenômeno que pode ocorrer na eletrodeposição por corrente pulsada durante tempo *off* é a recristalização. Grãos pequenos são termodinamicamente instáveis, tendendo a recristalizar-se. Para que isso ocorra, a superfície deve manter-se ativa durante o tempo *off*. Por outro lado, dependendo das diferentes espécies adsorvidas, a superfície pode ser inibida. Nesse caso a recristalização não acontece e os grãos finos obtidos durante o tempo *on* são estabilizados.

### 3.7 Morfologia

Vários parâmetros podem ser variados independentemente, ao utilizar-se formas moduladas de corrente, influenciando como um todo na eletrodeposição. Contudo, toma-se difícil prever qual será a influência específica de determinado parâmetro, pois cada sistema reage de forma diferente. Assim sendo, alguns estudos foram feitos a fim de se verificar a influência dos parâmetros de pulso na morfologia das camadas obtidas por eletrodeposição. Puiippe [1986]

estudou a influência dos parâmetros de pulso na morfologia de camadas de cobre, ouro e cádmio, obtidos por eletrodeposição por corrente pulsada. Segundo o autor, um aumento na densidade de corrente catódica ocasiona um decréscimo no tamanho de grão, devido ao aumento do sobrepotencial que acompanha o acréscimo da densidade de corrente. Essa maior energia livre disponível permite que novos núcleos sejam formados, resultando em depósitos com grãos mais refinados. Além disso, a concentração catiônica na interface metal-solução é tão alta durante o pulso que não há tempo para uma ordenação dos átomos na rede cristalina, impedindo qualquer tipo de orientação preferencial, fornecendo estruturas mistas, colunar-lamelar.

De uma forma geral, a utilização de pulsos de corrente na eletrodeposição beneficia as propriedades físicas dos depósitos, como consequência das alterações causadas na sua estrutura.

Além da diminuição da porosidade, a aderência pode ser melhorada com o uso de elevadas densidades de corrente catódica, o que promove a quebra dos filmes passivos que tendem a formar-se na superfície catódica [PERGER, 1979]. Com o uso de técnicas de corrente pulsada há também um aumento na dureza e uma diminuição da ductibilidade, devido ao refinamento de grão e uma diminuição das tensões internas [PERGER, 1979; PUIPPE, 1986].

A eletrodeposição por corrente pulsada pode ser usada como meio para produzir estruturas únicas, com propriedades não obtidas por eletrodeposição em corrente contínua. Contudo, deve-se ressaltar que cada revestimento obtido por corrente pulsada, a partir de um determinado eletrólito, constitui um novo sistema, onde qualquer modificação, seja no processo catódico ou na estrutura e propriedades físicas e eletroquímicas das camadas, são problemas bastante delicados quando se dispõe de muitos parâmetros, como no caso de eletrodeposição por pulsos de corrente.

## Capítulo 4

# OBTENÇÃO DO NANOMATERIAL E SUAS CARACTERÍSTICAS

### 4.1 Eletrodeposição do níquel nanocristalino

O níquel nanocristalino obtido por eletrodeposição foi desenvolvido originalmente por Bakonyi e colaboradores [1996] e El-Sherik e colaboradores [1995], usando corrente contínua e pulsada, respectivamente. Alguns limitantes destas técnicas é que em corrente contínua não se permite obtenção de depósitos de tamanho de grão inferiores a 30 nm e a técnica de El-Sherik, usando corrente pulsada com aditivos orgânicos, é a formação de fortes texturas e contaminação dos depósitos pela ação do aditivo, que em muitos casos é indesejável [NATTER, 1992].

A eletrodeposição de níquel, a partir de um eletrólito típico, é um processo relativamente lento se comparado à velocidade na qual os íons de níquel se movem no banho. Isso torna possível a adoção de altas densidades de corrente no regime contínuo e pulsado, sendo muito maior, porém, no regime pulsado.

A deposição do níquel tradicionalmente passa por alguns passos intermediários, antes de sua conclusão, como indicado a seguir [TANG, 1998]:





Baseado no fato que há um aumento significativo do pH nas proximidades da superfície catódica durante um pulso, uma camada de hidróxido de níquel coloidal é formada (4.4), sendo o mecanismo fortemente influenciado pelo pH [KOSTIN, 1982; PANOSSIAN, 1995; PANOSSIAN, 1996,2]:



A partir disso, locais de nucleação são formados por ligação a íons de níquel adicionais (4.5):



O aumento do pH próximo ao cátodo, em geral, deve-se a pulsos curtos, com alta densidade de corrente (20 A/dm<sup>2</sup> ou mais), atraindo os íons de hidrogênio que se movem muito mais rapidamente no eletrólito do que os íons OH<sup>-</sup> que tentam escapar. Como resultado, um filme fino de OH<sup>-</sup> é pressionado contra o cátodo a cada pulso, habilitando esse mecanismo de deposição. Os depósitos de níquel obtidos dessa forma apresentam uma aparência semibrilhante a brilhante (essa última geralmente obtida com a incorporação de aditivos orgânicos ao banho).

A eletrodeposição de metais nanoestruturados torna-se possível se uma nucleação maciça na superfície do cátodo é criada e se o crescimento desses núcleos for fortemente impedido. Um dos requisitos para que isso ocorra é o uso de altas densidades de correntes. Correntes e voltagens elevadas não são possíveis em corrente contínua, em função da possibilidade de ocorrência de reações paralelas e limitações no transporte de íons. Na eletrodeposição pulsada, a densidade de corrente de pico é muito alta, num curto intervalo de tempo  $t_{\text{on}}$ , requerendo apenas uma voltagem média pequena comparável a de corrente contínua. Correspondentemente, a evolução do hidrogênio não se torna um problema. Após um forte pulso de corrente, o eletrólito da vizinhança do eletrodo é esgotado de cátion, mas o suprimento dos mesmos é repostado durante a pausa entre os pulsos  $t_{\text{off}}$ .

## 4.2 Texturas dos depósitos

Numerosas literaturas referentes a metais eletrodepositados mostram que em muitos casos metais policristalinos apresentam um tipo axial de textura [EL-SHERIK, 1995; CHEUNG, 1995; KOZLOV, 2003], ou seja, a maior parte dos grãos é orientada preferencialmente ao longo de uma direção cristalográfica perpendicular a superfície do substrato [KOZLOV, 2003]. Esse comportamento depende de diversos fatores, como a natureza do metal depositado, a densidade de corrente, a composição do eletrólito, o pH, a temperatura, entre outros. Levando esses resultados em conta, é preciso distinguir dois tipos de textura: a primeira (textura inicial), formada durante os primeiros passos da cristalização heterogênea e a segunda (textura de crescimento), formada durante o crescimento subsequente da espessura dos depósitos, onde o substrato não mais influencia o processo de cristalização [KOZLOV, 2003].

Os eletrodepósitos a base níquel são conhecidos por apresentarem inúmeras orientações cristalográficas preferenciais bem definidas [CZERWINSKI, 1997].

Koslov [2003] defende em seus trabalhos recentes que a orientação preferencial dos grãos e o grau de perfeição da textura dos eletrodepósitos de metais CFC dependem essencialmente da espessura dos mesmos e não do valor do sobrepotencial (em condições potencioestáticas), ou da densidade de corrente (em condições galvanostáticas), quando depositados sobre um substrato indiferente. As observações experimentais do mesmo demonstram que a textura inicial de um metal CFC eletrodepositado sobre um substrato indiferente será sempre a orientação  $\langle 111 \rangle$ , transformando-se progressivamente em  $\langle 110 \rangle$  e/ou  $\langle 100 \rangle$ , à medida que se aumenta a espessura dos depósitos (figura 4.1). Essa observação referente à mudança de orientação em função da espessura dos depósitos também foi descrita por Ebrahimi [2001].

Em concordância com a teoria anteriormente exposta, Czerwinski [1997] em trabalho anterior já havia observado a formação de dois eixos principais de textura em Ni-45% Fe nanocristalino depositado sobre titânio. As fibras  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , em altos valores de potencial catódico sobressaíram-se, contradizendo teorias prévias citadas pelo autor nesse mesmo trabalho, como a teoria de nucleação competitiva, na qual não seria possível o aparecimento dessas

texturas em altos valores de potencial catódico e a teoria da deposição inibida, que defende que o níquel, sob certas condições, não desenvolve preferencialmente a orientação  $\langle 111 \rangle$  no seu crescimento.

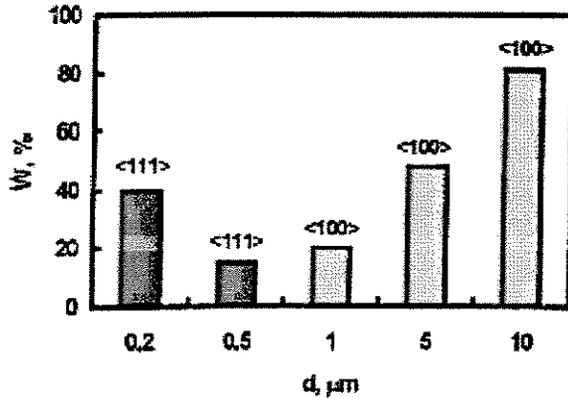


Figura 4.1 – Porcentagem do aparecimento de texturas, em função da espessura de eletrodepósitos de níquel sobre um substrato indiferente [KOZLOV, 2003]. Acima de cada coluna é descrita a orientação preferencial dos eletrodepósitos de níquel.

Wen [1996] defende este mesmo ponto de vista, ao mostrar alteração gradual da textura de depósitos de níquel sobre titânio, da textura  $\langle 111 \rangle$ . para um misto de textura  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$ , para tempos maiores de deposição. Relata também uma maior facilidade na formação de textura  $\langle 111 \rangle$  em pH maiores que 5,0.

Ebrahimi [2002] cita e comprova em seu trabalho estudos de Amblard [1983] que sugerem a textura  $\langle 100 \rangle$  como orientação preferencial do níquel eletrodepositado a partir de soluções Ni-Watts sem aditivos orgânicos.

Bozzini [2000] fez um extenso estudo sobre os efeitos do transporte de massa na eletrodeposição de níquel e observou variações de textura nos eletrodepósitos, conforme se variava a rotação do eletrodo. Esse comportamento pode ser observado na figura 4.2.

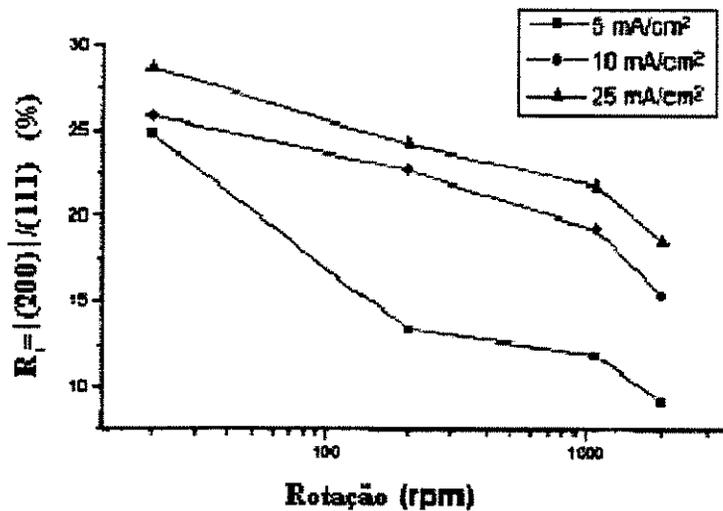


Figura 4.2 – Influência da velocidade do eletrodo rotatório na relação entre texturas (200) / (111) de eletrodepósitos de níquel, com diferentes valores de corrente [BOZZINI, 2000].

### 4.3 Fatores de influência no tamanho de grão dos depósitos

#### 4.3.1 Influência de $i_p$ , $t_{on}$ e $t_{off}$

O primeiro método de redução no tamanho de grão é a aplicação de curtos períodos de  $t_{on}$ , combinado a altas densidades de corrente de pico. Altas densidades de corrente de pico, além de induzirem uma maior taxa de nucleação reduzindo o tempo de deposição, diminuem o potencial catódico, deixando-o mais negativo, reduzindo conseqüentemente o tamanho dos cristais [EL-SHERIK, 1996].

Os intervalos de  $t_{on}$  não podem ser curtos demais, para que seja possível atingir a região faradáica no carregamento da dupla camada [TOMACHUK, 1998], nem longos demais, para não desencadear uma reação secundária, como evolução do hidrogênio, por exemplo [EL-SHERIK, 1996]. Para  $t_{off}$  existe apenas o compromisso de ser longo o suficiente para permitir a reposição de cátion na interface do cátodo e curto o suficiente para minimizar o crescimento de grão devido à recristalização de espécies instáveis [NATTER, 1992].

### 4.3.2 Influência do pH

O pH tem grande influência no processo de cristalização, pois está diretamente relacionado à quantidade de hidrogênio e hidróxidos metálicos formados, que adsorvem no cátodo [PANOSSIAN, 1995].

Grujicic [2002] observou a influência do pH no tamanho de grão de cobre. Segundo seus estudos, o tamanho e irregularidade dos cristais de cobre aumentaram com o aumento do pH.

No caso do níquel, de um modo geral, à medida que o pH aumenta, o tamanho de grão diminui, formando um filme mais uniforme ao longo da sua espessura [EBRAHIMI, 1999]. Esse comportamento também foi observado por Schuh [2002] em seus trabalhos, que relata uma diminuição do tamanho de grão médio do níquel nanocristalino à medida que se aumenta o pH, como mostra a tabela 4.1.

Tabela 4.1— Influência do pH no tamanho de grão médio, dureza e coeficiente de desgaste dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino [SCHUH, 2002].

<i>pH do banho</i>	<i>Tamanho de grão médio (nm)</i>	<i>Dureza (GPa)</i>	<i>Coefficiente de desgaste (<math>\mu f</math>)</i>
5,50	12	6,0	0,24
5,00	14	6,4	0,25
2,04	18	4,8	0,25
3,70	22	3,9	0,24
–	15000	1,2	0,26

Rahman [2003] descreve que o desenvolvimento de orientações preferenciais nos eletrodepósitos de níquel é resultado do hidrogênio adsorvido, dependendo da temperatura do eletrólito mas não do pH do mesmo.

Bai [2002] porém sustenta opinião contrária, afirmando que o pH tem grande influência na textura dos depósitos.

Além da granulação e textura, a variação do pH tem influência em outros fatores.

Kieling [1997] descreve uma queda na eficiência da corrente catódica quando o pH da solução é baixado para 2,0.

Chen [2003] demonstra uma influência do aumento da tensão interna nos depósitos de níquel eletroformados, à medida que se aumenta o pH.

Panossian [1995; 1996,2] relata em suas revisões problemas associados ao pH, como pits para baixos valores de pH e rugosidade causada por incrustações, quando o pH do eletrólito ultrapassa 5,0.

#### **4.3.3 Influência da temperatura**

Outro método de redução no tamanho de grão é pela variação da temperatura do banho. Em altas temperaturas, uma rápida difusão superficial de adátomos e núcleos de cristalização causam um exagerado crescimento de grão. Com abaixamento da temperatura, as espessuras dos cristais formados diminuem. Além da influência na granulação, percebe-se uma forte tendência na mudança da orientação cristalográfica dos depósitos obtidos a diferentes temperaturas [NATTER, 1992].

Rahman [2003] observou recentemente em seu estudo esse efeito: o espectro de difração de raios X revela uma orientação preferencial dos eletrodepósitos de níquel (220) a temperatura de 40°C e uma orientação (200) quando a temperatura da solução atingia 60°C, num banho à base de sulfato de níquel. Observou que a variação de pH 2,0 para pH 3,48 não surtiu qualquer alteração na orientação dos eletrodepósitos. Concluiu também que, em temperaturas maiores, há um acréscimo substancial na condutividade elétrica da solução.

Bai [2002] trata a temperatura como grande fator de influência na textura dos depósitos, aumentando o tamanho de grão e a espessura dos mesmos, com aumento da temperatura, favorecendo uma taxa de nucleação maior.

Turner [1953] observou uma tendência de diminuição do potencial catódico negativo a medida que se aumenta a temperatura de um banho Ni-Watts, em todos os valores de corrente estudados. Segundo formulações propostas pelo autor, o potencial catódico poderia chegar próximo a 0 se a temperatura da solução atingisse cerca de 165°C.

#### **4.3.4 Influência do substrato**

Dois modelos de nucleação e crescimento podem ser distinguidos para depósitos de níquel quando depositados em um substrato orientado [AMBLARD, 1983]. Um modo epitaxial, em que normalmente um depósito muito fino apenas reproduz a estrutura do substrato e um modo “substrato-independente”, onde depósitos grossos exibem uma estrutura colunar ou fibrosa, que depende apenas das condições de eletrodeposição.

Ebrahimi [2001] relata uma alteração da orientação de textura de eletrodepósitos de Ni-Cu, eletrodepositado sobre cobre, como função de diversos fatores, entre eles a condição inicial do substrato.

