

PAULO BERNARDO DE CAMARGO GAIOTTO

ENSAIOS NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA MAGNÉTICA SUPERMALLOY

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, PIPE. Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.Ney Mattoso

CURITIBA
2007

Dedico este trabalho a minha família
Pais Francisco e Thereza (*in memoriam*)
Meus irmãos João, Francisca,
Newton e Marcelo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr Ney Mattoso pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação durante este trabalho.

Aos colegas do laboratório Lansen pelo apoio científico e a grande amizade: Hugo, Juliana, Beatriz, Alex, Vilmar, Adriano, Edison, Itamar e Guimarães.

Ao Laboratório de Superfícies e Interfaces pelas análises de XPS efetuadas pelo técnico Msc. João Jorge Klein.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas imagens de MEV e análises de EDS.

Aos professores: Dr. Wido Schreiner e Dr. Dante Homero Mosca do Depto de Física da Universidade Federal do Paraná, Dr. Irineu Mazzaro do laboratório de Óptica de Raios-X, LORXI do Depto de Física da Universidade Federal do Paraná.

A CAPES pelo financiamento da bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
CAPÍTULO 1	7
INTRODUÇÃO	7
CAPÍTULO 2	12
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	12
2.1 FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS.....	12
2.1.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA	12
2.1.2 PROCESSO DE LIMPEZA PARA O SUBSTRATO DE CHAPA DE COBRE.....	14
2.1.3 SUBSTRATOS Cu/Cr/SiO ₂	15
2.1.4 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE TRABALHO	16
2.1.5 CONFECÇÃO DAS SOLUÇÕES	16
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	19
2.2.1 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: VOLTAMETRIA	19
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: CRONOAMPEROMETRIA	21
2.2.3 NUCLEAÇÃO	22
2.2.4 DIFRAÇÃO DE RX.....	24
2.2.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA MEV.....	26
2.2.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA - EDS	27
2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS - XPS.....	28
2.2.8 MAGNETOMETRIA.....	29
CAPÍTULO 3	32
RESULTADOS	32
3.1 ANÁLISE ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÕES METANÓLICAS.....	32
3.1.1 ANÁLISE DE DRX - SOLUÇÕES METANÓLICAS	33
3.3 ANÁLISE ELETROQUÍMICA	36
3.2.1 NUCLEAÇÃO	38
3.3 ANÁLISES DE DRX E MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO	39
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	41
3.5 ANÁLISES DOS ESPECTROS EDS.....	43
3.5 ANÁLISE DE XPS.....	46
3.6 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	48
CAPÍTULO 4	50
DISCUSSÕES.....	50
CAPÍTULO 5	62
CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO 6	64
TRABALHOS FUTUROS	64
APÊNDICE 1	65
BIBLIOGRAFIA	66

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo os estudos de eletrodeposição de ligas ternárias, Ni-Fe-Mo, no intuito de obter a liga de Supermalloy, que é consistida de 79 wt.% de níquel 16 wt.% de ferro 4,5 wt.% de molibdênio e 0,5 wt.% de manganês. Os depósitos foram feitos por meio potencioestático em banhos eletrolíticos a base de metanol ou água bidestilada, com as proporções das ligas medidas em volume. Foram também utilizados aditivos como a Sacarina Sódica e Citrato de Sódio. As amostras foram produzidas em pH=3 e pH=4 com e sem o sulfato de manganês em solução aquosa e eletrodepositadas em chapa de cobre comercial e em substratos de vidro com metalização de cromo/cobre por meio de evaporação por feixe de elétrons.

A partir dos dados de voltametria foram obtidos os potenciais de deposição para a liga de supermalloy, esses resultados foram a base para a eletrodeposição potencioestática, sendo analisadas as curvas de cronoamperometria onde o processo de nucleação instantânea foi identificado.

As análises morfológicas feitas com MEV e composicionais com EDS e XPS revelam a forte influência do pH e da presença do sulfato de manganês em solução, nos depósitos. Esta influência foi refletida fortemente na microestrutura medida por difração de raios-X. Os resultados obtidos de magnetometria, efetuadas no AGFM, mostraram que a liga obtida é ferromagnética de baixo valor de campo coercivo, alcança a saturação quando submetida a campos magnéticos baixos e possui baixa remanência. Embora os valores ainda sejam altos quando comparados aos valores das amostras massivas. Por outro lado estas amostras foram analisadas como depositadas sem um posterior tratamento térmico, ao contrário das amostras massivas.

Tendo como objetivo a obtenção de filmes com alta permeabilidade magnética, baixa remanência e baixo campo coercivo, foi concluído que a amostra confeccionada no pH 3 e com uma pequena adição de sulfato manganês na solução, foi a que apresentou o melhor resultado. Os quais foram 1,3 Oe para o campo coercivo e 12 % de remanência.

ABSTRACT

The goal of the present work was the electrodeposition studies of Superalloy, which is a ternary alloy consisted of nickel 79 wt.%, iron 16 wt.%, molybdenum 4.5 wt.% and manganese 0.5 wt.%. The samples were deposited in potentiostatic regime at electrolytic baths of either methanol or bidistilled water, with the alloys proportions measured in volume. For the aqueous solution additives as Sodium Saccharin and Sodium Citrate were incorporated. The samples were prepared at two different pH values (pH = 3 and 4) with and without the addition of a small quantity of manganese sulfate. The samples were electrodeposited on commercial copper plates and in glass substrates with a previous chromium/copper bilayer produced by electron beam evaporation.

From voltametry data, the deposition potentials were obtained. These results were the base for the potentiostatic electrodeposition. From chronoamperometry curves was identified as instantaneous the nucleation process.

The morphologic analyses were performed by SEM and compositional analyses with EDS and XPS. These results reveal a strong influence of both pH and the manganese sulfate in solution. These parameters strongly change the microstructure measured with X-ray diffraction. The results obtained from magnetometry, performed by AGFM, showed ferromagnetic behavior with low coercive field values, low saturation field and low remanence. However the values are still high when compared to the values of the bulk samples, which are submitted to a posterior thermal annealing.

Considering the films growth with high magnetic permeability, low remanence and low coercive field as the main goal of the present work, it was concluded that the best result is achieved at pH=3 and with a small addition of manganese sulfate in aqueous solution. Where the best coercive field was 1.3 Oe and 12% remanence, were obtained.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O nível tecnológico da sociedade nos dias de hoje requer diversas aplicações com materiais magnéticos. Tais materiais atuam como cabeçotes de leitura e gravação, mídias de armazenamento e sensores de campo magnético para aplicações diversas, desde a indústria automobilística até sistemas de segurança empresariais e domésticos. No caso dos sensores magnéticos, estes materiais devem ser sensíveis a baixos campos magnéticos (alta permeabilidade magnética) apresentando grandes valores na magnetização de saturação, assim como um baixo campo coercivo e uma baixa magnetização de remanência. Materiais ferromagnéticos como ferro e níquel são indicados para serem utilizados por terem algumas características interessantes do ponto de vista magnético. Tomemos como exemplo o ferro, que tem como características uma excelente magnetização de saturação, permeabilidade e baixo campo coercivo, (250000 e 0,04 Oe respectivamente)¹. Contudo, a resistência à corrosão sendo notoriamente pobre, assim como a fácil oxidação ao ar, faz com que o ferro puro não seja o mais indicado como material ferromagnético para ser utilizado em uma ampla faixa de dispositivos magnéticos. No entanto, ao contrário de quando os seus elementos são encontrados isolados, as ligas magnéticas podem conseguir melhorias tanto nas propriedades magnéticas quanto em outros aspectos. Os trabalhos de Yensen com Fe-Co e Fe-Ni reportados por Bozorth e Boothby², e de Elmen³ com Permalloy e Supermalloy nos laboratórios Bell e muitos outros que trabalharam em materiais magnéticos macios confirmam essa expectativa tecnológica.

Ligas de Ni-Fe, Permalloy, assim como ligas de Ni-Fe-Mo-Mn ou Supermalloy são da classe das ligas ferromagnéticas de níquel-ferro de alta performance e alta permeabilidade. A liga Supermalloy constitui o último passo no desenvolvimento de ligas de Ni para uso em baixa indução. Esta é uma liga cuja composição em amostras massivas é de Ni(79 wt.% ou 79,7 at.%), Fe (16 wt.% ou 17 at.%), Mo (4,5 wt.% ou 2,8 at.%) e Mn (0,5 wt% ou 0,5 at.%). Vale a

pena citar que a presença de 0,5 at.% Mn em amostras massivas, é apenas para aumentar a ductilidade da liga sem interferir no comportamento magnético. Esta liga possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com o grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede $a = 0,3553$ nm, o qual é 0,065 % maior que o parâmetro da liga Permalloy ($a = 0,35507$ nm).

A importância do desenvolvimento histórico desta ligas pode ser vista na figura 1.