Estudos recentes [EBRAHIMI, 2002], sugerem um refinamento da granulação e rugosidade superficial dos filmes de níquel nanocristalino eletrodepositados sobre cobre, quando o substrato de cobre é recozido. Essa diferença de granulação pode estar associada à mudança de textura planar do substrato, de <110> no substrato laminado, para <100> no recozido. Como para metais CFC a textura <100> possui menor energia superficial associada, é suposto que isso aumente a taxa de nucleação dos cristais de níquel nas primeiras camadas adjacentes ao substrato, reduzindo a granulação dos depósitos. A figura 4.3 ilustra esse comportamento.

#### **4.3.5 Influência de aditivos orgânicos**

Um dos métodos mais empregados na redução do tamanho de grão é a utilização de banhos contendo aditivos orgânicos, por exemplo, ácidos carboxílicos. As moléculas do aditivo adsorvem nos pontos ativos de nucleação, na superfície do eletrodo, bloqueando esses locais de nucleação, reduzindo o crescimento cristalino. Além disso, a difusão superficial dos adátomos é

impedida pelas moléculas orgânicas adsorvidas. Conseqüentemente, menos adátomos metálicos alcançam os locais de nucleação e a formação de novos pontos é estimulada [PANOSSIAN, 1996,1].

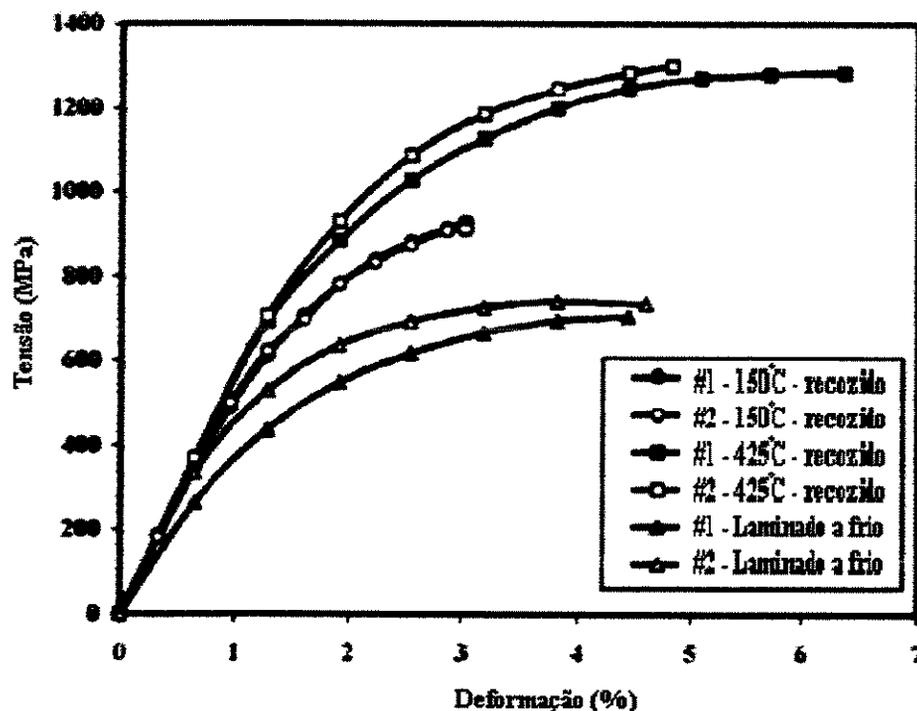


Figura 4.3 – Influência da condição do substrato de cobre no diagrama tensão / deformação do níquel nanocristalino eletrodepositado [EBRAHIMI, 2002]

Devido à simplicidade e baixo custo, a utilização de aditivos para obtenção de características específicas, como brilho e dureza, é um dos recursos mais utilizados em processos eletrolíticos industriais.

Em 1953, Denise [1953] publicou um estudo sobre a influência de diversos compostos orgânicos – entre eles thiourea e sacarina – no crescimento e orientação cristalográfica dos depósitos de níquel. Ainda em 1953, Roth [1953] estudou a influência de 76 compostos orgânicos no aumento do potencial catódico negativo do níquel, concluindo que o mesmo é influenciado por três fatores: natureza ácida ou básica do aditivo, tamanho da molécula e o número de pares de elétrons disponíveis na molécula do aditivo.

Em 1959 Banerjee [1959] estudou a influência da concentração de íons cloreto e de alguns aditivos orgânicos na orientação dos depósitos de níquel, obtendo resultados interessantes para época.

Weil [1962] observou em seus estudos publicados em 1962, a formação de colônias em depósitos de níquel gerados a partir de banhos contendo thiourea e anilina, o que ele definiu como sendo uma série de grãos minúsculos, altamente compactos, cercados por fendas profundas que freqüentemente lembram um contorno de grão. El-Sherik [1995] obteve efeitos similares com a morfologia adicionando sacarina aos banhos.

Kolia [1993] demonstrou que pulsos reversos geravam uma perturbação no processo de eletrocristalização, sendo capaz de alterar a textura e características estruturais dos depósitos obtidos a partir de um banho de níquel, conseguindo assim efeito similar ao da utilização de aditivos orgânicos.

Vale lembrar que o excesso de inibidores orgânicos causa contaminação dos filmes pela oclusão desses aditivos.

Como demonstrado por El-Sherik e colaboradores [1995], amostras de níquel nanocristalino depositadas a partir de um banho contendo sacarina apresentam uma forte estrutura fibrosa. É conhecido desde 1953 que a sacarina causa textura de orientação  $\langle 111 \rangle$  nos eletrodepósitos [NATTER, 1992].

Impurezas no material são tipicamente limitadas ao tipo intersticial – particularmente o hidrogênio – que pode existir em solução sólida, ou precipitado na forma de bolhas, nos grãos e nos contornos de grão e junções triplas [KUMAR, 2003].

Aditivos de nucleação são freqüentemente adicionados aos banhos para produção de estruturas nanocristalinas e seus efeitos não são ao todo compreendidos. O que se sabe é que são ativos no processo de cristalização, segregando nos contornos de grão, degradando propriedades mecânicas e magnéticas do material eletrodepositado [EBRAHIMI, 2002].

O uso de aditivos como cumarina ou sacarina geralmente introduzem impurezas carbonatadas ou enxofre nos filmes de níquel, freqüentemente gerando um endurecimento por solução sólida e fragilização dos contornos de grão [KUMAR, 2003].

Loar [2003] observou que filmes de níquel brilhante obtido as custas de aditivos orgânicos abrillantadores, possuíam uma resistência a penetração do filme de passivação muito menor que o níquel semibrilhante isento de enxofre, ocasionando menor resistência à corrosão. Além disso, filmes de níquel brilhante são pelo menos duas vezes menos espessos que os filmes de níquel semibrilhante, obtidos nos mesmos padrões de deposição.

Cerezo e colaboradores [2001] relataram um crescimento de grão anormal no recozimento de amostras de níquel nanocristalino obtidas por eletrodeposição, em um banho contendo sacarina. Segundo os autores, esse crescimento anormal dos grãos é devido à segregação de carbono e enxofre nos contornos de grão, provenientes da sacarina usada como aditivo.

No entanto, pequenas quantidades de enxofre incorporadas aos depósitos podem melhorar bastante as propriedades mecânicas dos mesmos. Safranek [1974] relata os maiores valores de resistência mecânica em filmes de níquel que possuem estrutura lamelar, ou na forma de bandas, com quantidade de enxofre  $> 0,025\%$  incorporado nos depósitos na forma de sulfetos.

## Capítulo 5

### AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL

#### 5.1 Procedimentos adotados

Os depósitos foram obtidos por corrente pulsada, a partir de banhos Ni-Watts convencionais, sem aditivos, contendo 300 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 45 g/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 45 g/l  $\text{HBO}_3$ .

Foram utilizados neste experimento sais P.A, bem como água destilada e deionizada. Os valores de pH escolhidos para esse estudo foram: 2,0, 3,6 e  $4,8 \pm 0,2$ , respectivamente. O ajuste do pH se fez pela adição de ácido sulfúrico para obtenção do pH 2,0 e hidróxido de amônia, para ajustar o pH em 4,8.

Para aquecimento dos banhos, utilizou-se uma placa aquecedora controlada por termostato. Adotou-se nos experimentos, temperaturas de solução de  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  respectivamente, em um béquer contendo 1000 ml de solução.

Para obtenção dos depósitos, adotou-se retificador de corrente pulsada da *Termocontroles*, de 25 V e 100  $\mu\text{s}$  de resolução.

Os depósitos foram obtidos na maior parte com agitação. O esquema de agitação adotado foi mecânico, com a haste do aparelho posicionada no centro do béquer, entre o ânodo e o cátodo.

A rotação manteve-se constante, a aproximadamente 1500 rpm, na maioria dos depósitos que a utilizaram. A figura 5.1 representa o esquema de agitação mecânica empregado.

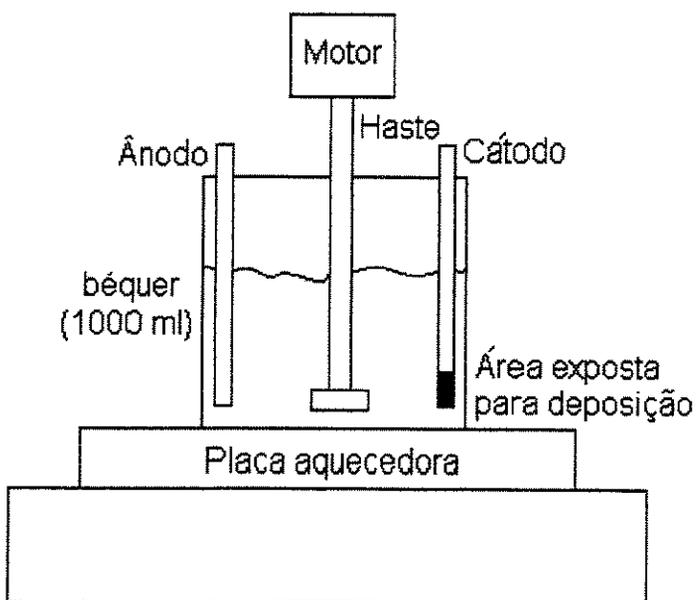


Figura 5.1 – Esquema de agitação da solução.

Para ânodo solúvel, utilizou-se uma barra de níquel eletrolítico de alta pureza, com área pelo menos dez vezes maior que a área catódica, para evitar o risco de polarização anódica, principalmente em altas densidades de corrente [PANOSSIAN, 1996,3].

Como substrato, foram utilizadas chapas laminadas de cobre comercialmente puro, com espessura de 2 mm. A superfície foi previamente lixada com lixa 600 granas, em sentido contrário as linhas de laminação. A área foi fixada em  $0,52 \text{ cm}^2$  e o ânodo posicionado lateralmente ao cátodo a uma distância de aproximadamente 5 cm.

A corrente de pico ( $i_p$ ) foi estipulada em 1900 mA, corrente média ( $i_m$ ) em  $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , com *duty cycle* ( $\gamma$ ) de 5,26 %, a uma frequência ( $\omega$ ) de 21,05 Hz. Um resumo dos parâmetros pode ser visualizado na tabela 5.1.

A espessura mínima dos depósitos foi previamente estabelecida em  $20 \mu\text{m}$ . Para análise da morfologia superficial dos depósitos e composição química estimada, utilizou-se do microscópio

eletrônico de varredura *Jeol JXA 840A*, em conjunto com sistema de microanálise *EDS*, da *Noran*.

Para estudo da microrugosidade superficial dos depósitos e topologia, utilizou-se o microscópio de força atômica *AutoProbe CP* da *Park Scientific Instruments* (atualmente *Veeco*) no modo contato, com scanner de 100  $\mu\text{m}$  e ponta *cantilever* cônica de silício dopada com boro: raio do ápice de 10 nm, altura de 7  $\mu\text{m}$  e ângulo de cone de 12°. Na aquisição de imagens utilizou-se o software *SPM Image Lab 5.0* da *ThermoMicroscopes* e no tratamento da rugosidade e topologia, o software *Image Processing and Data Analysis*, também da *ThermoMicroscopes*.

Para os ensaios de microdureza, embutiu-se as laminas de cobre com o filme eletrodepositado, em resina de poliéster a frio, permitindo a observação das amostras em sua seção transversal. Os procedimentos de preparação foram baseados na norma ASTM E3 [1995]. Com isso, obteve-se uma superfície polida para os ensaios de microdureza. A microdureza Vickers foi avaliada na seção transversal dos eletrodepósitos, aplicando uma carga de 20 g por 30 s, a temperatura ambiente. Foram realizadas 5 medidas de dureza da seção transversal para cada amostra. Nas impressões de microdureza e visualização, foi utilizado o banco metalográfico *Neophot 32* da *Carl/Zeiss-Jena*, em conjunto do software de imagens *Leica Q500MC*, de acordo com a norma ASTM E384 M [1989]. Os ensaios de aderência seguiram a norma ASTM B571 [1991].

Nos ensaios de voltametria cíclica, utilizou-se o potenciostato e galvanostato *EG&G PAR 273A*, em conjunto com o software *Echem – Electrochemical Analysis Software*, da *EG&C*, eletrodo rotatório com eletrodo de trabalho de cobre, de área igual a 0,52  $\text{cm}^2$ , contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de SCE. A varredura foi feita de -0,5 V, SCE a -2,0V, SCE, para potenciais catódicos, retornando até o potencial de -0,5V, SCE, numa velocidade de 10 mV/s.

No estudo da voltametria, variou-se a agitação. As agitações estudadas foram: 0, 500 rpm e 1500 rpm, às temperaturas de 25 °C, 40 °C e 75 °C.

No tratamento e montagem dos gráficos, foi usado o software *Microcal Origin* versão 6.0.

Tabela 5.1 – Resumo dos principais parâmetros de deposição do níquel nanocristalino.

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300 g/l
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45 g/l
$HBO_3$	45 g/l
Densidade de corrente de pico ( $i_p$ )	1900 mA/cm <sup>2</sup>
Densidade de corrente média ( $i_m$ )	100 mA/cm <sup>2</sup>
Ciclo de trabalho ( $\gamma$ )	5,26 %
Frequência ( $\omega$ )	21,05 Hz
Temperatura das soluções	25 °C – 40 °C – 75 °C
pH das soluções	2,0 – 3,6 – 4,8
Rotações do agitador	0; 500 rpm; 1500 rpm
Padrões de $t_{on} - t_{off}$	1 ms – 18 ms; 2,5 ms – 45 ms; 5 ms – 90 ms; 8 ms – 144 ms

## 5.2 Determinação do tamanho de grão por difração de raios X

Na análise do tamanho de grão e das orientações dos depósitos utilizou-se difratômetro *Philips PW 1730/10* – 40 kV – 30 mA – radiação de Cu K $\alpha$ , com comprimento de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Os picos de difração foram analisados comparativamente as fichas cristalográficas do JCPDS.

Para determinação do tamanho de grão cristalográfico, utilizou-se o software *Powder Diffraction* da *Philips*. Esse programa compara largura e altura do pico de difração de maior intensidade com um padrão previamente estabelecido.

Trabalhos preliminares [AGNEW, 2000] aconselham cautela na utilização de raios X na determinação do tamanho de grão, pois pode fornecer medidas errôneas para certos padrões de grãos nanocristalinos, recomendando comparar os resultados com outros métodos de análise. Neste estudo, correlacionou-se o tamanho de grão com os resultados de microdureza descritos em capítulo posterior, encontrando grande semelhança nos valores propostos pela literatura [SAFRANEK, 1974; EL-SHERIK, 1994; EL-SHERIK, 1995].

### 5.3 Descrição da técnica de microscopia de força atômica empregada

A microscopia por força atômica consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova, onde ambas não precisam necessariamente ser condutoras [VICARO, 2002]. A ponta é montada sobre uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra, as forças de interação defletem a alavanca. A deflexão da alavanca é medida por um sistema de detecção de posição, que envia este sinal para o circuito de realimentação do microscópio. Durante a varredura da amostra, o circuito realiza mudanças na direção ponta-amostra do *scanner*, formando assim um mapa da topografia da superfície. A gama de amostras que podem ser analisadas com AFM é muito ampla, na qual podemos destacar: amostras isolantes, células biológicas, medidas *in situ* (modo eletroquímico), etc. [VICARO, 2002].

#### 5.3.1 Modo contato (CM-AFM)

Neste modo de operação, a ponta do AFM exerce um contato físico com a superfície da amostra [VICARO, 2002]. A intensidade da força envolvida é suficientemente baixa para que não ocorram deformações permanentes na amostra ou na ponta, impedindo a reprodutibilidade e prejudicando a qualidade dos resultados.

A detecção da deflexão da alavanca pode ser feita por vários métodos, sendo os sistemas de deflexão ótica os mais utilizados. No sistema ótico, um feixe *laser* incide sobre a alavanca, na parte oposta onde está montada a ponta, e atinge um fotodetector sensível à posição. Quando a alavanca sofre uma deflexão, ocorre a mudança da posição do feixe de *laser* refletido pela alavanca, no fotodetector. Variações menores que  $1 \text{ \AA}^\circ$  podem ser obtidas dependendo do fator de amplificação do sistema ótico, que é proporcional à razão do caminho ótico entre a alavanca e o detector e o comprimento da alavanca [VICARO, 2002].

O sistema de movimentação tridimensional do *scanner*, na figura 5.2, permite que a ponta realize as varreduras horizontais nas direções x e y. Durante as varreduras horizontais, a topografia da amostra é medida adquirindo as variações z (direção vertical) do *scanner*,

produzidas pelo sistema de realimentação para manter a força constante, conforme mostra a figura 5.2 [VICARO, 2002].

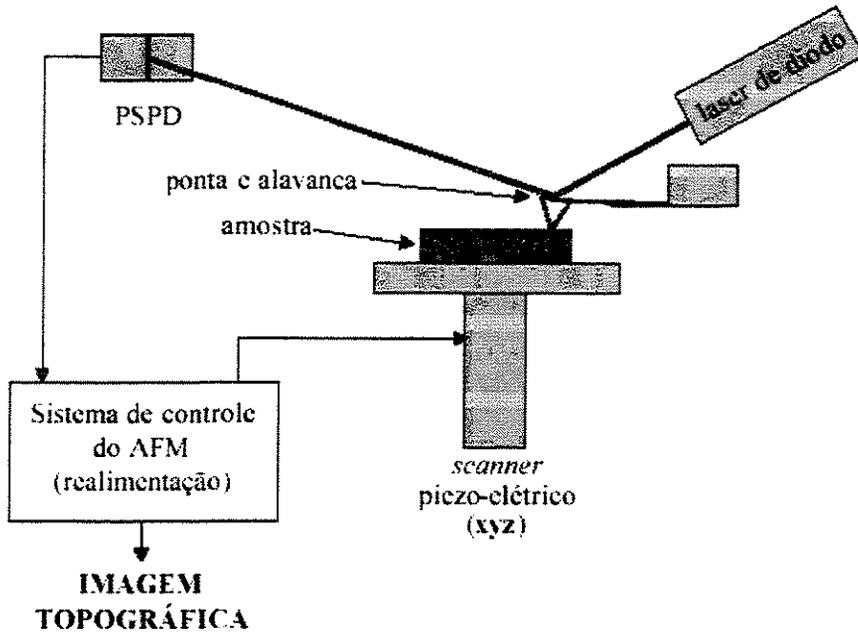


Figura 5.2 – Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica em modo contato [VICARO, 2002]. O feixe de laser incide sobre a alavanca, sua reflexão é detectada por um fotodetector sensível à posição (PSPD), onde é obtida a deflexão da alavanca devido às forças de interação entre ponta-amostra.

## Capítulo 6

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 6.1 Influência da agitação e temperatura da solução nos ensaios de voltametria cíclica

Com a voltametria cíclica, observou-se o comportamento da deposição de níquel a partir de um eletrólito Ni-Watts típico, isento de aditivos orgânicos.

Primeiro estudou-se a influência da agitação na cinética de deposição do níquel. Observando a figura 6.1, nota-se uma nítida diminuição na corrente catódica quando o eletrodo de trabalho é submetido a uma rotação de 500 rpm. Aumentando-se a rotação para 1500 rpm, percebe-se pequena diminuição no potencial em relação a 500 rpm.

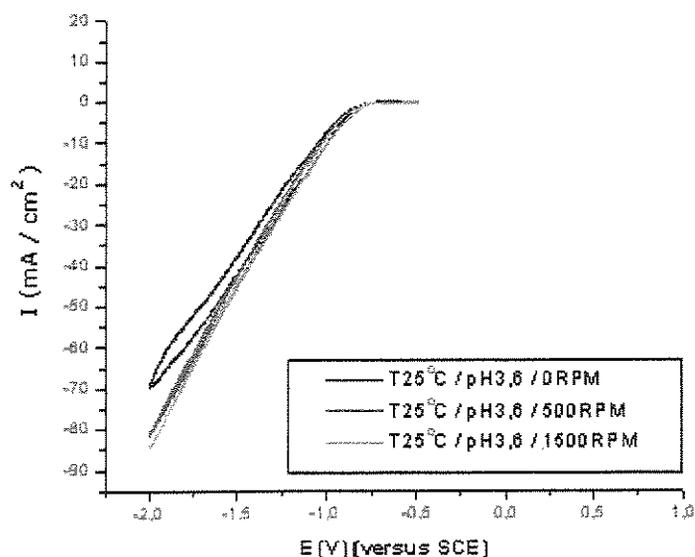


Figura 6.1 – Voltametria catódica, corrente média sobre potencial, em um banho Ni-Watts com variação da agitação.

Sem agitação, nota-se a presença de histerese do sistema no retorno do ciclo do experimento para o potencial inicial, efeito este que desaparece quando aplica-se rotação ao eletrodo. Ainda na figura 6.1 – com agitação de 500 rpm – além da diminuição na corrente para o potencial determinado, nota-se a ausência de histerese. A 1500 rpm não se tem grandes diferenças na cinética da deposição em relação à rotação de 500 rpm.

Um dos maiores fatores de influência na cinética da deposição do níquel é sem dúvida a temperatura da solução. Isso fica bem claro na figura 6.2, onde se nota um aumento substancial na eficiência de corrente catódica e no sobrepotencial catódico à medida que aumenta-se a temperatura (figura 6.2).

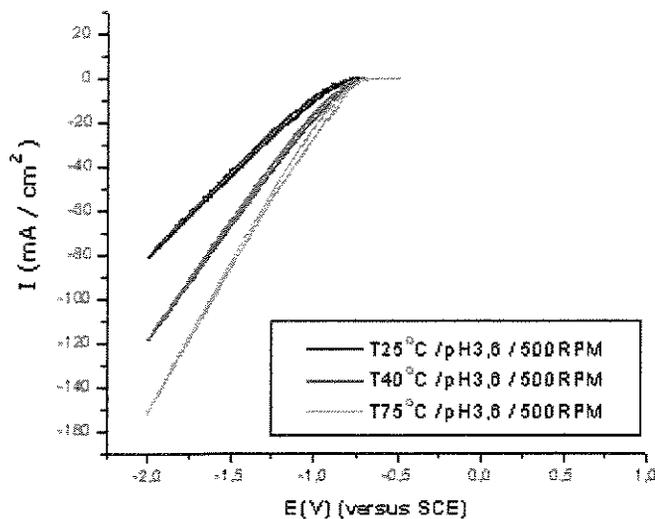


Figura 6.2 – Voltametria catódica, corrente média sobre potencial, em um banho Ni-Watts com variação da temperatura.

## 6.2 Espessura dos filmes eletrodepositados

Para esse estudo, foi encontrada uma média das espessuras obtidas em cada valor de tempo *on*, para determinada temperatura e pH. Conforme mostra a tabela 6.1, nota-se que o pH, a temperatura e a agitação exercem influência na espessura dos depósitos.

Tabela 6.1 – Espessura média (em  $\mu\text{m}$ ) dos filmes eletrodepositados em função da temperatura e do pH da solução.

	<i>T 25°C</i>	<i>T 40°C</i>	<i>T 75°C</i>	<i>T 75°C (sem agitação)</i>
<i>pH 2,0</i>	23,65	43,65	N.A.	N.A.
<i>pH 3,6</i>	20,80	42,85	52,10	32,87
<i>pH 4,8</i>	20,30	41,77	N.A.	N.A.

N.A. – não avaliada.

Percebe-se um acréscimo na espessura à medida que se aumenta o pH, porém esse aumento é inexpressivo se comparado ao que é obtido com o aumento da temperatura. Maiores valores de temperatura tendem a aumentar muito a espessura dos depósitos, fato esse também observado por Bai [2002] em seu trabalho.

De um modo geral, a variação do tempo *on* não influenciou significativamente na espessura. Uma ressalva se faz para o valor de tempo *on* de 1 ms. Conforme observações, em todos valores de pH, houve discreto aumento da espessura em relação aos outros padrões de tempo, fato esse também observado por Wan [1988,1].

Um fator que merece atenção é o efeito do transporte de massa. Observando a tabela 6.1, amostras obtidas sem agitação revelam uma espessura média muito menor em relação às produzidas sob mesmas condições, com agitação da solução.

### 6.3 Morfologia e composição química dos depósitos

O aspecto morfológico da superfície é análogo a filmes de níquel nanocristalino depositado sobre cobre, citados em outros trabalhos semelhantes [WEIL, 1962; EL-SHERIK, 1995; GOSH, 2000; JEONG, 2001]. Esse aspecto morfológico, como tudo indica, varia de substrato para substrato, e, aparentemente, não influencia significativamente na rugosidade dos filmes [ALFANTAZI, 1997].

Manchas negras foram observadas em praticamente todas as amostras obtidas a 25°C e 40°C, estando possivelmente relacionadas a altas densidades de corrente adotadas [GOLODNITSKY, 2002]. A 75°C não se observou a presença de manchas negras.

A aderência dos depósitos é muito forte. Não houve destacamento dos filmes do substrato nos padrões estudados.

O aspecto visual dos eletrodepósitos variou de marrom escuro e fosco – para temperatura de 75°C – a semibrilhante – para as temperaturas de 40°C e 25°C – em todos os parâmetros de tempo e pH. Observou-se que no pH 4,8 houve uma tendência de formação de pites nas bordas dos depósitos, havendo casos em que as bordas esfarelaram para alguns intervalos de  $t_{on}$ . Esse comportamento está provavelmente relacionado à formação de quelóides metálicos de íons OH<sup>-</sup> na dupla camada, devido ao alto valor de pH, influenciando como um todo o mecanismo de adsorção dos íons Ni<sup>++</sup> [PANOSSIAN, 1995; 1996,2; GOLODNITSKY, 2002], ocorrendo preferencialmente nas bordas pela distribuição irregular de corrente na superfície catódica [GOLODNITSKY, 2002]. Em valores mais baixos de pH da solução, não se observa a formação de pites causados por quelóides de hidróxidos nos eletrodepósitos, o que é consistente com os trabalhos de Alfantazi [1996].

Alguns pites também apareceram em amostras geradas no pH 2,0. O mecanismo neste caso está possivelmente ligado à evolução do hidrogênio, devido a valores de pH mais baixos [PANOSSIAN, 1996,2; EL-SHERIK, 1996]. Em ambos os casos, porém, houve um melhoramento do aspecto visual com o aumento da agitação e aumento da temperatura de 25°C para 40°C e 75°C, respectivamente. Na temperatura de 75°C e pH 3,6 não houve formação de pites em nenhum padrão de  $t_{on}$ , obtendo um filme fosco amarronzado de excelente aspecto visual.

A superfície dos eletrodepósitos foi observada através de microscopia eletrônica de varredura. Observa-se ao longo da superfície de alguns depósitos (figuras 6.3 a 6.6) extensas trincas, resultantes principalmente de intensa taxa de nucleação, aliada a altas concentrações de sais na solução [CHEN, 2003], o que acarreta elevadas tensões internas nesses depósitos. Este

comportamento já era esperado, sendo normalmente revertido com a adição balanceada de aditivos [PANOSLIAN, 1996,1].

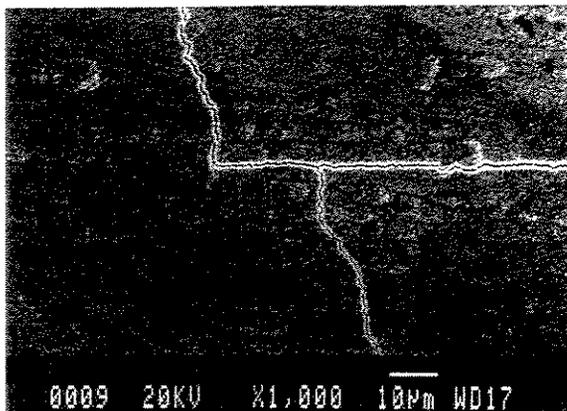


Figura 6.3 – Amostra  $t_{on} = 1$  ms / 25°C / pH 4,8.

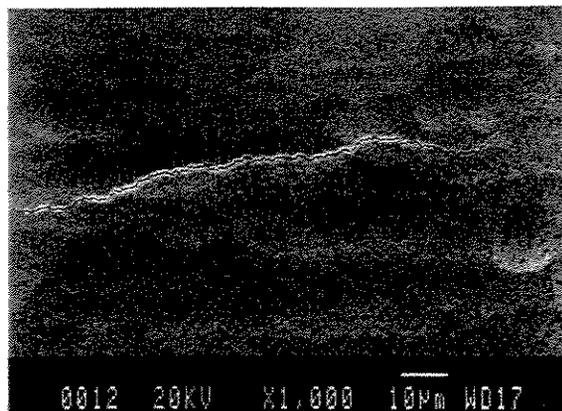


Figura 6.4 – Amostra  $t_{on} = 2,5$  ms / 25°C / pH 4,8.

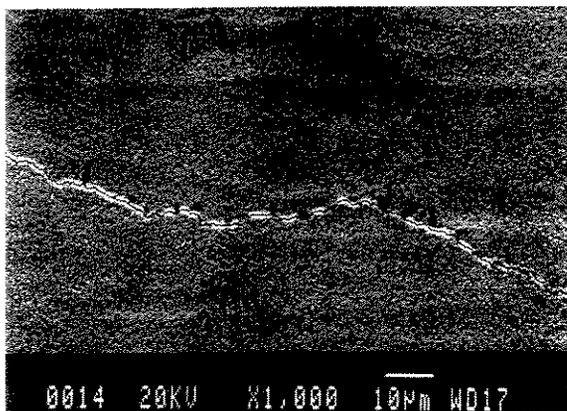


Figura 6.5 – Amostra  $t_{on} = 5$  ms / 25°C / pH 4,8..

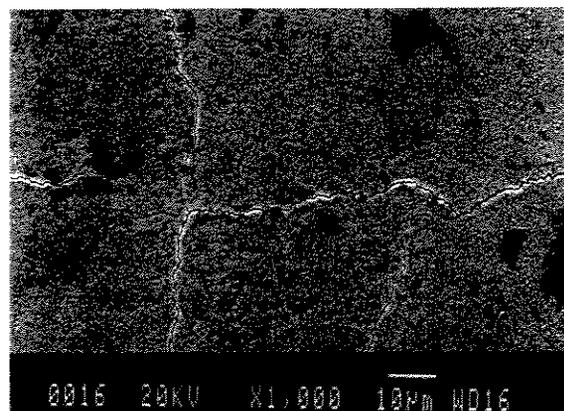


Figura 6.6 – Amostra  $t_{on} = 8$  ms / 25°C / pH 4,8.

Segundo observações, essas trincas de tensão ocorrem em todas as amostras obtidas à temperatura de 25°C, independente do pH.

À medida que se aumentou o pH para 4,8, aumentaram substancialmente as trincas nos depósitos. Todos depósitos obtidos com pH 4,8, tanto a 25°C como a 40°C,  $t_{on} = 8$  ms, apresentaram intenso trincamento. Essas observações são consistentes com os trabalhos de Golodnitsky [2002] que relata comportamento similar em depósitos de níquel-cobalto obtidos a partir de um banho de sulfamato de níquel.

Percebeu-se também que essas trincas estão ligadas à espessura dos filmes eletrodepositados. Filmes com espessura da ordem de poucos microns não apresentaram trincas de tensão evidentes.

Observa-se, nas figuras 6.3 a 6.6, que todos os depósitos apresentaram-se densos e uniformes. Pequenas colônias de grãos de aspecto rugoso são observadas no intervalo de 1 ms de tempo *on* (figura 6.3). Ao adotar-se valores de tempo *on* de 2,5 ms (figura 6.4), nota-se uma grande diminuição na protuberância das colônias, desaparecendo as fendas de contornos, tornando o aspecto da superfície visivelmente menos rugoso, com efeito benéfico na redução do tamanho de grão, conforme demonstrado pelas observações das difrações de raios X.

Em  $t_{on} = 5$  ms (figura 6.5), nota-se uma ligeira alteração na morfologia: as colônias antes evidentes praticamente desaparecem, sendo possível ainda observar um relevo caracteristicamente ondulado de topologia bem suave.

O aspecto ondulado da superfície desaparece totalmente no intervalo de tempo *on* de 8 ms (figura 6.6), caracterizando uma topologia extremamente plana, para o aumento utilizado.

O pH tem influência no aspecto superficial dos filmes, como pode ser visto nas figuras 6.7 a 6.9. Em pH 2,0, o relevo é bastante ondulado, diminuindo as ondulações quando aumentamos o pH para 3,6. Ao aumentarmos o pH um pouco mais, de 3,6 para 4,8, desaparecem as ondulações e os depósitos assumem um aspecto liso.

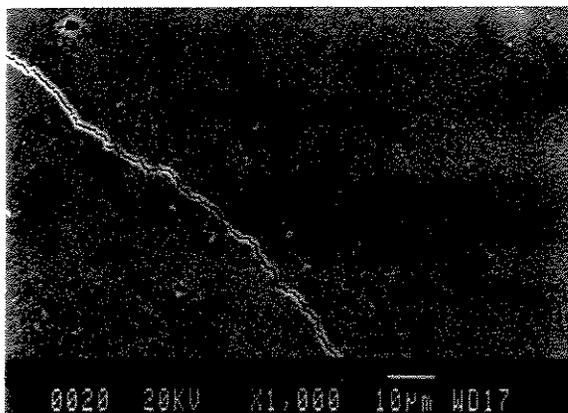


Figura 6.7 – Amostra pH 2,0 /  $t_{on} = 8$  ms / 25°C.