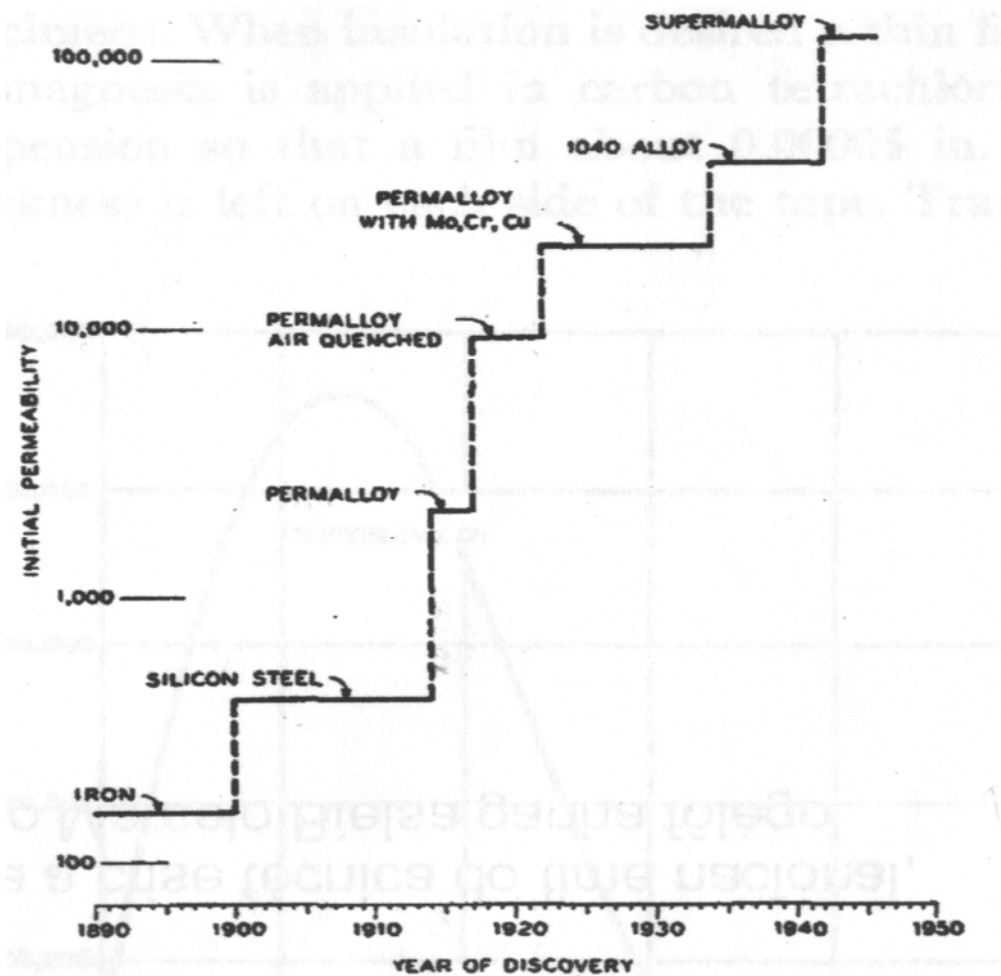


Figura 1 - Permeabilidade inicial para ligas de Permalloy e Supermalloy em função do ano de descobrimento em escala logarítmica¹.

Devido as suas características magnéticas específicas, estas ligas podem ser usadas em sensores e dispositivos magnéticos de alto desempenho⁴. Na Tabela I é feita uma comparação de algumas das propriedades do ferro puro com Permalloy e com a liga Supermalloy.

Propriedades	Ferro	Permalloy	Supermalloy
Permeabilidade final	230.000	100.000	800.000
Campo coercivo (Oe)	0,040	0,030	0,006
Campo remanente (G)	8.000	5.000	5.000
Resistividade ($\mu\Omega\text{m}$)	0,10	0,55	0,60

Tabela I - Tabela comparativa de propriedades magnéticas e da resistividade elétrica de alguns materiais magnéticos a temperatura ambiente¹.

Já na área de microeletrônica o uso de filmes magnéticos despertou interesse devido ao seu potencial como elementos de memória de computadores, pois filmes magnéticos eletrodepositados na presença de campo magnético apresentam ciclo de histerese quadrado. Isto significa que podem ser usados como elemento biestável, capazes de chavear de um estado para outro com tempos de chaveamento da ordem de 10^{-9} segundos, ou seja, um fator de 100 vezes mais curtos que os núcleos de ferrite podem fazer⁴.

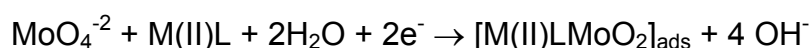
Materiais magnéticos macios têm sido usados para uma variedade de funções magnéticas. Algumas aplicações demandam de alta permeabilidade e outras por possuírem baixas perdas de energia, devido à alta resistividade, podem ser utilizadas em altas frequências, oferecendo uma larga gama de aplicações.

Os cuidados com o controle das propriedades magnéticas produzem dificuldades no processo metalúrgico como impurezas, imperfeições e tensões mecânicas que tornam o processo insatisfatório. Neste sentido, a produção destas ligas em dimensões tipicamente 2D são impensáveis por processos metalúrgicos, os quais são típicos para a produção de amostras massivas. No entanto, é possível produzir estas ligas na forma de filmes finos por diversas técnicas de deposição tais como: *Sputtering*, evaporação por feixe de elétrons e epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE). Contudo o processo de eletrodeposição é o mais indicado de ser rapidamente absorvido pela indústria, por conta de custos e acessibilidade⁴ além de ter uma uniformidade e pureza no resultado final.

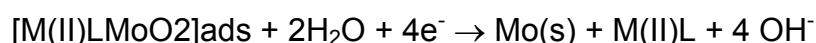
Partindo do princípio de que a presença de pequenas quantidades de Mn não afeta o comportamento magnético na liga, filmes finos de NiFeMoMn têm sido produzidos e denominados como a liga Supermalloy.

No caso do processo de eletrodeposição da liga de Ni-Fe-Mo, o qual é descrito por Podlaha e Landolt⁵ como sendo o mecanismo de codeposição induzida, termo proposto por Brenner⁶. De acordo com este modelo, a redução do molibdato (MoO_4^{-2}) é catalisada pelas espécies metálicas M(II), onde M representam os metais do grupo do ferro isto é, Ni, Co e Fe. Assim as equações químicas que regem o processo de redução são as seguintes:

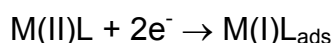
Formação do complexo molibdato adsorvido



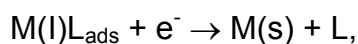
Redução do Molibdênio e a Formação do complexo com M(II)



Redução de M(II) para o complexo com M(I) adsorvido



Redução de M



onde L é o ligante, normalmente o íon citrato.

Este modelo de eletrodeposição do molibdênio induzida por metais do grupo do ferro na presença de um ligante tem sido aceito, pois segundo a denominação de Brenner para codeposição induzida o qual cita que a eletrodeposição de apenas sais de molibdênio em meio aquoso não podem conduzir a eletrodeposição do molibdênio metálico, a menos que haja a codeposição com os metais de transição do grupo do ferro (Ni, Co, Fe)⁶.

Neste trabalho a obtenção da liga de supermalloy foi desenvolvida através do processo eletroquímico a partir de soluções eletrolíticas de sulfato de níquel, sulfato de ferro amoniacal, molibdato de sódio, sulfato de manganês e os aditivos sacarina sódica e citrato de sódio, sendo o citrato para servir como ligante e parar manter o pH constante durante o processo de eletrodeposição e a sacarina como elemento redutor de tensões mecânicas e rugosidade nos filmes.

Eletrodepositando sobre substratos de chapa de cobre comercial e sobre lâminas de vidro metalizadas com uma bicamada cromo/cobre. Este último substrato permitiu que fosse possível visualizar por difração de raios X os planos de difração para a liga de supermalloy já que para a chapa de cobre permitia com grande dificuldade, uma vez que os parâmetros de rede do cobre e da liga Supermalloy são próximos (1,17 %). Deste modo foram feitos filmes de Supermalloy com e sem a adição de manganês na mesma proporção das amostras massivas e com pH fixo em 3 e 4 para avaliarmos o efeito deste parâmetro. Visto que a variação do pH nesta faixa altera significativamente a incorporação de Mo nos filmes⁷.

Este trabalho está dividido em 6 capítulos contando com esta introdução seguido de um capítulo descrevendo os procedimentos para preparação de amostras e as teorias para as caracterizações dos filmes obtidos, o terceiro apresenta os resultados obtidos. No quarto capítulo tem se as discussões dos resultados. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões. Por fim no sexto capítulo os trabalhos futuros a serem desenvolvidos nesta linha de pesquisa. Na seqüência estão apresentados o apêndice com os frutos deste trabalho e por último as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS

Neste trabalho foram produzidos filmes de ligas binárias, ternárias e quaternárias de metais de transição pela técnica de deposição eletroquímica. Para tanto foram utilizadas chapas comerciais de cobre com orientação preferencial (100) com 0,3 mm de espessura. Este substrato foi utilizado para otimização dos parâmetros de deposição e estudo das soluções utilizadas neste trabalho. Para os filmes estudados foram utilizadas lâminas comerciais de vidro revestidas⁸, pelo método de evaporação por feixe de elétrons, de um filme de 5 nm de cromo seguido por um filme de 30 nm de cobre. A fina camada de cromo tem como função promover a adesão do filme de cobre ao substrato de vidro. Este tipo de substrato dispensa polimento e limpeza química e apresenta apenas um pico pouco intenso do plano (111) referente ao cobre. A seguir serão apresentadas as técnicas para confecção das amostras e as técnicas de caracterização dos filmes depositados.

2.1.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

A eletroquímica abrange todos os processos químicos induzidos em meio de um meio material (líquido ou sólido), que envolvem transferência de elétrons. Quando um processo químico ocorre, produzindo transferência de elétrons para um circuito externo, é chamado de pilha ou bateria, mas quando o processo químico é provocado por uma corrente elétrica através da solução, este processo é denominado de eletrólise que é a reação química que ocorre de forma não espontânea em células eletrolíticas, ou seja, ocorre na presença de uma corrente elétrica convertendo energia elétrica em energia química.

No eletrodo negativo, em relação à fonte, ocorre a redução, e no eletrodo positivo em relação à mesma ocorre a oxidação das espécies presentes na solução^{9, 10}.