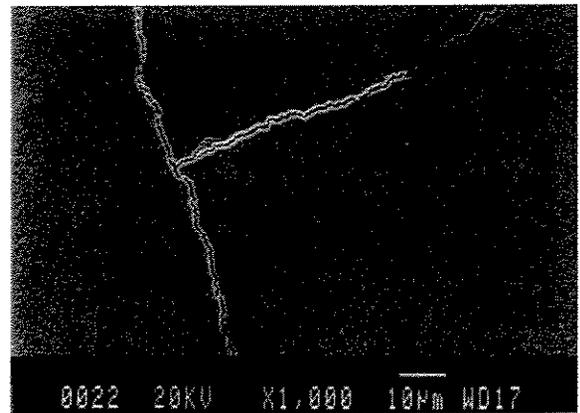


Figura 6.8 – Amostra pH 3,6 /  $t_{on} = 8$  ms / 25°C.

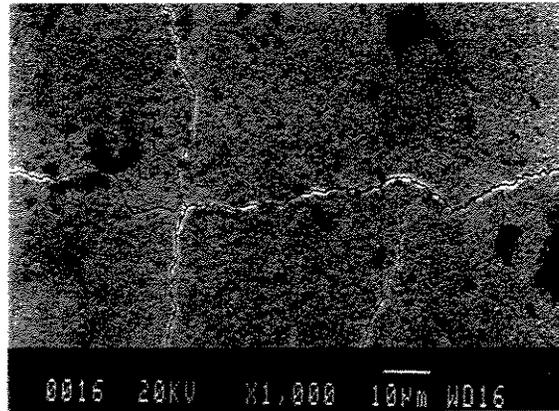


Figura 6.9 – Amostra pH 4,8 /  $t_{on} = 8$  ms / 25°C.

A temperatura é o fator que mais influencia a morfologia dos depósitos, conforme mostram as figuras 6.10 a 6.12. A 25°C as colônias são pequenas (desaparecendo seus contornos em alguns casos), e a superfície tem poucas ondulações (figura 6.10). Em 40°C, um aumento significativo das colônias fica evidente, aumentando a rugosidade e tamanho de grão dos depósitos (figura 6.11). Já a 75°C, observa-se novamente a diminuição no tamanho das colônias, porém com a formação de grãos piramidais pequenos, circundados por finíssimos grãos, em toda extensão da amostra (figura 6.12). Esse comportamento é semelhante ao observado por El-Sherik [1995] sob condições análogas, com uma ressalva: El-Sherik obteve microestruturas muito semelhantes, variando não a temperatura, que manteve constante a 65°C, mas a concentração de sacarina na solução.



Figura 6.10 – Amostra 25°C / pH 3,6 /  $t_{on} = 2,5$  ms.

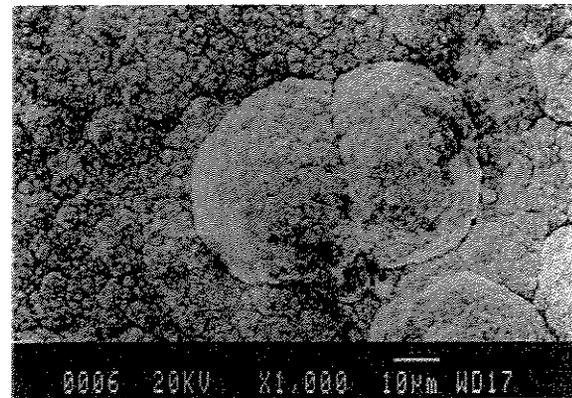


Figura 6.11 – Amostra 40°C / pH 3,6 /  $t_{on} = 2,5$  ms.

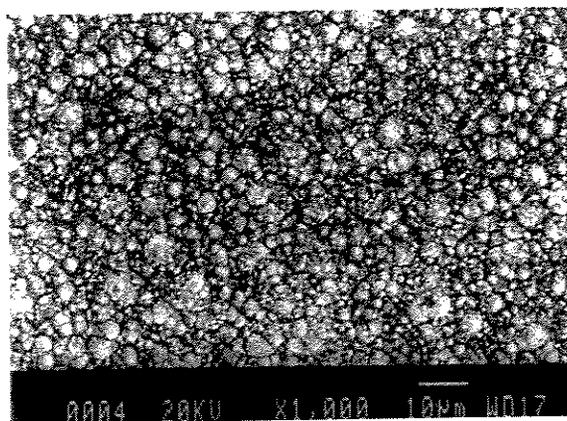


Figura 6.12 – Amostra 75°C / pH 3,6 /  $t_{on} = 2,5$  ms.

Na temperatura de 75°C e pH 3,6, observa-se o seguinte comportamento: para  $t_{on} = 1$  ms, as colônias são formadas na sua maior parte por nódulos aciculares densamente agrupados (figura 6.13). Quando aumentamos para  $t_{on} = 2,5$  ms, nota-se uma abrupta alteração morfológica dos nódulos de aciculares para grãos piramidais pequenos, circundados por minúsculos nódulos esféricos (figura 6.14). Essa característica aumenta até o tempo de  $t_{on} = 5$  ms (figura 6.15), com pequena modificação em  $t_{on} = 8$  ms, onde aparenta um discreto refinamento na estrutura (figura 6.16).

A agitação da solução tem influência no processo. Além da melhora no aspecto da superfície, com redução e até eliminação de pites causados por hidrogênio e quelóides metálicos, também influi na rugosidade e tamanho de grão dos depósitos. Isso pode ser observado comparando as figuras 6.16 e 6.17 obtidas sob as mesmas condições, com e sem agitação, respectivamente. Nota-se um aumento na quantidade e tamanho dos grãos colunares na amostra obtida sem agitação. O aumento no tamanho de grão é comprovado pelos ensaios de difração de raios X.

Com relação à composição química, foi obtido níquel de altíssima pureza na maioria das amostras, não variando além de traços, o teor de contaminantes em função do tempo  $on$ , temperatura ou pH .

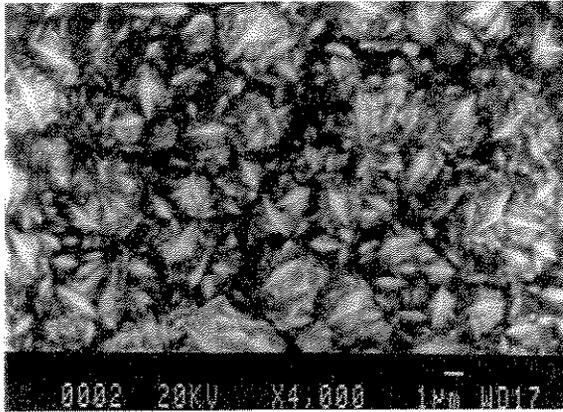


Figura 6.13 – Amostra  $t_{on} = 1$  ms / 75°C / pH 3,6.

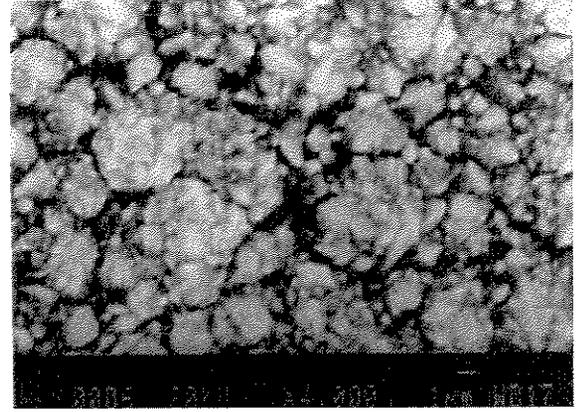


Figura 6.14 – Amostra  $t_{on} = 2,5$  ms / 75°C / pH 3,6.

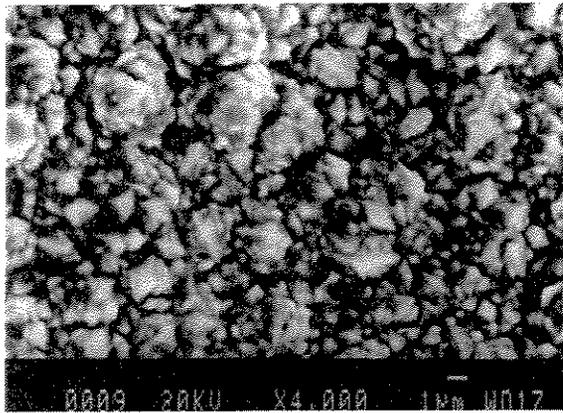


Figura 6.15 – Amostra  $t_{on} = 5$  ms / 75°C / pH 3,6.

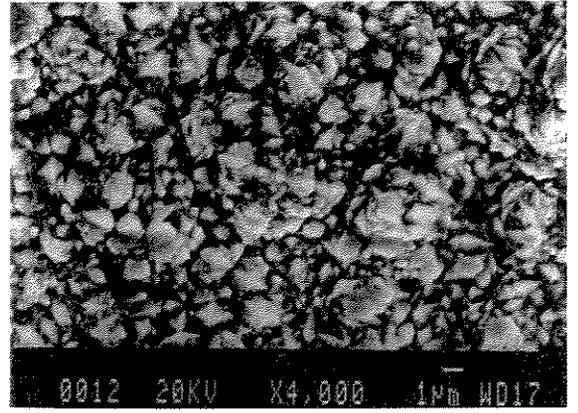


Figura 6.16 – Amostra  $t_{on} = 8$  ms / 75°C / pH 3,6.

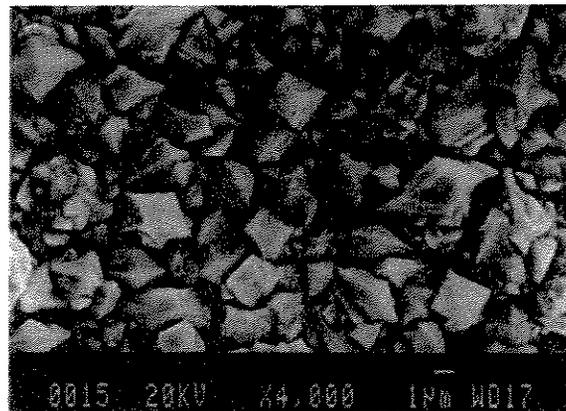


Figura 6.17 – Amostra  $t_{on} = 8$  ms / 75°C / pH 3,6 (sem agitação).

Foram preparadas algumas amostras adicionando-se sacarina sódica para confirmar a incorporação de impurezas nos depósitos. O que se observou foi um aumento na concentração de enxofre e cloro nos filmes gerados. Observou-se também a presença de algumas regiões, de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , com morfologia diferenciada, cheias de trincas (figura 6.18), com uma alta concentração de enxofre, principalmente. A tabela 6.2 mostra um resumo da composição química média das amostras obtidas por EDS, sendo:

Grupo 1 – Todas as amostras produzidas sem aditivos, nos parâmetros previamente descritos;

Grupo 2 – Amostras produzidas com adição de 10 g/l de sacarina;

Grupo 3 – Região dentro de trincas em amostras produzidas com 10 g/l de sacarina.

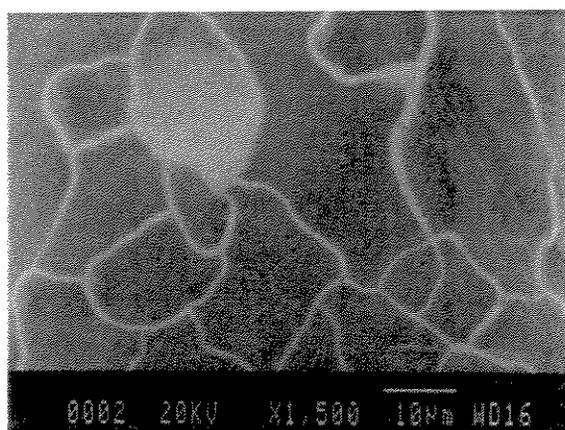


Figura 6.18 – Formação de trincas ricas em enxofre em amostra nanocristalina obtida com adição de 10 g/l de sacarina sódica, em um banho Ni-Watts sem agitação ( $t_{\text{on}} = 2,5 \text{ ms}$  /  $t_{\text{off}} = 45 \text{ ms}$  /  $i_p = 1900 \text{ mA/cm}^2$  /  $65^\circ\text{C}$ ).

Tabela 6.2 – Composição química dos eletrodepósitos de níquel.

<i>Grupo</i>	<i>% atômica de Ni</i>	<i>% atômica de S</i>	<i>% atômica de Cl</i>
<i>1</i>	98,20 – 99,9x * <sup>1</sup>	0	0
<i>2</i>	93,82	4,11	2,07
<i>3</i>	81,94	13,28	4,78

\*<sup>1</sup> Algumas amostras apresentaram traços de contaminantes metálicos, como cobalto, provenientes dos sais dos banhos que causaram variações na análise química.

## 6.4 Difração de raios X

A difração de raios X é uma ferramenta poderosa para determinação do tamanho de grão de materiais micro e nanométricos [CULLITY, 1978]. Grãos nanométricos de filmes compactos são de difícil visualização em microscopia eletrônica de varredura convencional, sendo mais indicado a microscopia eletrônica de transmissão, quando se optar pela observação desses materiais usando técnicas de microscopia.

Optou-se pela técnica de difração de raios X, ao invés de microscopia eletrônica de transmissão, pela possibilidade de se estimar o tamanho de grão médio em toda área da amostra, não se limitando a uma região pré-determinada de pequena dimensão, como ocorre na microscopia eletrônica de transmissão [EL-SHERIK, 1995].

Algumas amostras demonstraram alterações morfológicas e de espessura em relação às bordas e o centro dos depósitos. Isso se deve principalmente ao formato geométrico do cátodo, com cantos vivos, o que favorece uma maior concentração de corrente nesses locais [WEN, 1996], ocasionando uma taxa de deposição maior e, conseqüentemente, uma espessura maior nas bordas, em algumas amostras. A difração de raios X, ao contrário da microscopia de transmissão, permite incluir na análise de tamanho de grão essas bordas com morfologia alterada e que certamente estão com uma granulação diferenciada, influenciando os resultados.

Na figura 6.19 podemos observar que para as amostras obtidas a 75°C, aparece uma orientação (111), com pequena manifestação dos picos (200) e (220). Esse comportamento não foi influenciado pela agitação da solução, como mostra a mesma figura.

A variação do tempo *on* parece não influenciar a orientação cristalográfica dos depósitos. Na mesma figura 6.19, observa-se que prevaleceu a orientação (111) como a preferencial, para todos os tempos *on* estudados.

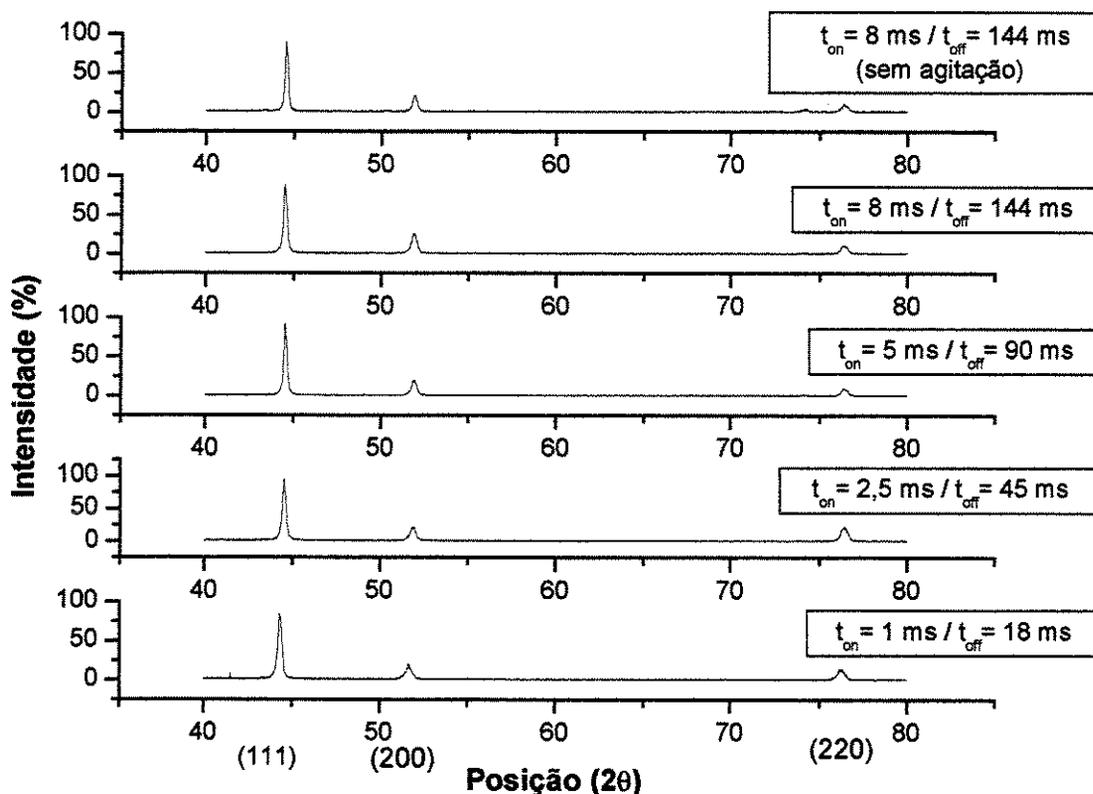


Figura 6.19 – Difratogramas mostrando a influência de  $t_{on}$  na formação de texturas dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino (75°C / pH 3,6 / com agitação).