Para este trabalho foi utilizada uma célula eletroquímica de três

eletrodos estáticos um eletrodo auxiliar de platina (contra eletrodo), um eletrodo de trabalho no qual ocorre a eletrodeposição e o eletrodo de referência de Ag/AgCl foi utilizado para monitorar o potencial da solução durante o processo de eletrodeposição controlada por um potenciostato EG&G 273 A, gerenciado por um microcomputador. Uma representação esquemática da montagem pode ser vista na figura 2.

A utilização do contra eletrodo de platina é justificada pela sua relativa inerticidade frente a reações de oxi-redução que ocorrem na célula eletrolítica¹¹ durante o processo de eletrodeposição, pois as suas propriedades eletroquímicas não afetam de maneira significativa as reações do eletrodo de trabalho. Isto garante que as reações químicas só envolvam o eletrodo de trabalho e o eletrólito que é o meio onde o fluxo de íons fecha o circuito elétrico¹⁰.

O eletrodo de referência é o eletrodo que mede o potencial na solução, próximo ao eletrodo de trabalho, em relação ao potencial negativo do potenciostato. Através dessa leitura de potencial pode-se controlar a tensão aplicada na célula durante a eletrodeposição. É interessante notar que não circula corrente através deste eletrodo, uma vez que a entrada para o eletrodo de referência do potenciostato é de alta impedância¹⁰. Esta característica garante que o fluxo elétrico durante o experimento ocorre somente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. O controle e as compensações relativas a resistência ôhmica da solução são realizadas pelo potenciostato e os detalhes destes procedimentos podem ser melhor relatados por Bard *et al.*¹⁰ pois fogem do escopo desta dissertação.

Esse arranjo pode ser utilizado para a caracterização da solução e do depósito. Normalmente são empregadas as curvas de $I \times E$ (Corrente *versus* Potencial do Eletrodo de referência) ou também chamadas de curvas de ciclovoltagem. Estas curvas são úteis para determinação dos potenciais de oxi-redução, para a determinação das espécies oxi-reduzidas e para a otimização de parâmetros para a deposição dos filmes. Outra curva interessante é a $I \times t$ (Corrente *versus* tempo decorrido) também denominadas de cronoamperometria. Estas curvas são extremamente ricas, pois permitem vislumbrar os processos de nucleação dos filmes estudados.

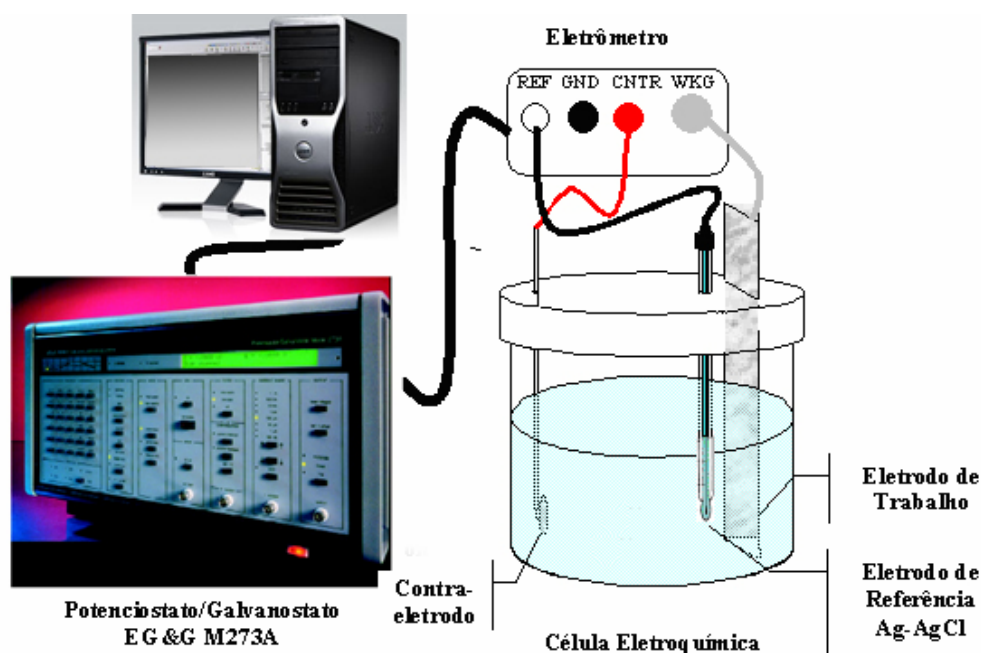


Figura 2 - Representação da célula eletroquímica de três eletrodos estacionários juntamente com o potenciostato controlado pelo computador. Podem-se ver o eletrômetro com as conexões dos eletrodos de trabalho, contra-eletrodo de platina e o eletrodo de referência imerso na célula eletrolítica.

2.1.2 PROCESSO DE LIMPEZA PARA O SUBSTRATO DE CHAPA DE COBRE.

Para a aquisição dos parâmetros de deposição das ligas, foram utilizadas previamente chapas finas de cobre. Neste sentido, foram utilizadas chapas de cobre comercial com orientação preferencial no plano (100) como substrato nas quais foram feitos os seguintes procedimentos de limpeza: Primeiramente a lavagem com detergente e água normal, então enxaguada com álcool isopropílico e seca com jato de ar quente seguido de polimento manual com Alumina 1 μ m até o espelhamento ser obtido, sendo então lavado com água bidestilada e colocados em banho de ultra-som com álcool isopropílico por 20 minutos e posteriormente secos com jato de ar quente.

2.1.3 SUBSTRATOS Cu/Cr/SiO₂

A deposição de filmes finos por evaporação se dá pelo aquecimento do material fonte dos filmes por várias formas, aquecimento resistivo, indutivo e por feixe de elétrons.

Neste trabalho foi utilizada uma evaporadora Balzers BAS 510 do Laboratório de Nanoestruturas para Sensores - LANSEN. Na evaporadora um feixe de elétrons aquece o material fonte operando em uma atmosfera de 10⁻⁶ mbar. O controle da espessura dos filmes é feito por uma microbalança de quartzo que monitora e faz o *feedback* para a potência do feixe e conseqüentemente da taxa de crescimento do filme. Como a taxa de crescimento e a espessura do filme podem ser programadas, um controle razoável da espessura do filme é esperado ($\pm 0,2$ nm).

Neste tipo de evaporadora, um feixe de elétrons de alta energia é acelerado pela aplicação de uma diferença de potencial entre o filamento e o cadinho onde se encontra o material fonte. O feixe de elétrons é direcionado por um campo magnético, bombardeando o material a ser evaporado, conforme pode ser visto na figura 3.

Para a produção destes substratos foram utilizadas lâminas de vidro comerciais. As lâminas foram submetidas a um processo de limpeza através da imersão em uma solução [H₂SO₄/H₂O₂ (3:1)], a qual garante a retirada de gorduras e substâncias contaminantes que porventura estivessem na superfície. Na seqüência as lâminas foram enxaguadas com água bidestilada e secas com jato de ar quente. Logo após a secagem, as lâminas foram montadas no suporte da evaporadora e inseridas na mesma.

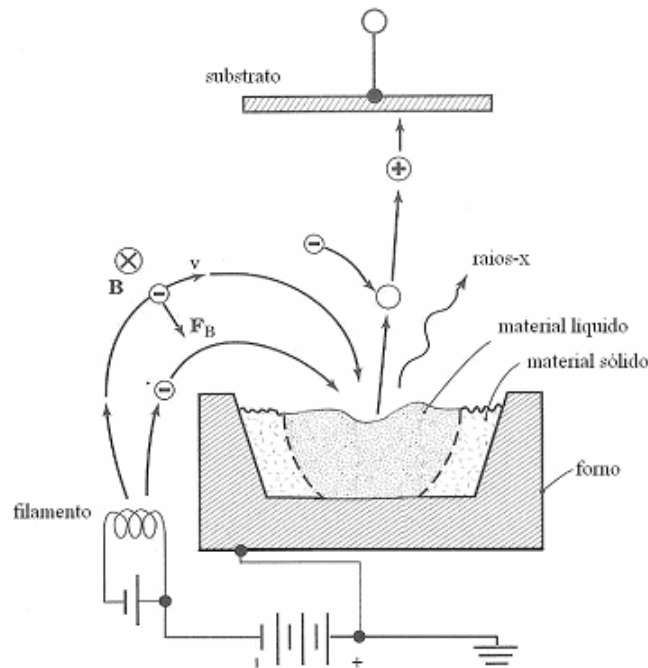


Figura 3 - Representação para o processo de evaporação, onde o campo de indução magnético \vec{B} que curva o feixe de elétrons para o cadinho está entrando no plano da folha¹².

2.1.4 MONTAGEM DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Depois de limpos os substratos de chapa de cobre foram colocados sobre suportes de alumínio e isolados com fita adesiva. Foi deixada uma área do substrato de 2,4 cm² aproximadamente exposta à solução. Esta área foi mantida constante em todos os depósitos para todos os tipos de substratos.

2.1.5 CONFECÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para as soluções metanólicas foram feitos alguns ensaios para a confecção de depósitos de Ni, Ni₉₅Mo₅ e Ni₈₀Fe₁₅Mo₅. As soluções contendo sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄·6H₂O), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) e molibdato de sódio bihidratado (Na₂MoO₄·2H₂O), foram preparadas em metanol (PA). As concentrações dos sais assim como dos aditivos citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) e sacarina sódica (C₇H₄NaO₃S·2H₂O) estão expressas em gramas por litro (g/L) na tabela

II. As ligas estudadas foram preparadas em frações de volume de solução conforme indicadas no texto acima, relativas a um volume total de 100 ml.

Constituintes da Solução	Ensaio			
	A (g/L)	B (g/L)	C (g/L)	D (g/L)
Sulfato de Níquel	13,14	12,48	10,51	10,51
Sulfato de Ferroso	0,00	0,00	3,92	2,94
Molibdato de Sódio	0,00	0,60	0,00	0,60
Citrato de Sódio	5,88	5,88	5,88	2,94-17,64
Sacarina Sódica	3,00	3,00	3,00	1,00-3,00

Tabela II - Constituição das soluções eletrolíticas utilizadas em solução metanólica.

Para as amostras confeccionadas em soluções aquosas, os resultados apresentados serão divididos em ligas contendo Ni-Fe-Mo com pH = 3 e pH = 4. As soluções de cada um dos sais envolvidos foram preparadas separadamente e misturadas nas seguintes proporções em volume: 79% de sulfato de Níquel, 16% de sulfato ferroso amoniacal, 5% de molibdato de sódio, e ligas contendo Ni-Fe-Mo-Mn nas proporções em volume de 79% de sulfato de Níquel, 16% de sulfato ferroso amoniacal, 4,5% de molibdato de sódio e 0,5% de sulfato de manganês. As concentrações destas soluções, em gramas/Litro, estão apresentadas na tabela III. As medidas de pH foram realizadas pelo eletrodo de Ag/AgCl calibrado em soluções padrão de KCl (1M) em pH = 4 e pH = 7. O volume de solução utilizado para a confecção das amostras foi mantido constante em 100 mL na cuba eletrolítica. Para tanto foram utilizados os seguintes sais (PA): sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso amoniacal hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio bihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e como aditivos o citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a sacarina sódica ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A utilização do citrato de sódio na solução é necessária para a codeposição do molibdênio com metais do grupo do ferro através da intermediação de um policarboxilato presente na solução¹³, neste caso foi utilizado o citrato de sódio. Além do

citrato de sódio foi utilizada a sacarina sódica como agente redutor de tensões e abrillantador^{14, 15}.

Constituintes da Solução	pH=3 s/Mn (g/L)	pH=4 s/Mn (g/L)	pH=3 c/Mn (g/L)	pH=4 c/Mn (g/L)
Sulfato de Níquel	10,38	11,85	11,85	11,85
Sulfato de Ferroso	3,14	2,72	2,72	2,72
Molibdato de Sódio	0,60	0,60	0,54	0,54
Sulfato de Manganês	0,00	0,00	0,04	0,04
Citrato de Sódio	5,88	5,88	5,88	5,88
Sacarina Sódica	3,00	3,00	3,00	3,00

Tabela III - Constituição das soluções eletrolíticas utilizadas em solução aquosa.

Deve-se salientar que as soluções foram preparadas em água bidestilada e que o pH destas soluções estavam inicialmente em torno de 6. O pH das soluções foi ajustado utilizando uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) em água bidestilada na proporção (1:10). Todos os ajustes foram feitos após a total dissolução dos constituintes das respectivas soluções. Após a confecção de cada solução as amostras foram produzidas por deposição eletroquímica sobre substratos de vidro metalizados (Cu(30nm)/Cr(5nm)/SiO₂).

A fim de não sobrecarregar as legendas de forma repetitiva, as amostras estarão relacionadas no texto da seguinte forma:

Amostras **sem** Manganês na composição.

pH 3 - amostra 1

pH 4 - amostra 2

Amostra **com** Manganês na composição.

pH 3 - amostra 3

pH 4 - amostra 4

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras da liga de supermalloy obtidas por eletrodeposição foram caracterizadas por diversas técnicas.

A caracterização do processo de eletrodeposição dos depósitos foi feita através das técnicas de voltametria cíclica para definir inicialmente os potenciais de oxi-redução e a crono-amperometria na definição do modo de crescimento dos filmes depositados. Para a análise dos filmes diversas técnicas de caracterização foram empregadas, as quais serão apresentadas na seqüência. Para a identificação de fases, determinação de tamanho de grão e orientação cristalográfica dos filmes foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Para a análise da morfologia dos depósitos foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a determinação da composição elementar da liga foi utilizada a técnica de Espectroscopia por Dispersão em Energia (Energy Dispersion Spectroscopy – EDS). A presença de contaminantes superficiais, assim como os possíveis estados de oxidação foram determinadas pela técnica de Espectroscopia de Foto-emissão (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS). As propriedades magnéticas foram estudadas a temperatura ambiente pela técnica de Magnetometria de Gradiente de Força Alternante (Alternating Gradient Force Magnetometry – AGFM).

2.2.1 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: VOLTAMETRIA

A voltametria cíclica é uma técnica na qual se varia a tensão aplicada a uma célula eletroquímica, enquanto se faz medidas de corrente¹⁰. Com a utilização do potenciostato tem-se o gerenciamento dos potenciais aplicados à cuba eletrolítica, onde estão imersos os eletrodos de trabalho, contra eletrodo e o eletrodo de referência. O potenciostato consiste de uma fonte de tensão ajustável por meio do *software* residente em um microcomputador instalado a parte, que controla e faz a aquisição dos dados levantados durante as experiências de ciclo voltametria e cronoamperometria. Os dados resultantes da resposta da solução frente à aplicação de potenciais elétricos entre os

eletrodos de trabalho e contra eletrodo são monitorados. Assim, a queda de tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, no modo de voltametria cíclica, habilita a obtenção das informações qualitativas e quantitativas sobre os processos de transferência de carga entre a solução e os eletrodos.

O comportamento da corrente resultante pode ser visualizado na figura 4, onde estão indicados o início da varredura no sentido dos potenciais negativos sendo representado a ida com as setas verdes, o retorno da varredura após alcançar o potencial de reversão (-2,0 volts no exemplo) representado pelas setas pretas.

Os pontos mais importantes a serem observados na curva são: o pico de redução, a região da evolução de hidrogênio, o laço de nucleação e o pico de oxidação. O pico de redução ou catódico onde é indicada a região de redução das espécies na superfície do eletrodo de trabalho. É nesta região que são determinados os potenciais de deposição. Com o aumento do potencial aumentando em direção ao valor do potencial de reversão ocorre um rápido aumento da corrente, é a região de potenciais na qual ocorre a evolução de hidrogênio.

Na seqüência é alcançado o potencial de reversão e a varredura retorna agora na direção contrária indo a potenciais menos negativos. Num certo valor de potencial pode ocorrer um cruzamento das linhas de ida e volta, o qual é denominado como o laço de nucleação. Este ponto revela que no retorno da varredura de potencial os íons podem ser reduzidos em potenciais mais positivos que o potencial necessário para a nucleação¹⁶. A formação de núcleos na superfície do eletrodo exige potenciais de maior magnitude que os necessários para o crescimento do filme. O retorno da varredura resulta também de reações de oxidação, picos de dissolução ou anódicos (corrente positiva), das espécies presentes no eletrodo que podem ser dissolvidas na solução ou não dependendo de quanto é estável o depósito no eletrodo.

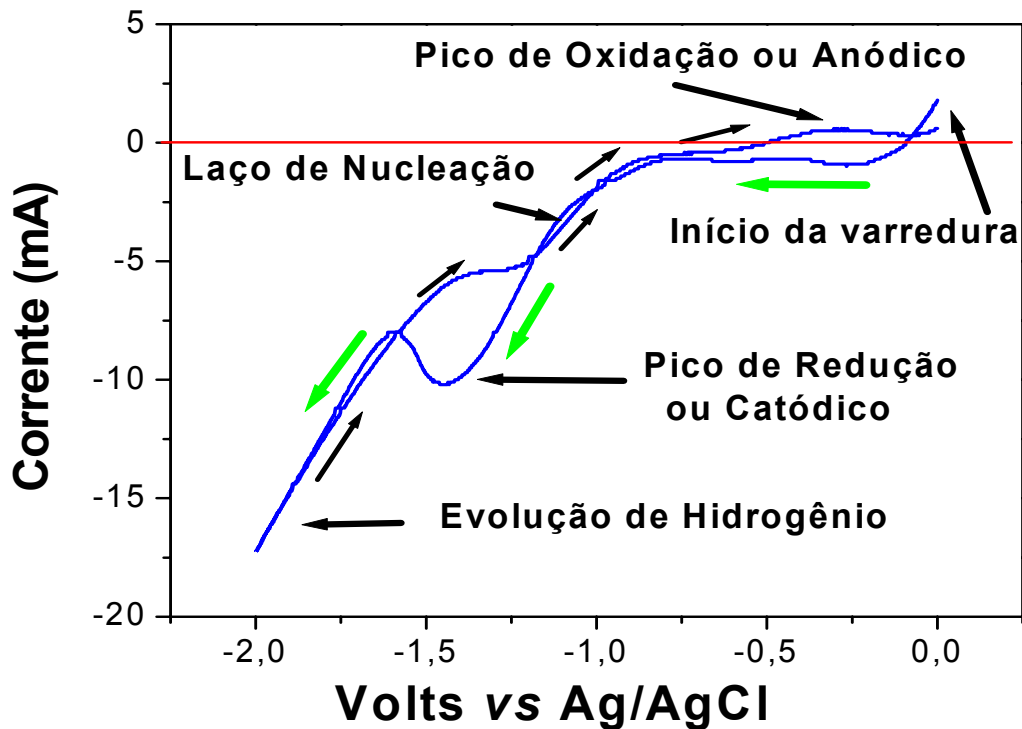


Figura 4 - Exemplo do gráfico de voltametria cíclica para uma solução de 79%Ni 16%Fe 5%Mo (fração em volume%) e pH = 4.