A figura 6.20 mostra uma orientação preferencial (111) para todos os valores de pH, na temperatura de 25°C. Aparentemente, o pH também não influencia expressivamente a orientação dos depósitos.

Ainda na figura 6.20, nota-se que todos difratogramas apresentaram fracos pico de difração do cobre. Isto é devido ao fato que essas amostras foram obtidas a temperatura de 25°C, e, como citado anteriormente, apresentaram profundas trincas nos filmes. Essas trincas expuseram parcialmente o substrato, sendo possível observá-lo, pois os raios X podem penetrar seguramente filmes de espessura de até 6  $\mu\text{m}$  e identificar o substrato adjacente [CULLITY, 1978].

A maior alteração de orientação ocorre quando a temperatura atinge 40°C. Nessa temperatura, a orientação preferencial é uma forte textura (220), contrária a orientação (111) das

amostras obtidas a 25 e 75°C (figura 6.21). Essas observações condizem com as feitas por Rahman [2003].

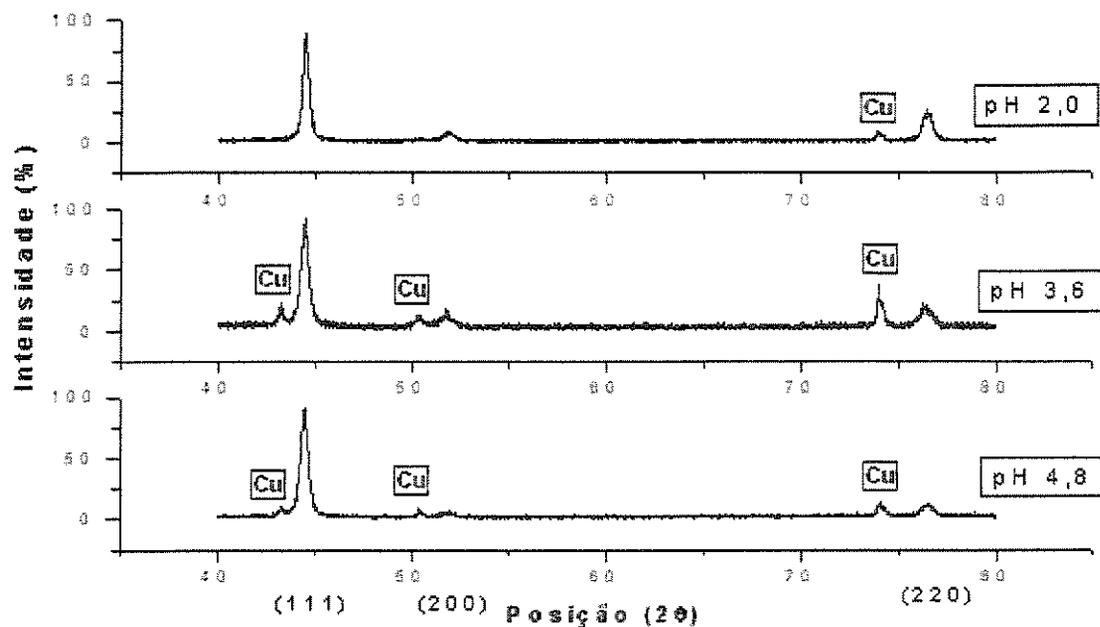


Figura 6.20 – Difratomogramas mostrando a influência do pH na formação de texturas dos eletrodeósitos de níquel nanocristalino (25°C /  $t_{on} = 8$  ms /  $t_{off} = 144$  ms / com agitação).

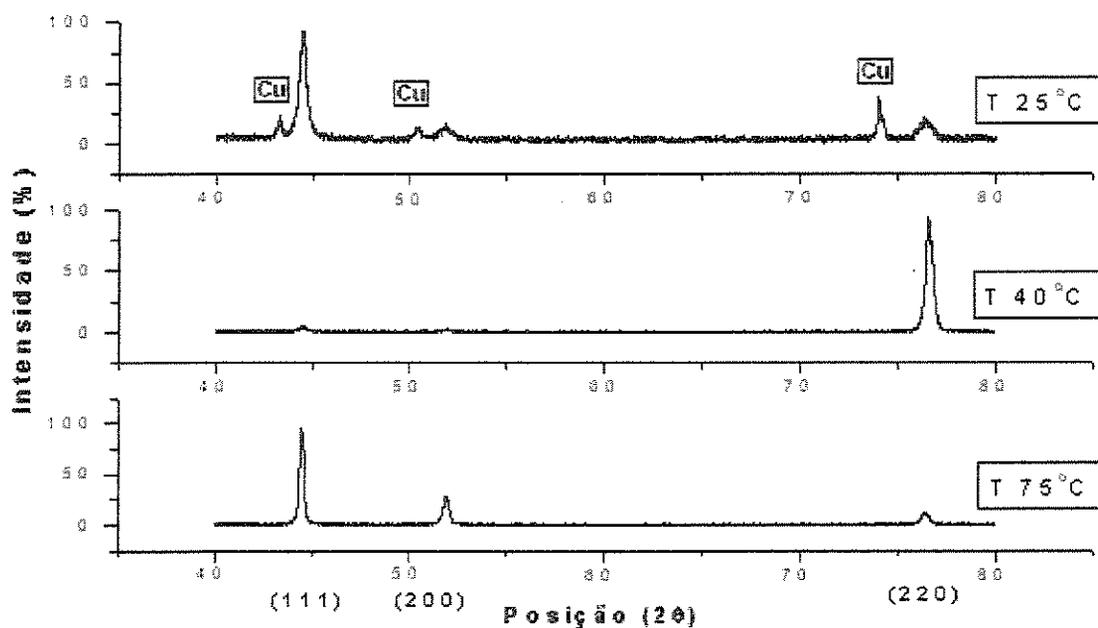


Figura 6.21 – Difratomogramas mostrando a influência da temperatura na formação de texturas dos eletrodeósitos de níquel nanocristalino (pH 3,6 /  $t_{on} = 8$  ms /  $t_{off} = 144$  ms / com agitação).

## 6.5 Tamanho de grão e microdureza

Nos ensaios de tamanho de grão, observa-se que o tempo *on* tem grande influência no tamanho dos cristais. Esse comportamento pode ser observado nas figuras 6.22 a 6.24. À medida que se aumenta o tempo *on*, de 1 ms a 5 ms, há uma redução significativa no tamanho de grão até atingir o valor de  $t_{on} = 5$  ms. A partir deste valor, há um novo crescimento de grão até o tempo de 8 ms. Esse comportamento foi observado em todas as amostras, independentemente do pH e da temperatura, com ressalva para as amostras obtidas em pH 3,6, a 75°C. Para essa condição específica, houve uma relação inversa: o tamanho de grão aumentou à medida que se aumentou o tempo *on* até 5 ms, reduzindo novamente no intervalo de 5 ms a 8 ms (figura 6.22). Essas medidas confirmam as observações feitas anteriormente por microscopia eletrônica de varredura (figuras 6.13 a 6.16).

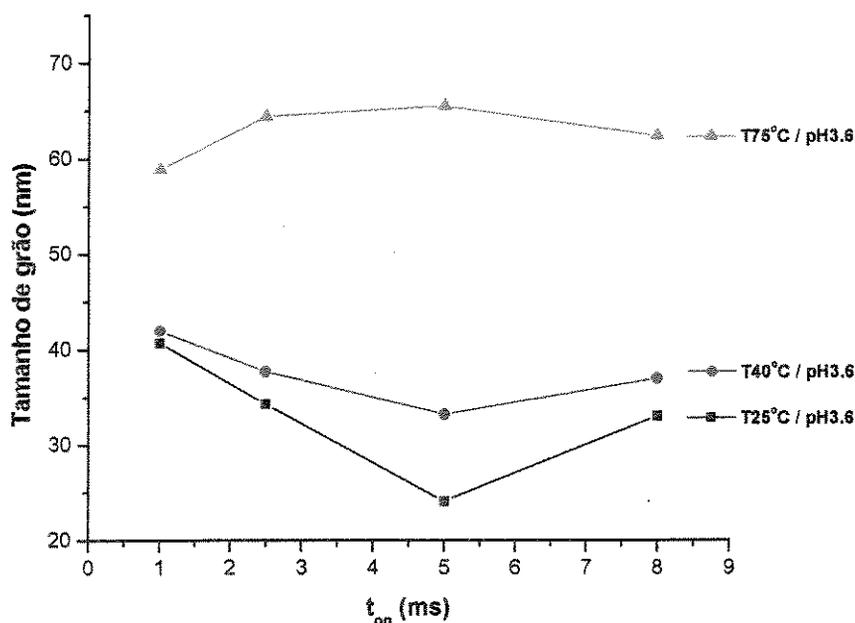


Figura 6.22 – Variação do tamanho de grão em função do tempo *on* e da temperatura da solução dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

Outro fator de grande influência no tamanho de grão é a temperatura, como mostra a figura 6.22. Podemos ver que à medida que se aumenta a temperatura, há um aumento significativo no tamanho de grão dos depósitos. A maior influência, porém, é observada quando se eleva a

temperatura para 75°C. Há um crescimento de grão em relação às outras temperaturas estudadas, isso sem falar na relação inversa com o tempo *on*, citada anteriormente.

Um fato que chama a atenção é a influência do pH (figura 6.23). À medida que se aumenta o pH, diminui-se o tamanho de grão. Comparativamente, existe uma redução um pouco maior do tamanho de grão, quando mudamos do pH 3,6 para 4,8, do que quando o pH é alterado de 2,0 para 3,6.

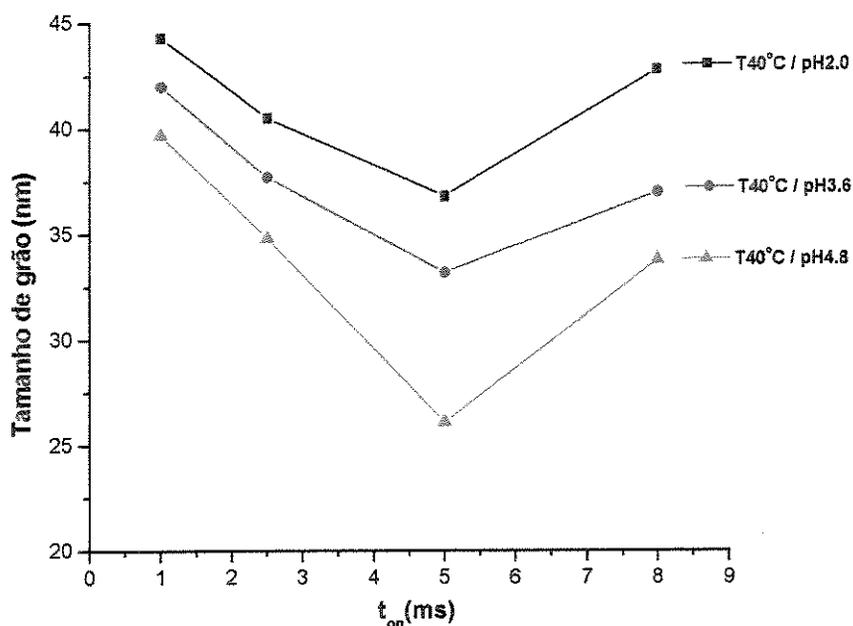


Figura 6.23 – Variação do tamanho de grão em função do tempo *on* e do pH da solução dos eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

Quando comparamos as temperaturas e os valores de pH de todas as amostras (figura 6.24), notamos essa influência: as amostras obtidas na temperatura de 40°C no pH 4,8 ainda possuem, em alguns intervalos de tempo, menor tamanho de grão que amostras obtidas a 25°C, no pH 3,6. Esse é um caso a parte, pois nas demais situações (pH 2,0 e 3,6), as amostras obtidas a 25°C sempre apresentaram menor tamanho de grão que as amostras obtidas a 40°C.

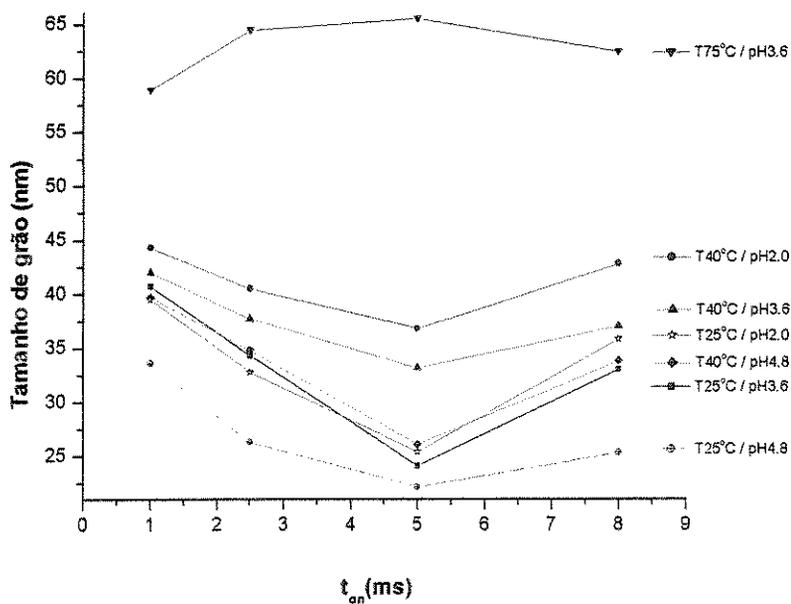


Figura 6.24 – Variação do tamanho de grão em função do tempo  $on$  para diversos valores de pH e temperaturas das soluções estudadas (soluções com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

Com relação a microdureza, os depósitos têm um comportamento normal à relação Hall-Petch: menor tamanho de grão, maior dureza, para todas as amostras obtidas. A figura 6.25 mostra a influência da temperatura na microdureza e a figura 6.26, a influência do pH.

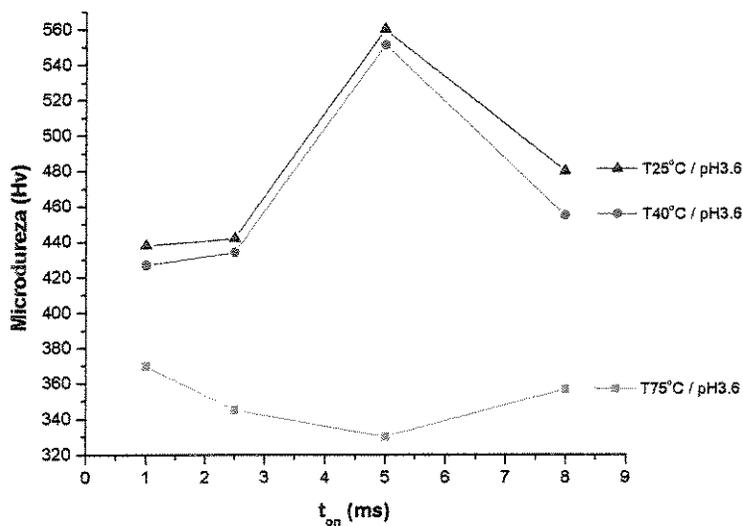


Figura 6.25 – Variação da microdureza em função do tempo  $on$  e da temperatura da solução em eletrodepósitos de níquel nanocristalino (solução com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

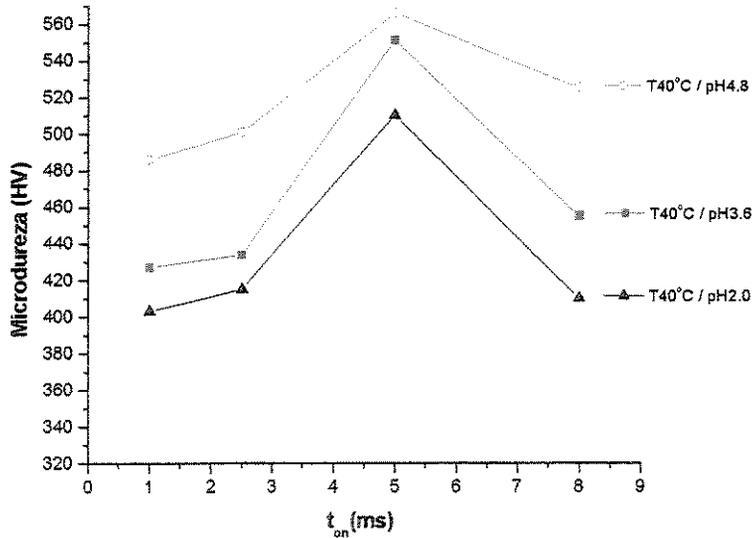


Figura 6.26 – Variação da microdureza em função do tempo  $on$  e do pH da solução em eletrodeposições de níquel nanocristalino (solução com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

Quando comparamos todas as temperaturas e todos valores de pH num gráfico (figura 6.27), observamos que as curvas de dureza das amostras obtidas a 25°C acompanham o mesmo comportamento das amostras obtidas a 40°C, de mesmo pH. Seguindo esse raciocínio, as curvas das amostras de pH 2,0 a 40°C seguem o padrão de suas predecessoras a 25°C. Com isso, notamos uma variação no comportamento geral das durezas entre os valores de pH, no intervalo de tempo  $on$  de 1 ms a 2,5 ms, alterado pelas amostras obtidas a 25°C e pH 2,0, apresentando valores maiores de dureza do que amostras 25°C e pH 3,6. Essa alteração reforça o que fora observado antes, quando se demonstrou que ocorria efeito similar com relação ao tamanho de grão (figura 6.24). Esse comportamento apareceu em várias amostras, não havendo uma explicação concreta para o fato. Pode estar relacionado a maior adsorção do hidrogênio na superfície catódica, interação essa que não estaria presente ou não seria suficientemente representativa em valores maiores de pH. De qualquer forma, maiores estudos devem ser feitos para elucidar o fato. A figura 6.27 demonstra a variação da microdureza para todos os padrões analisados.