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: CRONOAMPEROMETRIA

Das reações que ocorrem quando mantemos constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, obtém-se uma curva de corrente versus tempo que descreve a evolução do depósito na superfície¹⁶, esta curva é conhecida como curva de cronoamperometria e está representada na figura 5. O início do processo de crescimento do filme é acompanhado de um aumento brusco da corrente até um valor máximo, onde o processo de nucleação foi estabelecido. Depois o processo se estabiliza e a corrente lentamente assume valores menores que o valor máximo, sendo governado pela difusão das espécies no crescimento do filme.

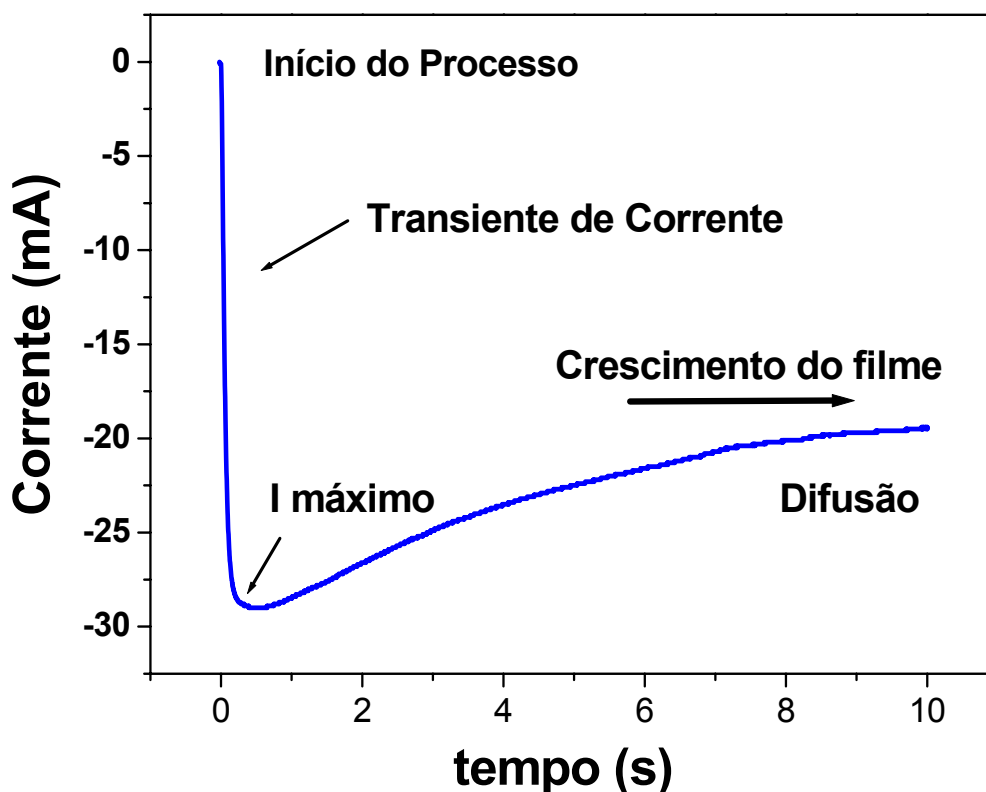


Figura 5 - Gráfico representativo da técnica de cronoamperometria para uma amostra eletrodepositada a partir de solução de 79%Ni 16%Fe 4,5%Mo 0,5%Mn (fração em volume%) sob pH = 4.

2.2.3 NUCLEAÇÃO

Estando a solução eletrolítica em repouso sem nenhum eletrodo presente na cuba eletrolítica, os íons estarão em equilíbrio e distribuídos no seio da solução. No momento da introdução de um eletrodo metálico, sem a aplicação de qualquer potencial entre o eletrodo e a solução, ocorre um rearranjo dos íons na frente deste eletrodo. Deste modo forma-se a dupla camada de Helmholtz¹⁰ entre o eletrodo e a solução. Esta dupla camada tem como espessura de 2 a 10 nm em direção do seio da solução, a partir da superfície do eletrodo, onde a disposição dos íons é ao acaso e em equilíbrio.

Quando um potencial elétrico é aplicado entre os eletrodos, ocorre uma alta taxa de redução dos íons até que o movimento destes no seio da solução consiga equilibrar com a taxa de redução do eletrodo. Estabelecido o regime estacionário a velocidade passa a ser governada pela velocidade de migração dos íons.

Pode-se ver o processo como uma grande concentração de íons na frente do eletrodo de trabalho e à medida que as reações de redução ocorrem durante a eletrodeposição essa concentração vai diminuindo, ou seja, há um consumo de espécies durante a redução no eletrodo de trabalho.

Pode-se estimar o modo de como ocorre a nucleação quando é analisado o transiente inicial de corrente da curva de cronoamperometria, corrente vs tempo de depósito.

Estes aspectos do comportamento da corrente com o tempo e sua correlação com o processo de nucleação conduziram a um modelo desenvolvido por Scharifker *et al.*¹⁷. Segundo este modelo, a construção de um gráfico de $(I/I_{\max})^2$ vs. (t/t_{\max}) em confrontação com as curvas propostas pelo modelo (vide figura 6), permite por comparação estimar qual o modo mais provável de crescimento do filme. Deste modo a comparação dos resultados experimentais com o modelo de Scharifker *et al.*¹⁷ habilita prever se o processo é de nucleação progressiva (2D) ou instantânea (3D).

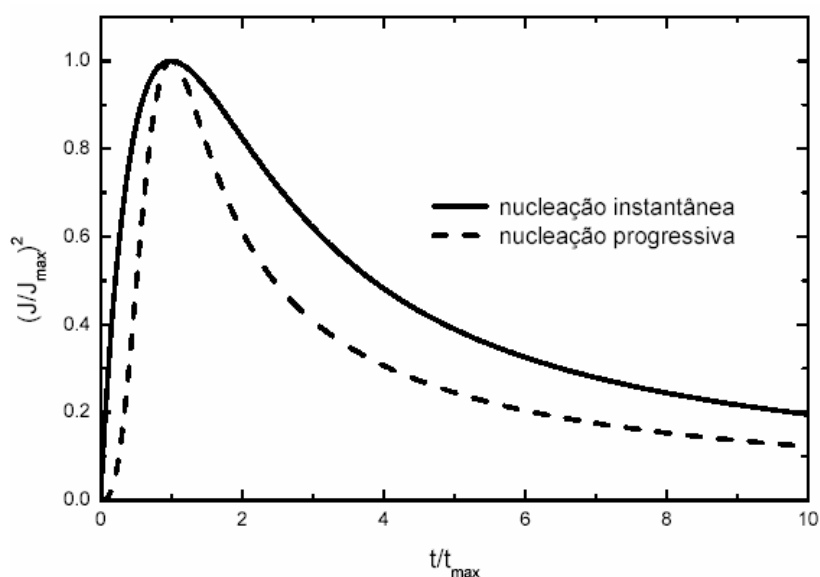


Figura 6 - Gráfico adimensional para comparação das curvas experimentais nos processos de nucleação instantânea e progressiva¹⁷.

2.2.4 DIFRAÇÃO DE RX

Uma estrutura cristalina tem seus átomos dispostos na forma de uma rede tridimensional geometricamente ordenada e contínua, assim quando incidimos uma radiação de comprimento de onda λ da ordem das dimensões desse arranjo atômico, os elétrons da rede são obrigados a vibrar devido ao campo oscilante, e como cargas vibrando deverão emitir radiação em todas as direções tem-se ondas que são espalhadas de forma coerente e formam padrões de difração¹⁸.

Desta forma podemos determinar as distâncias entre planos adjacentes com base nas relações dadas pela formulação de W. L. Bragg em 1913¹⁹.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

A condição para que os raios-x espalhados sofram difração é que a diferença de caminho entre os feixes difratados por dois planos paralelos adjacentes, $2d \sin \theta$, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda $n\lambda$. Conhecendo o ângulo de difração (θ) e sabendo o comprimento de onda (λ) da radiação do feixe de raios-X, é possível determinar a distância interplanar. Uma representação esquemática do processo de difração de raios-X, pode ser vista na figura 7. A partir desses dados pode-se conhecer qual é o material que está sendo analisado.

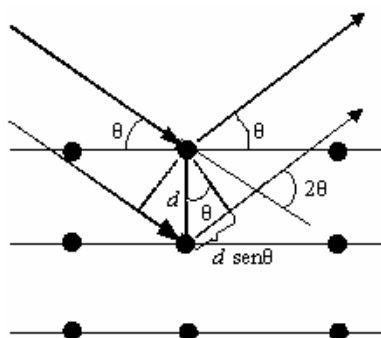


Figura 7 - Representação esquemática para a difração de raios-X.

Para a caracterização de materiais podem-se utilizar várias geometrias as quais se baseiam na teoria de Bragg. A geometria utilizada neste trabalho é a de Bragg-Brentano, onde o tubo de raios-X permanece fixo, enquanto a amostra e o detector se movimentam no intervalo de graus desejados²⁰. Para

tanto, foi utilizado um difratômetro operando no modo θ - 2θ , conforme está apresentado na figura 8.

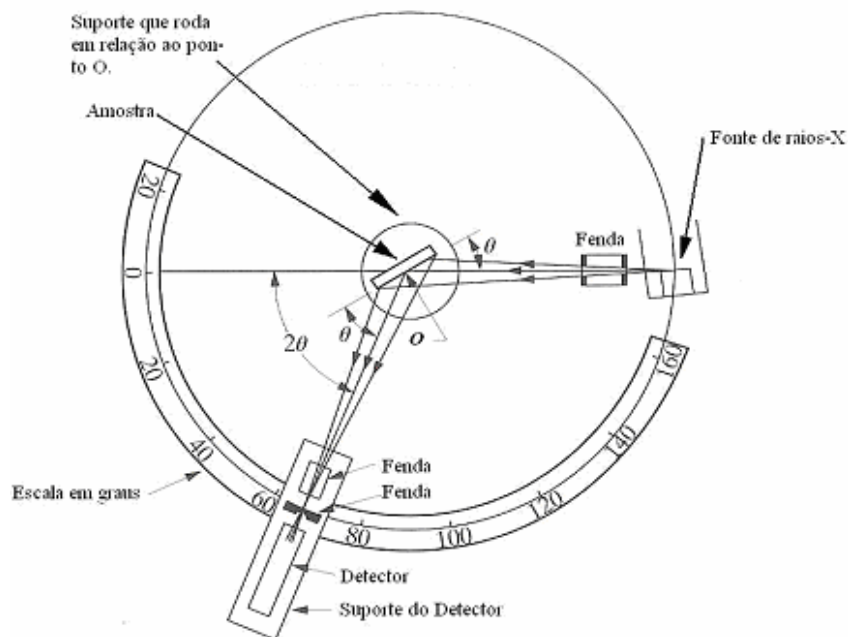


Figura 8 - Representação para a geometria Bragg-Brentano, onde a amostra e o detector movimentam-se enquanto que o tubo de raios-X permanece estático²⁰.

É também possível obter o comprimento de coerência de um cristal a partir da medida da largura a meia altura dos picos de difração. Se for um monocristal espesso esta medida reflete a porção média do cristal sem a presença de defeitos cristalinos (discordâncias, falhas de empilhamento entre outros). Se o monocristal for fino e livre de defeitos, esta medida pode determinar a sua espessura. No caso de amostras policristalinas onde o tamanho do grão é da ordem ou menor que 50 nm. Esta medida pode determinar o tamanho médio dos grãos cristalinos. A fórmula de Scherrer²⁰ que fornece o cálculo direto da média do tamanho de grão (TG) do cristal é dada por:

$$TG(nm) = 0,9\lambda(nm) / B \cos \theta_B$$

B deve ser considerado em radianos. A figura 9 ilustra este tipo de medida.

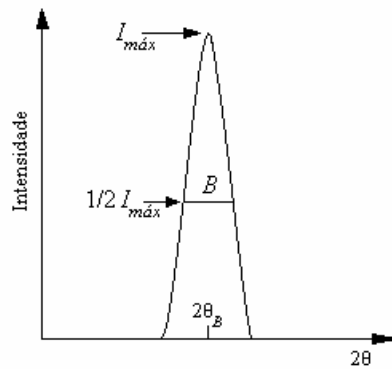


Figura 9 - Medida de B no pico de difração de um cristal²⁰.

2.2.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura é constituído basicamente de um canhão de elétrons, onde um filamento aquecido emite elétrons por efeito termiônico. Estes elétrons são acelerados devido a uma diferença de potencial, usualmente entre 0,5 a 30 kv colocadas entre o filamento (catodo) e o anodo. A geometria do canhão forma um feixe eletrônico com energia e quantidade suficiente para que possa ser focalizado através de lentes magnéticas. Ao incidir de forma convergente, a interação com a amostra produz vários tipos de sinais que podem ser detectados tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos e luminescência. Estes sinais podem ser captados pelos respectivos detectores para produzir uma enorme gama de informações. A figura 10 ilustra a constituição de um MEV.

O princípio de formação de uma imagem é relativamente simples. Após ser emitido do canhão de elétrons, o feixe eletrônico é então convergido por várias lentes magnéticas para que possa ser focalizado numa pequena área da amostra e quando for posto a “varrer” a amostra através de bobinas de deflexão. O sincronismo da leitura dos sinais devidos às interações do feixe eletrônico com a amostra com a varredura do monitor, permite gerar uma imagem similar a uma imagem formada em um tubo de televisão comum.

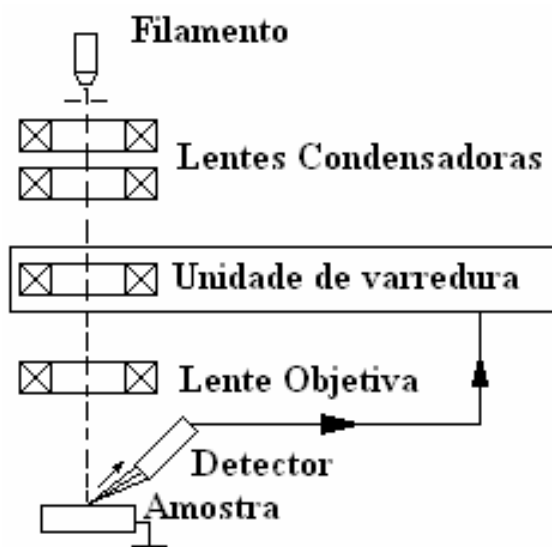


Figura 10 - Representação simplificada de um microscópio eletrônico de varredura²¹.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA - EDS

Para uma análise composicional foi feito o uso de um recurso instalado no MEV. Um detector de energia dispersiva que funciona com base num detector de estado sólido, que é sensível aos raios-X gerados da interação do feixe de elétrons com a amostra, podendo fornecer dados sobre a composição da amostra em camadas da ordem de alguns micra²².

Para esta análise é necessária a retirada do filme do substrato de vidro, a fim de evitar efeitos de carregamento eletrostático que causam artefatos nas imagens obtidas e nas análises químicas quantitativas.

Para o preparo da amostra a ser analisada por EDS foi utilizada uma solução de (1:10) de ácido fluorídrico em água bidestilada é deixado a amostra (lâmina de vidro + filme eletrodepositado) imersa até que o filme eletrodepositado seja descolado. É importante salientar que, este processo corroe a lâmina de vidro e uma parcela do filme também. Após a retirada do filme este é lavado com água bidestilada e seco com jato de ar quente para a posterior montagem no suporte de amostras do MEV com cola prata para o contato elétrico.

2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS - XPS

A espectroscopia de Fotoelétrons (XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy) envolve a excitação da amostra por um feixe de raios-X macio e monocromático permitindo a análise composicional de sua superfície. Este processo baseia-se no efeito fotoelétrico, ocorrendo a ejeção de elétrons quando fótons de raios-X incidem em sua superfície e para assegurar que não ocorra espalhamento dos elétrons no caminho até o detector de energias²³ o interior da câmara que abriga a amostra está em alto vácuo usualmente em 10^{-9} mbar.

O espectro é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados em um intervalo de tempo versus sua energia cinética. Cada elemento tem um espectro único e como os fotoelétrons emitidos possuem energias cinéticas bem definidas relacionadas as suas energias de ligação, os espectros podem ser convertidos para a energia de ligação. Devido a sua grande resolução em energia da ordem de 1 eV, a técnica permite verificar diferenças nas energias dos orbitais mais externos aos átomos. Deste modo informações sobre a vizinhança química dos átomos podem ser adquiridas e conseqüentemente compostos podem ser identificados. Portanto, a técnica de XPS fornece uma análise composicional de um sólido, fornecendo as energias de ligação que são características de cada elemento em cada composto, sendo esses valores tabelados.

Devido a baixa energia cinética dos fotoelétrons, o livre caminho médio dos elétrons que podem escapar em relação à superfície da amostra é da ordem de 0,1 a 1 nm, fazendo com que a espectroscopia de fotoelétrons seja caracterizada como uma técnica de análise de superfície. Abaixo de algumas camadas atômicas os elétrons não possuem energia cinética suficiente para serem ejetados, pois perdem sua energia cinética antes de chegar a superfície²⁴ e conseqüentemente não são detectados.

Além da emissão fotoelétrica é possível encontrar elétrons emitidos por processo de desexcitação. Quando um átomo é ionizado pela ejeção de um elétron de uma camada interna, este átomo tende a se desexcitar pela transição de um elétron de uma camada intermediária para ocupar esta

vacância. Esta transição pode produzir a emissão de um fóton de raios-X característico ou a emissão de outro elétron de uma camada mais externa que absorveu o fóton este elétron emitido é chamado de elétron Auger que possui uma energia característica do átomo, esses elétrons podem ser emitidos juntamente com os fotoelétrons. Os espectros de XPS presentes neste trabalho foram realizados no Laboratório de Superfícies e Interfaces – LSI da UFPR utilizando o sistema ESCA 3000 da VG Microtech que opera sem monocromador e com detector do tipo channeltron que possui uma resolução global de energia (fonte + espectrômetro) da ordem de 0,8 eV. Para a limpeza da superfície a ser analisada, foi realizado um desbaste iônico para limpeza das superfícies analisadas foi feito com feixe de íons de Argônio (5 μ A, 3 keV). Nestas condições um filme de ferro puro possui uma taxa de desbaste de 10 nm/h.

2.2.8 MAGNETOMETRIA

Neste trabalho as medidas de magnetização que resultaram nas curvas de histerese foram obtidas a partir de um magnetômetro AGFM, (Alternating Gradient Force Magnetometer) o qual tem seu princípio de funcionamento baseado nos trabalhos do grupo de Flanders²⁵.

O AGFM funciona a partir de um eletroímã capaz de gerar um campo magnético contínuo e controlável e uma bobina de campo alternado, onde são colocadas em oposição de fase para que o gradiente de campo entre essas bobinas menores seja máximo. Estes dois conjuntos de bobinas estão alinhados e rigidamente acoplados. O campo alternado é aplicado de modo transversal à haste disposta na direção do eixo z.