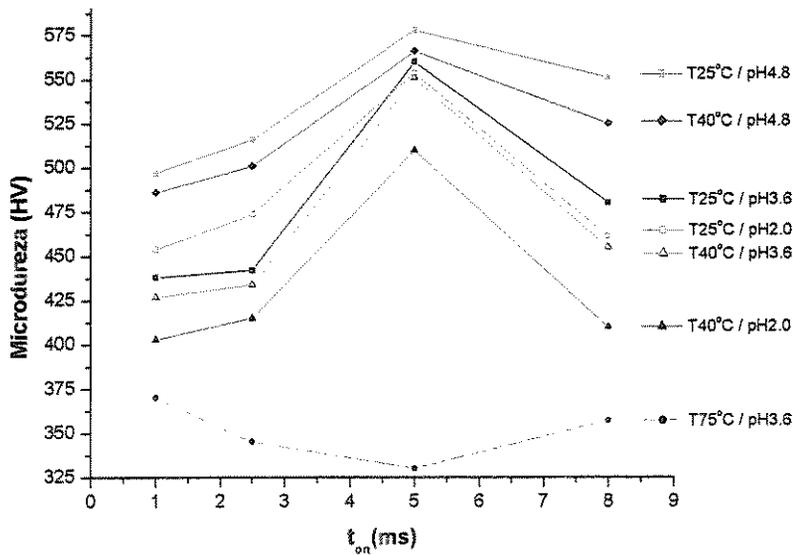


Figura 6.27 – Variação da microdureza em função do tempo *on* para diversos valores de pH e temperaturas das soluções estudadas (soluções com agitação /  $t_{off} = 18 \times t_{on}$ ).

Um resumo das médias dos tamanhos de grão e das microdurezas correspondentes, em função da temperatura e do pH, estão sumarizadas na tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Sumário das médias dos tamanhos de grão e microdurezas, nos respectivos intervalos de tempo *on*, temperatura e pH.

Temperatura – pH	Tamanho de grão – microdureza			
	$t_{on}=1 \text{ ms}^*$	$t_{on}=2,5 \text{ ms}^*$	$t_{on}=5 \text{ ms}^*$	$t_{on}=8 \text{ ms}^*$
<b>25°C – pH2,0</b>	39 nm – 454 HV	33 nm – 474 HV	25 nm – 554 HV	36 nm – 461 HV
<b>40°C – pH2,0</b>	44 nm – 403 HV	40 nm – 415 HV	37 nm – 510 HV	42 nm – 410 HV
<b>25°C – pH3,6</b>	40 nm – 438 HV	34 nm – 442 HV	24 nm – 560 HV	33 nm – 480 HV
<b>40°C – pH3,6</b>	42 nm – 427 HV	38 nm – 434 HV	33 nm – 551 HV	37 nm – 455 HV
<b>75°C – pH3,6</b>	59 nm – 370 HV	64 nm – 345 HV	66 nm – 330 HV	62 nm – 357 HV
<b>25°C – pH4,8</b>	36 nm – 497 HV	25 nm – 516 HV	21 nm – 578 HV	26 nm – 551 HV
<b>40°C – pH4,8</b>	39 nm – 486 HV	35 nm – 501 HV	26 nm – 566 HV	33 nm – 525 HV

\* tempo *off* = 18 x o tempo *on* correspondente.

## 6.6 Resultados obtidos por microscopia AFM

A microscopia de força atômica (AFM) permite, entre outras coisas, estudar a rugosidade de filmes nanocristalinos. Bubendorff e colaboradores [1997] estudaram o efeito da rugosidade superficial nas propriedades elétricas e magnéticas do níquel nanocristalino, chegando a conclusão que as amostras que possuíam as melhores propriedades eram as que tinham a menor rugosidade superficial.

Os filmes apresentaram-se bastante rugosos, em virtude da grande espessura dos mesmos e da qualidade inicial do substrato. Nanda [1998] descobriu que a rugosidade da superfície aumenta à medida que se aumenta a espessura dos filmes, independentemente do método utilizado na preparação da amostra. Bubendorff e colaboradores [1997] demonstraram que o níquel depositado sobre ouro representa fielmente a topografia do filme de ouro, seguindo o traçado do substrato. Com isso concluíram que quanto melhor a qualidade do substrato, menor a rugosidade.

Como o objetivo era simular uma condição de aplicação, os valores de rugosidade obtidos não podem ser encarados como conclusivos, justamente pela forma adotada para preparação do substrato (lixamento), que, como observado, tem grande influência no relevo e granulação dos filmes. No entanto, as leituras obtidas podem fornecer algumas informações importantes sobre o comportamento dos eletrodépósitos, para as condições estudadas. Além do que, os efeitos da rugosidade da superfície na interação das pontas do AFM não são totalmente claros, sendo os resultados apresentados na literatura muitas vezes contraditórios [YALAMANCHILI, 1998; SEDIN, 2001]. Klapetek [2003] demonstra a influência do raio e do formato das pontas de AFM na obtenção do perfil de uma superfície (figura 6.28). Se essa superfície for irregular, o seu perfil efetivo pode ficar muito diferente da leitura obtida.



Figura 6.28 – Influência do formato da ponta de AFM no perfil real de uma superfície [KLAPETEK, 2003].

Nesse estudo, foram utilizadas as seguintes amostras (obtidas com agitação da solução):

- A40 :  $t_{on} = 1 \text{ ms} / T 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ ;
- A41 :  $t_{on} = 2,5 \text{ ms} / T 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ ;
- A42 :  $t_{on} = 5 \text{ ms} / T 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ ;
- A43 :  $t_{on} = 8 \text{ ms} / T 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 4,8$ ;
- A17 :  $t_{on} = 1 \text{ ms} / T 25^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ ;
- A22 :  $t_{on} = 2,5 \text{ ms} / T 40^{\circ}\text{C} / \text{pH } 3,6$ .

Inicialmente foram analisadas amostras obtidas a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $\text{pH } 4,8$ . Nas figuras 6.29a e 6.29b, nota-se uma elevada rugosidade superficial com  $t_{on} = 1 \text{ ms}$ , particularmente pelo aspecto grosseiro da superfície das colônias. Um refinamento da estrutura ocorre para intervalo de  $t_{on} = 2,5 \text{ ms}$ , onde aparece uma microestrutura de relevo suave, menos facetada que a anterior (figuras 6.30a e 6.30b). Em  $t_{on} = 5 \text{ ms}$  (figuras 6.31a e 6.31b), há um aumento na rugosidade, atingindo os valores mais baixos no intervalo de  $t_{on} = 8 \text{ ms}$  (figuras 6.32a e 6.32b).

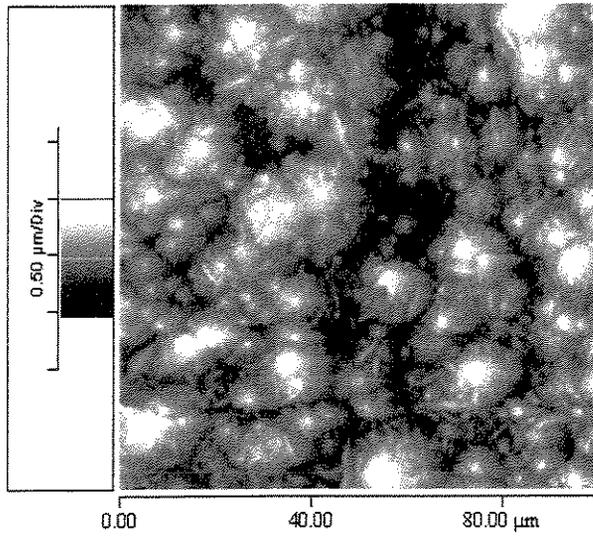


Figura 6.29a – Imagem AFM da topologia da amostra A40 (100x100μm).

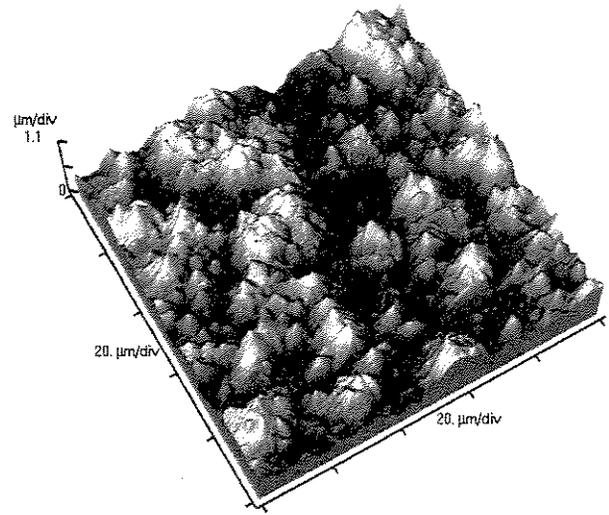


Figura 6.29b – Representação tridimensional da superfície da amostra A40 (100x100μm).

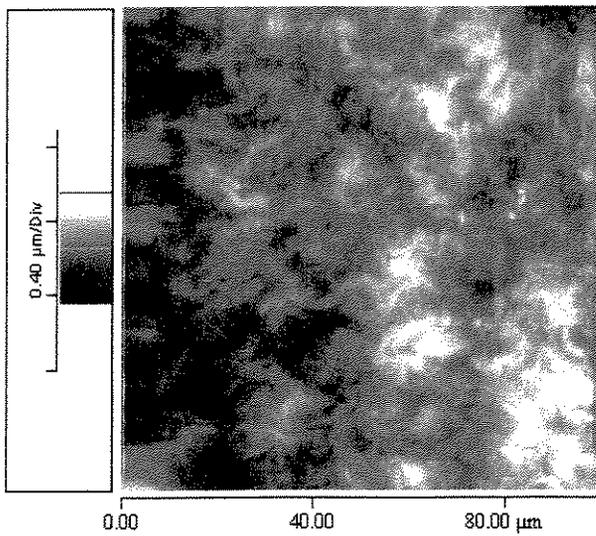


Figura 6.30a – Imagem AFM da topologia da amostra A41 (100x100μm).

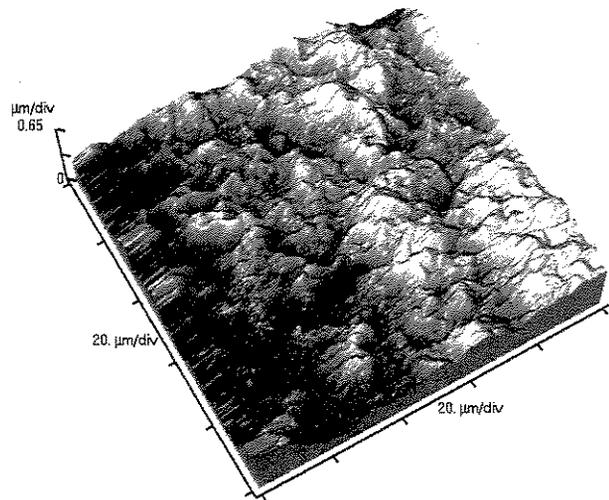


Figura – 6.30b Representação tridimensional da superfície da amostra A41(100x100μm).

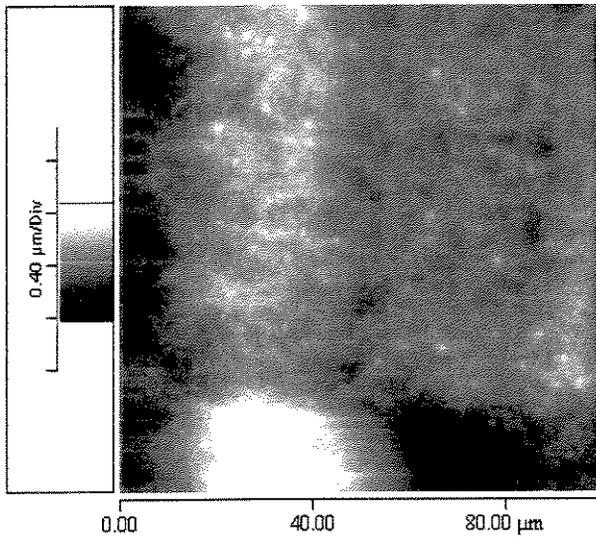


Figura 6.31a – Imagem AFM da topologia da amostra A42 (100x100μm).

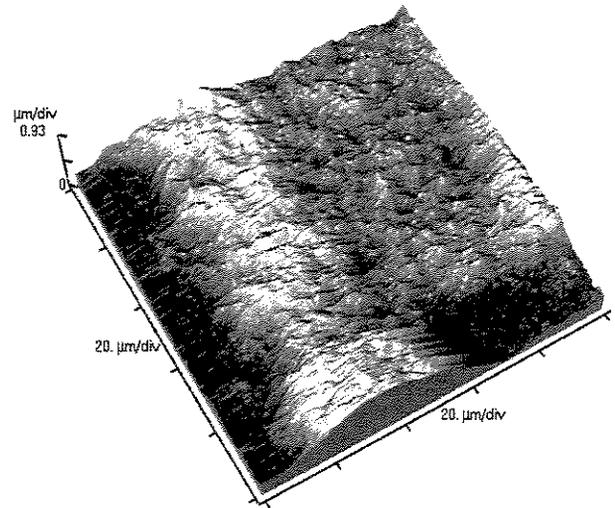


Figura 6.31b – Representação tridimensional da superfície da amostra A42 (100x100μm).

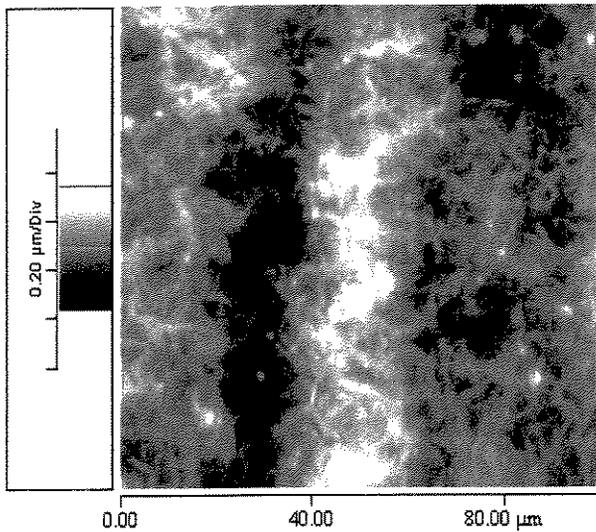


Figura 6.32a – Imagem AFM da topologia da amostra A43 (100x100μm).

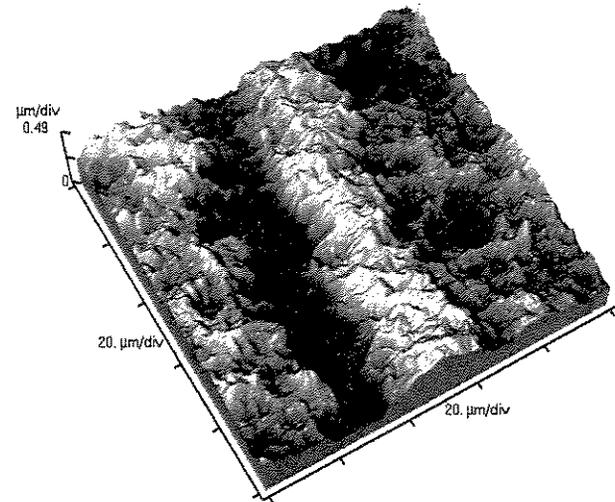


Figura 6.32b – Representação tridimensional da superfície da amostra A43 (100x100μm).

Conforme observado anteriormente nas fotos de microscopia eletrônica de varredura, nas amostras com maiores tempos  $on$ , ocorre o desaparecimento parcial ou total do comportamento nodular e o aparecimento de relevo com linhas de textura (figuras 6.31b e 6.32b).