Uma força magnética devida a esse campo gradiente, é diretamente proporcional ao produto do gradiente pelo momento magnético da amostra. Sendo esta força a responsável pelo deslocamento da amostra que está solidária a haste de vidro pirex e a um bimorfo piezoelétrico na outra extremidade da haste. Portanto, a tensão elétrica gerada pelo bimorfo será proporcional à magnetização da amostra.

Nos arranjos experimentais anteriores, Yousef *et al.* em 1950²⁶ utilizavam o efeito da ressonância para “amplificar” o deslocamento de uma amostra magnética quando submetida a um gradiente de campo magnético para medidas de susceptibilidade magnética de alguns materiais em campos magnéticos fracos. Zilstra²⁷ em 1970 utilizou o efeito da ressonância de uma haste de ouro para medidas de momento magnético de amostras. Na época a medida da deflexão da haste era determinada por um conjunto composto de um microscópio ótico e uma luz estroboscópica em fase com o gerador de áudio, que alimenta as bobinas de campo alternado.

Dez anos mais tarde Ross *et al.*²⁸ aprimoraram o sistema de medidas incorporando o sistema instalando o bimorfo piezoelétrico e o amplificador tipo *lock-in*, (que opera amplificando o sinal do bimorfo em fase com o sinal do campo alternado que está em ressonância com o conjunto haste-amostra). Este aperfeiçoamento possibilitou uma substancial melhora na sensibilidade e facilitando a obtenção de resultados e em 1988 a haste de ouro foi substituída por uma haste de vidro pyrex²⁹, fazendo o sistema ser de menor custo de implementação.

Todo o conjunto de medidas de magnetização foi realizado a temperatura ambiente no AGFM instalado no Laboratório LANSEN do Departamento de Física da UFPR. O sistema consiste nos seguintes instrumentos: um amplificador *lock-in* EG&G 5210 que coleta os dados do sinal do piezoelétrico e uma amostra de sinal do campo alternado para sincronismo, um sensor Hall conectado a um multímetro Keithley 2000, um gerador de funções HP para o campo alternado conectado as bobinas do campo gradiente, e uma fonte de tensão *Source-Meter* Keithley 2400 para controle do campo magnético contínuo. Todos os equipamentos são conectados via GPIB e controlados pelo *software* HPVEE. A aquisição dos dados é realizada através de um computador Pentium.

A frequência de ressonância do conjunto haste-amostra-bimorfo é ajustada pelo operador para que o sinal do bimorfo piezoelétrico, conectado na entrada do *lock-in*, seja máximo. O esquema do magnetômetro instalado no LANSEN é mostrado na figura 11.

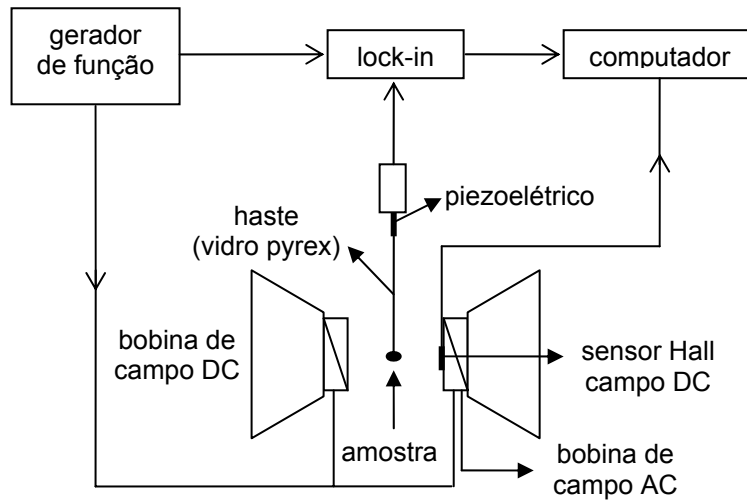


Figura 11 - Esquema do magnetômetro AGFM instalado no LANSER - DF - UFPR.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Antes de tudo, os resultados que serão apresentados neste capítulo são provenientes de um árduo trabalho que foi iniciado com uma tentativa de produzir filmes de ligas de molibdênio com soluções metanólicas. A idéia primordial desta tentativa, era reduzir a formação de óxidos de molibdênio utilizando solventes com menores concentrações de oxigênio e/ou hidroxilas. O metanol se apresentou de forma promissora, pois todos os sais que se pretendia usar eram, em diferentes graus, solúveis em metanol. Inicialmente foram feitos ensaios na deposição de filmes de níquel puro. Estes ensaios foram bem sucedidos. Contudo a introdução do molibdato de sódio na ligas Ni-Mo e Ni-Fe-Mo apresentaram problemas que serão descritos ao longo deste capítulo. Este fato foi decisivo para abandonar a rota das soluções metanólicas para produção de filmes e iniciarmos os estudos com soluções aquosas. Deste modo a grande parte do trabalho foi voltado para os resultados das amostras confeccionadas em soluções aquosas.

3.1 ANÁLISE ELETROQUÍMICA EM SOLUÇÕES METANÓLICAS

A seguir serão apresentados alguns dos ensaios feitos em solução metanólica. Na figura 12 estão apresentadas algumas das voltametrias realizadas nos ensaios de A a D. A partir desta figura pode se observar que o potencial de redução dos filmes varia significativamente conforme a composição da solução. A incorporação de uma relativamente pequena quantidade de molibdato de sódio (5% em volume) foi suficiente para deslocar o pico de redução de -1,50 V (solução de 100% sulfato de níquel) para -1,58 V. Os depósitos constituídos de 80% em volume de sulfato de níquel e 20% em volume de sulfato ferroso amoniacal evidenciam uma diminuição do potencial de redução (-1,33 V) e provavelmente do potencial de oxidação (-0,11 V). Introduzindo uma pequena quantidade de molibdato de sódio (5% em volume), porém com a presença de 80% em volume de sulfato de níquel e 15% em

volume de sulfato ferroso amoniacal, observa-se uma nova diminuição do potencial de redução (-1,29 V) e o aumento do potencial de oxidação.

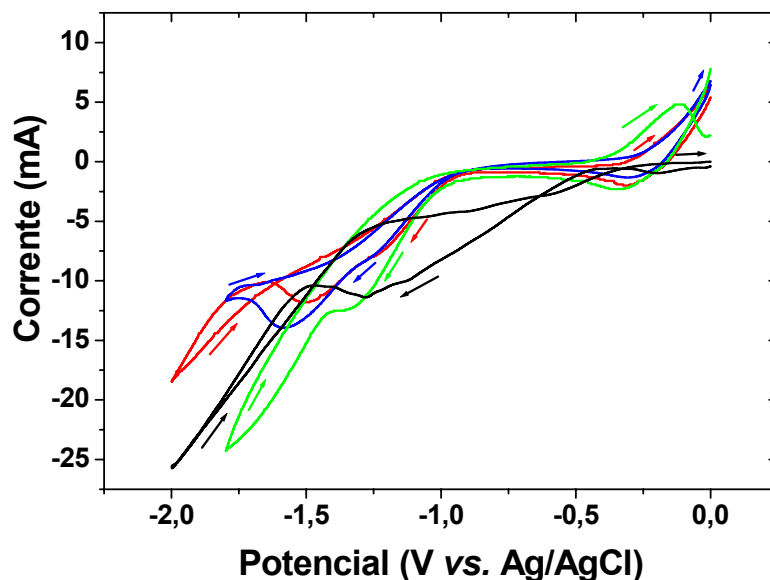


Figura 12 - Conjunto das voltametrias para os ensaios A a D em solução metanólica, indicando os sentidos dos ciclos de voltametria. Notadamente temos o seguinte código de cores para as amostras: (█) ensaio A, (█) ensaio B (█) ensaio C e (█) ensaio D. Todas as medidas foram realizadas com 5,88 g/L de citrato de sódio e 3,0 g/L de sacarina sódica.

3.1.1 ANÁLISE DE DRX - SOLUÇÕES METANÓLICAS

A figura 13 apresenta um detalhe dos difratogramas das amostras dos ensaios A, B e D das amostras analisadas na figura 12. É possível notar que uma pequena incorporação de molibdato de sódio na solução não altera significativamente o resultado da microestrutura. Contudo a incorporação de 15% em volume do sulfato ferroso amoniacal em conjunto com 5% em volume do molibdato de sódio produziu uma drástica mudança na microestrutura, com a expansão da rede e a redução do tamanho grão, conforme pode ser visto na tabela IV.

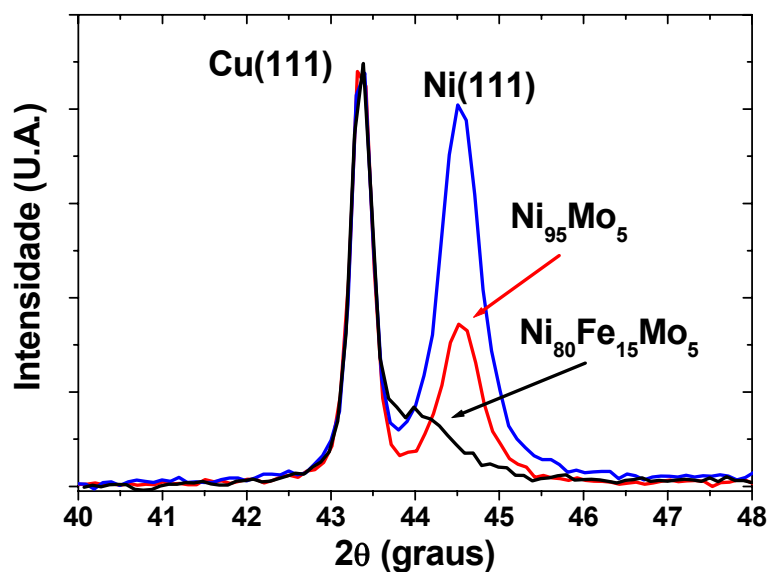


Figura 13 – Difratomogramas do plano (111) para as amostras dos ensaios: (**■**) ensaio A, (**■**) ensaio B e (**■**) ensaio D. Os números nas ligas representam a fração em volume utilizados na solução dos respectivos sais.