A tabela 6.4 mostra um resumo dos valores de rugosidade obtidos. Podemos notar uma diminuição tanto na rugosidade média como na rugosidade RMS à medida que se aumenta o tempo *on*, exceto para o tempo *on* de 5 ms, que apresentou valores altos de rugosidade, principalmente pela diferença grande entre picos e vales.

Tabela 6.4 – Resumo de parâmetros de rugosidade obtidos por AFM.

<b>Amostra</b>	<b>Pico (nm)</b>	<b>Vale (nm)</b>	<b>Pico-Vale (nm)</b>	<b>Rugosidade RMS (nm)</b>	<b>Rugosidade Média (nm)</b>
<b>A40</b>	1132,0	-993,1	2125,0	325,0	260,2
<b>A41</b>	610,0	-686,0	1296,0	187,5	149,7
<b>A42</b>	993,9	-861,4	1855,5	274,1	207,3
<b>A43</b>	478,6	-507,3	985,8	157,0	127,5
<b>A17</b>	537,5	-325,3	862,8	78,8	62,4
<b>A17*</b>	51,5	-61,6	113,3	17,2	13,7
<b>A22*</b>	75,3	-79,1	154,4	32,0	26,7

\* – Imagem de 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ .

O efeito das orientações preferenciais também é observado. A figura 6.33 mostra uma região de grande ampliação da amostra A17, constituída de uma textura mista (111) e (220) com prevalectimento da primeira, conforme observações previas de difração de raios X. Nota-se o aspecto randômico da superfície. Quando consideramos uma amostra (amostra A22) obtida no mesmo pH, a temperatura de 40°C e tempo *on* de 2,5 ms (figura 6.34), observamos uma forte textura fibrosa, com orientação (220), paralela ao substrato, com maior tamanho de grão e rugosidade que a amostra da figura anterior (figura 6.33).

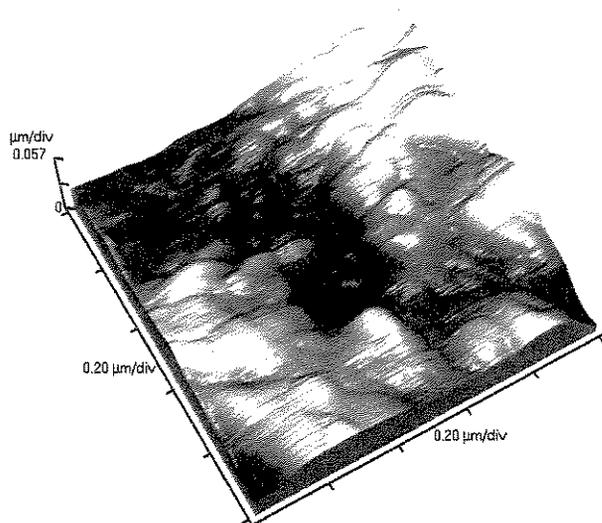


Figura 6.33 – Representação tridimensional da superfície da amostra A17 (1x1 $\mu\text{m}$ ).

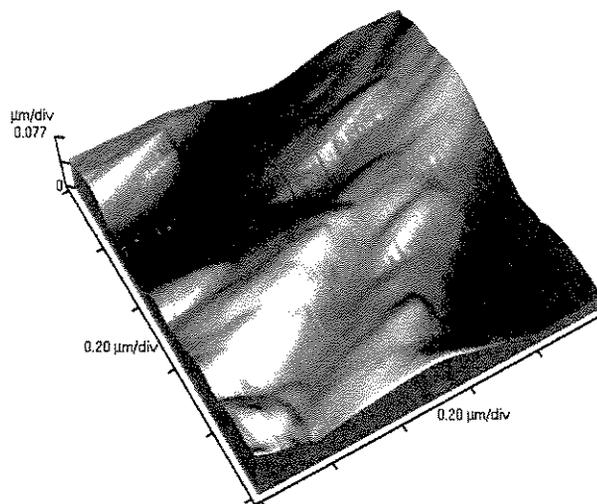


Figura 6.34 – Representação tridimensional da superfície da amostra A22 (1x1 $\mu\text{m}$ ).

## Capítulo 7

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A melhor condição de deposição, em relação ao menor tamanho de grão e maior dureza, foi obtida com  $t_{on} = 5\text{ms}$ , pH 4,8 e temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  com agitação. Nesses parâmetros, foi possível atingir um tamanho de grão de aproximadamente 21 nm e uma dureza respectiva de 580 HV.

A temperatura de  $75^{\circ}\text{C}$  aumenta consideravelmente a espessura e a qualidade dos depósitos. Nessa temperatura, não aparecem trincas e os filmes gerados apresentam ótima uniformidade, com excelente aspecto visual. Houve uma queda na dureza, devido ao acréscimo do tamanho de grão, com claro crescimento piramidal em amostras obtidas sem agitação.

Maiores valores de pH tendem a diminuir a espessura dos filmes eletrodepositados e aumentar as trincas de tensão a baixas temperaturas.

Os depósitos, parcialmente orientados a  $25^{\circ}\text{C}$  e  $75^{\circ}\text{C}$ , apresentam forte textura fibrosa (220) a  $40^{\circ}\text{C}$ .

A agitação da solução melhora a aparência dos filmes, diminuindo o tamanho de grão. Aumenta a eficiência dos banhos, gerando depósitos com maior espessura que amostras preparadas sem agitação. Ao preparar amostras sem agitação, o tamanho de grão e a rugosidade aumentam consideravelmente, com enorme queda na dureza.

Alta pureza, de até 99,9x % foi conseguida nos depósitos, independente do pH. Depósitos que foram preparados com adição de sacarina apresentaram altas concentrações de enxofre e cloro, acumulados em certas regiões, provocando extenso trincamento.

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste de amostras obtidas com diferentes granulações e texturas;
- Trabalhar com diferentes substratos e estudar sua influência na granulação e textura;
- Estudar a possibilidade de diminuição na relação  $t_{off} / t_{on}$ , o que permitiria trabalhar com ciclos de trabalhos maiores, acelerando o processo;
- Realizar estudos com adição de partículas para aumento de propriedades mecânicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNEW, S.R. et. al. Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Materials Science and Engineering A*, v.285, pp.391-396, 2000.

ALBUQUERQUE, A.; ARDISSON, J. D. e MACEDO, A. A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.192, (2), pp.277-280, 1999.

ALFANTAZI, A. M. e ERB, U. Microhardness and thermal stability of pulse-plated ZnNi alloy coatings. *Materials Science and Engineering A*, v.212, (1), pp.123-129, 1996.

ALFANTAZI, A.M.; BREHAUT, G. e ERB, U. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys. *Surface and Coating Technology*, v.89, pp.239-244, 1997.

ALMEIDA, P. et. al. Microstructure and growth modes of stoichiometric NiAl and Ni<sub>3</sub>Al thin films deposited by r.f.-magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v.368, (1), pp.26-34, 2000.

AMBLARD, J. et. al. Nickel electrocrystallization from nucleation to textures. *Electrochimica Acta*, v.28, (7), pp.909-915, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test methods for microhardness of materials: E-384M*. Philadelphia, 1989.

———. *Standard test methods for adhesion of metallic coatings*: B-571-91M. Philadelphia, 1991.

———. *Standard practice for preparation of metallographic specimens*: E3-95M. Philadelphia, 1995.

AOKI, C.S. *Eletrodeposição de NiP e NiP + partículas por corrente pulsada*. 2002. 108p. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

ASM INTERNATIONAL. *ASM METALS HANDBOOK*. Metals Park, v.2, pp.437, 1993.

AUS, M. J. et. al. Electrical resistivity of bulk nanocrystalline nickel. *Journal of Applied Physics*, v.75, pp.3632-3634, 1994.

AYMARD, L.; DUMONT, B e VIAU, G. Production of Co-Ni alloys by mechanical-alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.242, (1/2), pp.108-113, 1996.

BAI, A.; HU, C. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, v.47, (21), pp.3447-3456, 2002.

———. Iron-cobalt and iron-cobalt-nickel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse-reverse electroplating. *Electrochemistry Communications*, v.5, (1), pp.78-82, 2003.

BAKONYI, I. et. al. Preparation and characterization of d.c.-plated nanocrystalline nickel electrodeposits. *Surface and Coating Technology*, v.78, pp.124-136, 1996.

BANERJEE, B. C.; GOSWAMI, A. Effects of chloride on the orientation of nickel deposits. *Journal of Electrochemical Society*, v.106, (7), pp.?, 1959.

BIRNINGER, R. Nanocrystalline Materials. *Materials Science and Engineering A*, v.117, pp.33, 1989.

BOHN, R.; HAUBOLD, T.; BIRNINGER, R. e GLEITER, H. Nanocrystalline intermetallic compounds: an approach to ductility?. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.25, pp.811, 1991.

BOSE, P.; BID, S.; PRADHAN, S. K.; PAL, M. e CHAKRAVORTY, D. X-ray characterization of nanocrystalline Ni<sub>3</sub>Fe. *Journal of Alloys and Compounds*, v.343, (1), pp.192-198, 2002.

BOUSLYKHANE, K.; VILLAIN, J. P. e MOINE, P. Tribological properties of nickel-base nanocrystalline coatings sputter-deposited on austenitic stainless steel. *Tribology International*, v.29, (2), pp.169-173, 1996.

BOZZINI, B. Mass-transport effects on texture formation of nickel electrodeposits. *Materials Chemistry and Physics*, v.66, (2/3), pp.278-285, 2000.

BRUS, L.E. Theoretical metastability of semiconductor crystallites in high pressure phases with applications to beta tin structures of silicon. *Journal of American Chemical Society*, v.118, pp.4834-4838, 1996.

BUBENDORFF, J. L. et. al. Correlation between topographic and magnetic properties of electrochemically prepared nickel films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v.165, pp.199-201, 1997.

CAUCHETIER, E. et. al. Atovaquone-loaded nanocapsules: influence of the nature of the polymer on their in vitro characteristics, *International Journal of Pharmaceutics*, v.250, (1), pp.273-281, 2003.

CEREZO, A. et. al. Three-dimensional atomic scale analysis of nanostructured materials. *Micron*, v.32, pp.731-739, 2001.

CHA, S. I.; HONG, S. H. e KIM, B. K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Materials Science and Engineering A*, no prelo, aguardando correção, 20 de Janeiro de 2003.

CHAKRAVORTY, D. et. al. Nanocrystalline nickel-zinc ferrite prepared by the glass-ceramic route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.164, (1/2), pp.256-260, 1996.

CHATTERJEE, A. et. al. Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.127, (1/2), pp.214-218, 1993.

CHEN, C.J. e WAN, C.C. A study of current efficiency decrease accompanying short pulse time for pulse plating. *Journal of Electrochemical Society*, v.136, (10), pp.?, 1989.

CHEN, F.; WANG, Z. e LIN, C. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials Letters*, v.57, (4), pp.858-861, 2002.

CHEN, Z. et. al. Effect of plating parameters on the intrinsic stress in electroless nickel plating. *Surface and Coatings Technology*, v.167, (2/3), pp.170-176, 2003.

CHEUNG, C. et. al. Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloys. *Nanostructured Materials*, v.5, (5), pp.513-523, 1995.

CHICINA, I. et. al. Synthesis and magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, no prelo, aguardando correção, 23 de Janeiro de 2003.

CHIN, D. T.; BALAMURUGAN, D. An experimental study of metal distribution in pulse plating. *Electrochimica Acta*, v.17, (11), pp.1927-1934, 1992.

CONDE, O. et. al. HRTEM and GIXRD studies of CdS nanocrystals embedded in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films produced by magnetron RF-sputtering. *Journal of Crystal Growth*, v.247, (3/4), pp.371-380, 2003.

COUTINHO, C. B. *Materiais metálicos para Engenharia*. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Ottoni, Escola de Engenharia – UFMG, 1992, 82p.

CREMER, R.; REICHERT, K.; NEUSCHÜTZ, D.; ERKENS, G. e LEYENDECKER, T. Sputter deposition of crystalline alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*, v.163, pp.157-163, 2003.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publications Reading, 1978.

CZERWINSKI, I. F. et. al. The evolution of texture and grain size during annealing of nanocrystalline Ni-45% Fe electrodeposits. *Scripta Materialia*, v.37, (12), pp.1967-1972, 1997.

———; SZPUNAR, J. A. Controlling the thermal stability of texture in single-phase electrodeposits. *Nanostructured Materials*, v.11, (5), pp.669-676, 1999.

DALLA TORRE, F.; VAN SWYGENHOVEN, H. e VICTORIA, M. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*, v.50, (15), pp.3957-3970, 2002.

DENISE, F.; LEIDHEISER, H. JR. An x-ray study of the effect of organic compounds on the crystal growth of nickel during electrodeposition. *Journal of Electrochemical Society*, v.100, (11), pp.?, 1953.

DEVARAJ, G.; GURUVIAH, S.; SESHADRI, S.K. Pulse Plating. *Materials Chemistry and Physics*, v.25, pp.439-461, 1990.

———; GURUVIAH, S. Pulsed Electrodeposition of Nickel. *Plating and Surface Finishing*, v.83, pp.62-66, 1996.

DONG, Z. L. et. al. TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings. *Biomaterials*, v.24, (1), pp.97-105, 2003.

DOYLE, D. M. et. al. The influence of intercrystalline defects on hydrogen activity and transport in nickel. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.43, pp.3027, 1995.

EBRAHIMI F. et. al. Mechanical Properties of Nanocrystalline Nickel Produced By Electrodeposition. *NanoStructured Materials*, v.11, (3), pp.343–350, 1999.

———; LISCANO, A. J. Microstructure/mechanical properties relationship in electrodeposited Ni/Cu nanolaminates. *Materials Science and Engineering A*, v.301, (1), pp.23-34, 2001.

———; AHMED, Z. The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Materials Characterization*, no prelo, aguardando correção, 28 October 2002.

EL-SHERIK, A.M.; ERB, U. *Production of nanocrystalline metals*. US n. 5.352.266, 1994.

———; ERB, U. Synthesis of Bulk Nanocrystalline Nickel by Pulsed Electrodeposition. *Journal of Materials Science*, v.30, pp.5743-5749, 1995.

———; ERB, U. e PAGE, J. Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. *Surface and Coating Technology*, v. 88, pp.70-78, 1996.

ERB, U. Electrodeposited nanocrystals: synthesis, structure, properties and future applications. *Canadian Metallurgy Quarterly*, v. 34, (3), pp.275-280, 1995.

———. et. al. *In processing and properties of nanocrystalline materials*. ed. SURYANARAYANA, C.; SINGH J. e FROES, F.H. Warrendale, PA, TMS, 1996.

———. et. al. Electrodeposited vs. consolidated nanocrystals: differences and similarities. *Nanostructured Materials*, v.9, pp.261-270, 1997.

FREIRE, C.M.A. *Eletrodeposição de liga Zn-Ni*. 1997. 107 p. Tese (livre docência). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

———; BALLESTER, M. Eletrodeposição por corrente pulsada. *Tratamento de superfícies*, v. set./out, pp.30-36, 1998.

FRIEDLANDER, S.K.; JANG, H.D. e RYU, K.H. Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates. *Applied Physics Letters*, v.72 (2), pp.173-175, 1998.

GATTI, A. M. e RIVASI, F. Biocompatibility of micro- and nanoparticles. Part I: in liver and kidney. *Biomaterials*, v.23, (11), pp.2381-2387, 2002.

GLEITER, H. et. al. Deformation of Polycrystals: *Mechanism and Microstructures*. Riso National Laboratory, Denmark, pp.15, 1981.

———. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, v.33, pp.223-315, 1989.

———. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, v.48, pp.1-29, 2000.

GNANASEKAR, K. I. et. al Nanocrystalline  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, v.148, (3/4), pp.299-309, 2002.

GOLODNITSKY, D.; ROSENBERG, Y. e ULUS, A. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte. *Electrochimica Acta*, v.47, (17), pp.2707-2714, 2002.

GOODMAN, S. L.; SIMS, P. A. e ALBRECHT, R. M. Three-dimensional extracellular matrix textured biomaterials. *Biomaterials*, v.17, (21), pp.2087-2095, 1996.

GOSH, S.K. et. al. Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis. *Surface and Coating Technology*, v.126, pp.48-63, 2000.

GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*, v.47, pp.2901-2912, 2002.

HAASZ, T. R. et. al. Intercrystalline density of nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.32, (3), pp.423-426, 1995.

HAHN, H. et. al. Plastic deformation of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, v.9, pp.603-606, 1997.

HALL, E. O. The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proceedings of the Physical Society*, v.64, (B), pp.747-753, 1951.

HAN, S. et. al. Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v.349, (1/2), pp.290-296, 2003.

———. Nickel sulfide synthesized by ball milling as an attractive cathode material for rechargeable lithium battery. *Journal of Alloys and Compounds*, v.351, (1/2), pp.273-278, 2003.

HASHIMOTO, K. et. al. Advanced materials for global carbon dioxide recycling. *Materials Science and Engineering A*, v.304/306, pp.88-96, 2001.

HEMKER, K.J. e LAST, H. Microsample tensile testing of LIGA nickel for MEMS applications. *Materials Science and Engineering A*, v.319/321, pp.882–886, 2001.

HIRAMATSU, M. et. al. Formation of diamond and nanocrystalline diamond films by microwave plasma CVD. *Thin Solid Films*, v.407, (1/2), pp.18-25, 2002.

HSU, G. F. Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium. *Plating and Surface Finishing*, v.71, (4), pp.52-55, 1984.

HUANG, J. R. et. al. Hydrothermal synthesis of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> nano-powder for microwave ceramics. *Materials Science and Engineering B*, no prelo, aguardando correção, 30 de Janeiro de 2003.

HYUGA, H. et. al. Fabrication process and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>/Ni nanocompósitos. *Nanostructured Materials*, v.9, (1/8), pp.547-550, 1997.

IRISSOU, E. et. al. Plasma-sprayed nanocrystalline Ti–Ru–Fe–O coatings for the electrocatalysis of hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, v.345, (1/2), pp.228-237, 2002.

JAYARAM, V. et. al. Dense nanometric ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from spray-pyrolysed powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.133, (1/2), pp.25-31, 1998.

JENA, P. K.; BROCCHI, E. A. e MOTTA, M. S. In-situ formation of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures. *Materials Science and Engineering A*, v.313, (1/2), pp.180-186, 2001.

JEONG, D.H. et. al. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited Nanocrystalline nickel coatings. *Scripta Materialia*, v.44, pp.493-499, 2001.

JORDAN, E. H. et. al. Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties. *Materials Science and Engineering A*, v.301, (1), pp.80-89, 2001.

KARCH, J.; BIRNINGER, R.; GLEITER, H. Ceramics ductile at low-temperature. *Nature*, v.330, pp.556-558, 1987.

KARTHIKEYAN, J. et. al. Nanomaterials powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors. *Nanostructured Materials*, v.8, (1), pp.61-74, 1997.

KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. *Progress in Polymer Science*, v.25, (8), pp.1171-1210, 2000.

KAYA, C. et. al. Fabrication and characterisation of Ni-coated carbon fibre-reinforced alumina ceramic matrix composites using electrophoretic deposition. *Acta Materialia*, v.49, (7), pp.1189-1197, 2001.

———; BUTLER, E. G. Plastic forming and microstructural development of  $\alpha$ -alumina ceramics from highly compacted green bodies using extrusion. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, (12), pp.1917-1926, 2002.

KE, M. et. al. Observation and Measurement of Grain Rotation and Plastic Strain in Nanostructured Metal Thin Films. *NanoStructured Materials*, v.5, pp.689-698, 1995.

KEAR, B. H.; et. al. Thermal Sprayed Nanostructured WC/Co Hardcoatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, v.9, (3), pp.399-406, 2000.

———. et. al. Plasma-Sprayed Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  Powders and Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, v.9, (4), pp.483-487, 2000.

———. et. al. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. *Scripta Materialia*, v.44, (8/9), pp.2065-2068, 2001.

KENNEDY, T. et. al. Silicon Nitride-Silicon Carbide Nanocomposites Prepared by Water Processing of Commercially Available Powders. *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, (15/16), pp.1917-1923, 1997.

KIELING, V. C. Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*, v.96, (2/3), pp.135-139, 1997.

KIM, Y. D. et. al. Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, v.291, (1/2), pp.17-21, 2000.

KLAPETEK, P. e OHLÍDAL, I. Theoretical analysis of the atomic force microscopy characterization of columnar thin films. *Ultramicroscopy*, v.94, pp19-29, 2003.

KOLIA, C.; SPYRELLIS, N. Textural modification in nickel electrodeposition under pulse reversed current. *Surface and coating technology*, v.57, pp.71-75, 1993.

KONDO, K.; YOKOYAMA, M.; SHINOHARA, S. Morphology evolution of zinc-nickel binary alloys electrodeposited with pulse current. *Journal of Electrochemical Society*, v.142,(7), pp.2256-2260, 1995.

KONSTANTINIDIS, D.A. e AIFANTIS, E.C. On the “anomalous” hardness of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, v.10, (7), pp.1111-1118, 1998.

KOSTIN, N. A. et al. Mechanism of Brightening of Nickel Coatings in Pulsed Electrolysis. *Elektrokhimiya*, v.18/2, pp.210-214, 1982.

KOZLOV, V. M. e PERALDO, B. L. Texture formation of electrodeposited fcc metals. *Materials Chemistry and Physics*, v.77, (1), pp.289-293, 2003.

KRSTIC, V.; ERB, U.; PALUMBO, G. Effect of porosity on Young’s modulus of nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.29, pp.1501, 1993.

KUMAR, K.S. et. al. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Acta Materialia*, v.51 pp.387–405, 2003.

LASALMONIE, A.; STRUDEL, J.L. Influence of grain size on the mechanical behavior of some high strength materials. *Journal of Materials Science*, v.21, pp.1837-1852,1986.

LAU, M. L. et. al. Synthesis and characterization of nanocrystalline Co-Cr coatings by plasma spraying. *Nanostructured Materials*, v.10, (5), pp.723-730, 1998.

LI, B. et. al. Preparation and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> powder. *Materials Chemistry and Physics*, v.78, (1), pp.184-188, 2003.

LI, H. e EBRAHIMI, F. Synthesis and characterization of electrodeposited nanocrystalline nickel - iron alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.347, pp.93-101, 2003.

LIAO, F. et. al. High-rate chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon carbide films by radio frequency thermal plasma. *Materials Letters*, v.4099, 2002, no prelo.

LIU, D.; YANG, Q. e TROCZYNSKI, T. Sol–gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, v.23, (3), pp.691-698, 2002.

LOAR, G. W. Nickel plating. *Pfonline*. Disponível em: [www.pfonline.com/articles/pfb0015.html](http://www.pfonline.com/articles/pfb0015.html). Acessado em 15 de fevereiro de 2003.

LIU, W. e NAKA, M. In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, no prelo, aguardando correção, 27 de fevereiro de 2003.

LU, K. Nanocrystalline metals crystallized form amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties. *Materials Science and Engineering*, v.16, pp.161-221, 1996.

MAZUMDER, J. et. al. Nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> powders and NbAl<sub>3</sub>/Al multilayers by laser ablation deposition. *Nanostructured Materials*, v.9, (1/8), pp.75-78, 1997.

MCFADDEN, S. X. et. al. Observations of low-temperature superplasticity in electrodeposited ultrafine grained nickel. *Materials Letters*, v.45, (6), pp.345-349, 2000.

MILLIGAN, W.W. et. al. In Situ Studies of Deformation and Fracture in Nanophase Materials. *NanoStructured Materials*, v.2, pp.267-276, 1993.

MIRSHAMS, R. A. et. al. R-Curve characterization of the fracture toughness of nanocrystalline nickel thin sheets. *Materials Science and Engineering A*, v.315, (1/2), pp.21-27, 2001.

MISHRA, R. S.; VALIEV, R. Z.; MUKHERJEE, A. K. The observation of tensile superplasticity in nanocrystalline materials. *NanoStructured Materials*, v.9, pp.473-476, 1997.

MISHRA, R. S. et. al. Tensile superplasticity in a nanocrystalline nickel aluminide. *Materials Science and Engineering A*, v.252, (2), pp.174-178, 1998.

MURAKAMI, R.K.; VILLAS-BOAS, V. Nanocrystalline Magnetic Materials Obtained by Flash Annealing. *Materials Research*, v.2, (2), pp.67-73,1999.

NAGPAL, P.; BAKER, I. The Effect of Grain Size on the Room Temperature Ductility of NiAl. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.24, pp.2381-2384, 1990.

NAKAHARA, S. e OKINAKA, Y. Microstructure and ductility of electroless copper deposits. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.31, (5), pp.713– 24, 1983.

NANDA, K.K.; SARANGI, S.N. e SAHU, S.N. Measurement of surface roughness by atomic force microscopy and Rutherford backscattering spectrometry of CdS nanocrystalline films. *Applied Surface Science*, v.133, pp.293-297, 1998.

NATTER, H.; SCHMELZER, M. e HEMPELMANN, R. Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability. *Journal of Materials Research*, v.13, (5), pp. 1186-1197, 1998.

ODA, S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices. *Materials Science and Engineering B*, no prelo, aguardando correção, 8 de fevereiro de 2003.

OLSON, R. Applications of pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v.68, pp.38-39, 1981.

PALUMBO, G.; THORPE, S.J.; AUST, K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.24, pp.1347, 1990.

———. et. al. Intercrystalline hydrogen transport in nanocrystalline nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.25, pp.679-684, 1991.

———. et. al. In-situ nuclear steam generator repair using electrodeposited nanocrystalline nickel. *NanoStructured Materials*, v.9, pp.737-746, 1997.

PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts: Parte III – Função dos principais constituintes. *Tratamento de Superfície*, v.74, pp.32-38, 1995.

———. Banho de níquel tipo Watts: Parte II – Ação dos aditivos e condições de operação. *Tratamento de Superfície*, v.75, pp.22-30, 1996.

———. Banho de níquel tipo Watts: Parte III – Propriedades dos banhos e dos eletrodepósitos de níquel. *Tratamento de Superfície*, v.76, pp.28-36, 1996.

———. Banho de níquel tipo Watts: Parte VI – Ânodos de níquel. *Tratamento de Superfície*, v.79, pp.25-31, 1996.

———. Banho de níquel tipo Watts: Parte IX – Controle do processo. *Tratamento de Superfície*, v.82, pp.22-27, 1997.

PEARSON, T.; DENNIS, J.K. Facts and fiction about pulse plating. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v.69, (3), pp.75-79, 1991.

PERGER, G.; ROBINSON, P.M. Pulse plating-retrospects and prospects. *Metal Finishing*, v.77, pp.17-19, 1979.

PETCH, N. J. et al. The Cleavage Strength of Polycrystals. *Journal of The Iron and Steel Institute*, v.174, pp.25-28, 1953.

POPOV, K.I. et. al. The effect of pulsating electrolysis on the porosity of metal deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.06, pp.155-157, 1976.

———. et. al. Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition – VII: The comparison of current density distributions in pulsating current electrodeposition of metals. *Surface Technology*, v.19, pp.181-185, 1983.

PUIPPE, J.C.; IBL, N. The Morphology of pulse-plated deposits. *Plating and Surface Finishing*, v.67, pp.68-72, 1980.

———; LEAMAN, F. Theory and Practice of Pulse Plating. Orlando: AESF Publication, 1986, 247 pp.

QIN, X. Y. et. al. Synthesis and microstructural characterization of nanostructured  $\gamma$ -Ni-Fe powder. *Nanostructured Materials*, v.11, (3), pp.383-397, 1999.

QI-XIA, Y. The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold. *Plating and Surface Finishing*, v.76, pp.52-53, 1989.

RAHMAN, I. Z. et. al. Fabrication and characterization of nickel nanowires deposited on metal substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, no prelo, aguardando correção, 13 de março de 2003.

RAMANAN, V.R. *Nanocrystalline soft magnetic alloys for applications in electrical and electronic devices*. ed. Siegel et al. In R&D Status and Trends, 1998.

RAMESH BAPU, G. N. K. et. al. *Industrial Metal Finishing*. Central Electrochemical Research Institute. Karaikudi India, 1985.

RAMING, T. P. et. al. Densification of zirconia-hematite nanopowders. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, (7), pp.1053-1060, 2003.

REED-HILL, R. E. *Princípios da metalurgia física*. 2.ed. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

ROBERTSON, A. ; ERB, U. ; PALUMBO, G. Practical Applications for Electrodeposited Nanocrystalline Materials. *NanoStructured Materials*, v.12, pp.1035-1040, 1999.

ROOP KUMAR, R. e WANG, M. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system. *Materials Letters*, v.55, (3), pp.133-137, 2002.

ROTH, C.C. e LEIDHEISER, H. J. The interaction of organic compounds with the surface during the electrodeposition of nickel. *Journal of Electrochemical Society*, v.100, (12), pp.553-565, 1953.

SAFRANEK, H. W. Structure and property relationships for bulk electrodeposits. *Journal of Vacuum Science Technology*, v.11, (4), pp.765-770, 1974.

SALISHEKEV, G.A. et. al. Submicrocrystalline and nanocrystalline structure formation in materials and search for outstanding superplastic properties. *Materials Science Forum*, v.170/172, pp.121, 1994.

SANDERS, P.G. et. al. Creep of Nanocrystalline Cu, Pd and Al-Zr in Nanostructured Materials, *NanoStructured Materials*, v.9, pp.433-440, 1997.

SCHUH, C. A.; NIEH, T. G. e YAMASAKI, T. Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*, v.46, (10), pp.735-740, 2002.

SEDIN, D. L. e ROWEN, K. L. Influence of tip size on AFM roughness measurement. *Applied Surface Science*, v.182, pp.40-48, 2001.

SHAW, L. et. al. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions. *Surface and Coatings Technology*, v.130, (1), pp.1-8, 2000.

SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. e LIN, G. M. Grain growth in nanocrystalline SnO<sub>2</sub> prepared by sol-gel route. *Nanostructured Materials*, v.11, (7), pp.887-893, 1999.

SONG, H.W.; GUO, S.R.; HU, Z.Q. A Coherent Polycrystal Model For The Inverse Hall-Petch Relation in Nanocrystalline Materials. *NanoStructured Materials*, v.11,(2), pp.203-210,1999.

SWYGENHOVEN, V. H. e CARO, A. Molecular dynamics computer simulation of nanophase Ni: structure and mechanical properties. *Nanostructured Materials*, v.9, pp.669-672, 1997.

TAI-PING, S.; WAN, C.C.; SHY, Y.M. Plating with pulsed and periodic-reverse current. *Metal Finishing*, v.77, pp.33-38, 1979.

TANG, P. T.; LEISNER, P.; MOLLER, P. Improvements of Nickel Deposit Characteristics by Pulse Plating, Technical University of Denmark - CAG Centre of Advanced Electroplating. [www.dynatronix.com/nickimpr.html](http://www.dynatronix.com/nickimpr.html), 1998.

TOMACHUK, C.R. Codepósitos de Zn-Co – Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada. Universidade Estadual de Campinas, 1998, 129 p. Tese (doutorado).

TRUDEAU, M. L. Engineering nanocrystalline materials from amorphous precursors. *Materials Science and Engineering A*, v.204, (1/2), pp.233-239, 1995.

TURNER, D.R. The effect of temperature on the cathode potential during nickel plating. *Journal of Electrochemical Society*, v.100, (1), pp.15-21, 1953.

URBAN, F. K. et. al Optical properties of nanophase films measured by variable-angle spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, v.408, (1/2), pp.211-217, 2002.

VICARO, K. O. *Estudo de propriedades elétricas no sistema tensionado InAs/InP*. 2002. 94 p. Tese (mestrado). Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.

VINCENT, B. et. al. Gold deposition obtained by pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v.77, pp.71-75, 1990.

WAN, H. H.; CHEH, H.Y. The current distribution on a rotating disk electrode in galvanostatic pulse electrolysis. *Journal of Electrochemical Society*, v.135, (3), pp.643-650, 1988.

———. The current distribution on a rotating disk electrode in galvanostatic pulse electrolysis. *Journal of Electrochemical Society*, v.135, (3), pp.658-660, 1988.

WANG, H. Z.; GAO, L. e GUO, J. K. Fabrication and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})\text{-SiC}$  nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society*. v.19, (12), pp.2125-2131, 1999.

WANG, L. e LI, F. S. Mössbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.223, (3), pp.233-237, 2001.

WANG, N. et. al. Effect of grain size on the mechanical properties of nanocrystalline materials. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.43, pp.519, 1995.

———. Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique. *Materials Science and Engineering A*, v.237, (2), pp.150-158, 1997.

WANG, S.; DU, Y. Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis technique. *Journal of Crystal Growth*, v.236, (4), pp.627-634, 2002.

WEIL, R.; COOK, H. C. Electron-microscopic observations of the structure of electroplated nickel. *Journal of electrochemical society*, v.109, (4), pp.295-301, 1962.

WEN, T.; HU, C. e LIN, C. Textural and electrochemical properties of Watts nickel-deposited titanium electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, v.44, (3), pp.233-238, 1996.

YALAMANCHILI, M. R. et. al. Use of atomic force microscopy in particle science and technology research. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.133, pp.77-88, 1998.

YAMAMOTO, T. e MAZUMDER, J. Synthesis of nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> by laser ablation technique. *Nanostructured Materials*, v.7, (3), pp.305-312, 1996.

YAMASAKI, T. High-strength nanocrystalline Ni-W alloys produced by electrodeposition. *Materials Physics Mechanical*, v.1, pp.127-132, 2000.

ZENG, X. et. al. Preparation of nanocrystalline PbTiO<sub>3</sub> by accelerated sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, v.77, (1), pp.209-214, 2003.

ZHAN, G. et. al. Alumina-based nanocomposites consolidated by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, v.47, (11), pp.737-741, 2002.

ZIMMERMAN, A. F. et. al. Pulse electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite. *Materials Letters*, v.52, pp.85–90, 2002.

———. et. al. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, v.328, (1-2), pp.137-146, 2002.