ENSAIOS	$\Delta d/d$ (%)	TG (nm)
A	- 0,01	17,2
B	+0,01	16,8
D	+0,82	10,1

Tabela IV - Valores de deformação e tamanho de grão extraído a partir dos difratogramas da figura 13 e relativos ao dados de níquel massivo. As larguras a meia altura assim como as posições angulares, foram obtidos do ajuste de Lorentzianas.

Apesar dos resultados serem animadores morfologicamente a introdução do molibdato de sódio nas soluções metanólicas acarretam na formação de micro esferas das ligas depositadas ao invés de filmes contínuos. Apesar dos esforços em aumentar o tempo de depósito e a concentração da sacarina sódica, este aspecto não foi contornado. Muito embora não haja um registro fotográfico destes depósitos a figura 14 fornece uma noção do que foi observado com uma lupa estereoscópica com magnificação de 50 vezes.

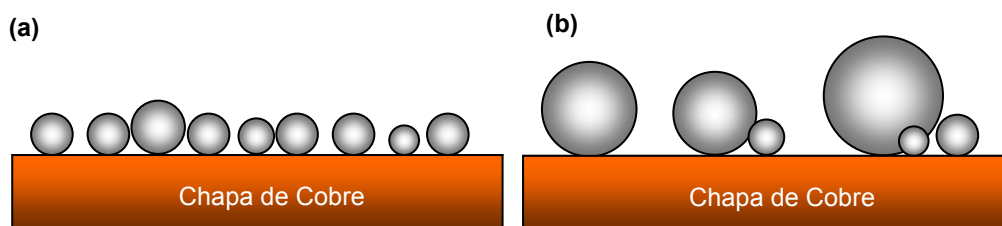


Figura 14 – Representação esquemática do ensaio D com (a) 600 s de depósito e (b) 2400 s de depósito. Estima-se que em (a) o tamanho das esferas é da ordem de 4 μm e em (b) seja da ordem de 20 μm .

Muitas tentativas com ensaios variando as concentrações relativas dos constituintes da solução foram realizadas. Contudo, a química estrutural de compostos de molibdênio pode induzir a formação de micro esferas³⁰ este comportamento foi sempre uma constante. O fato de não se conseguir produzir filmes das ligas Ni-Mo e Ni-Fe-Mo foi determinante para abandonar a rota das soluções metanólicas. A partir deste ponto foi tomada a decisão de iniciar os estudos com soluções aquosas.

3.2 ENSAIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Começou-se a estudar inicialmente a eletrodeposição de filmes de Ni puro na presença do citrato de sódio e da sacarina sódica. Posteriormente, foram feitos ensaios de sucesso na deposição da liga Ni-Mo, Ni-Fe, Ni-Fe-Mo e por último com a introdução do manganês. A seguir serão apresentados os dados bem sucedidos da eletrodeposição das ligas Ni-Fe-Mo e Ni-Fe-Mo-Mn.

A utilização de aditivos para a formação de ligas metálicas já é empregada a tempos nos processos eletroquímicos, para redução de tensões mecânicas nos filmes formados sobre diferentes substratos. Neste trabalho o uso de sacarina sódica foi incorporado para a redução de tensões mecânicas³¹ nos filmes. Ricq *et al.* tem reportado que a sacarina torna a cinética de deposição mais lenta favorecendo a formação de filmes com menor tensão e mais uniformes na superfície^{15, 32}. Com relação ao papel do citrato de sódio por Sanches *et al.*³³ tem reportado a utilização deste aditivo para manter o pH constante durante o processo de eletrodeposição. Além de ser o ligante para a

codeposição do molibdênio com os metais do grupo do ferro, conforme já foi mencionado no capítulo 2.

Neste trabalho a produção da liga de supermalloy foi realizada por deposição eletroquímica conforme descrito no capítulo 2 e neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões sobre os depósitos realizados sobre substratos de vidro revestidos com uma bicamada metálica de cobre e cromo.

3.3 ANÁLISE ELETROQUÍMICA

Para analisar as condições de deposição dos filmes da liga assim como o processo de eletrodeposição deste sistema, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. A técnica utilizada para a realização dos depósitos foi à deposição em modo potenciostático. Neste sentido, é imperativo determinar o potencial em que ocorre a redução dos íons junto à superfície do eletrodo de trabalho. Os processos de voltametria e eletrodeposição foram realizados com a solução sendo agitada em baixa velocidade de rotação (aproximadamente 100 rpm), sem nenhuma outra interferência durante o processo. As curvas de voltametria cíclica foram feitas com velocidade de 20 mV/s estão apresentadas na figura 15.

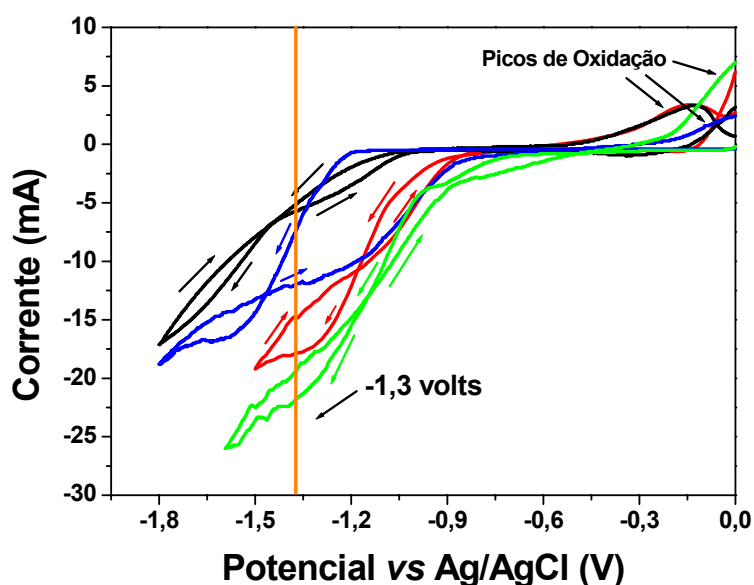


Figura 15 - Conjunto das voltametrias para as amostra 1 a 4, indicando os sentidos dos ciclos de voltametria. Notadamente temos o seguinte código de cores para as amostras: (█) amostra 1, (█) amostra 2, (█) amostra 3 e (█) amostra 4.

Em todas as curvas de voltametria, obtidas com referência ao eletrodo de Ag/AgCl, observa-se um laço que se forma no sentido dos potenciais catódicos e do retorno ao potencial zero. Este é o laço de nucleação onde o disparo da corrente catódica ocorre a potenciais mais negativos do que para quando o potencial retorna em direção ao potencial zero. Na seqüência observa-se o processo de hidrólise da água com o aumento da corrente, devido à evolução de hidrogênio até o ponto de retorno da varredura.

Os laços de nucleação são mais estreitos para as soluções de pH=3 do que para as soluções com pH=4 indicando que as diferenças de energia de nucleação e crescimento são menos distintas para pH=3 do que para pH=4.

Quando analisamos as curvas para as soluções que contém Manganês em sua constituição, vemos que apresentam uma grande diferença energética sugerindo que são formados complexos durante o processo de obtenção das curvas de voltametria, uma vez que o Manganês funciona como “bomba” de oxigênio, tendo em vista os mecanismos de eletrodeposição na presença de $MnSO_4$ e Na_2MoO_4 em solução aquosa³⁴.

Para as soluções de pH=4 (amostra 2 e 4) o laço de nucleação mais aberto na amostra 4, indica que as diferenças de energia para nucleação e crescimento são maiores. No entanto, o potencial de deposição de -1,3 V foi otimizado a partir das curvas de voltametria cíclica, assim uma alta densidade de corrente foi implementada. Isto ocorre devido ao sobrepotencial aplicado estar dentro da região do laço de nucleação para a deposição em modo potencioestático. O controle somente do potencial aplicado à célula eletrolítica acaba por induzir altas correntes ao sistema, resultando em filmes com uma morfologia mais rugosa para a amostra 4 em relação às outras amostras.

Quando a varredura prossegue no sentido anódico, as amostras sem Mn em pH=3 e pH=4 (amostras 1 e 2) apresentam um incremento da componente positiva da corrente para potenciais em torno de -0,3 V, os então denominados picos de oxidação. Com a presença do Mn ocorre um deslocamento destes picos para potenciais positivos, conforme pode ser visto na figura 15 para as amostras 3 e 4. Vale a pena ressaltar que este comportamento independe do pH, pelo menos na faixa analisada. De fato, a eletrodeposição de filmes de ftalocianinas de Mn revela um comportamento similar³⁵.

3.2.1 NUCLEAÇÃO

Cada amostra foi eletrodepositada com tempo médio de deposição de 40 minutos e o perfil de nucleação obtido é apresentado abaixo na figura 16. Muito embora as medidas não tenham sido realizadas nas condições ideais para o estudo de nucleação, é possível visualizar que para tempos muito menores que $t_{\text{máx}}$, a curva teórica para o modelo de nucleação instantânea e a curva experimental se superpõem.

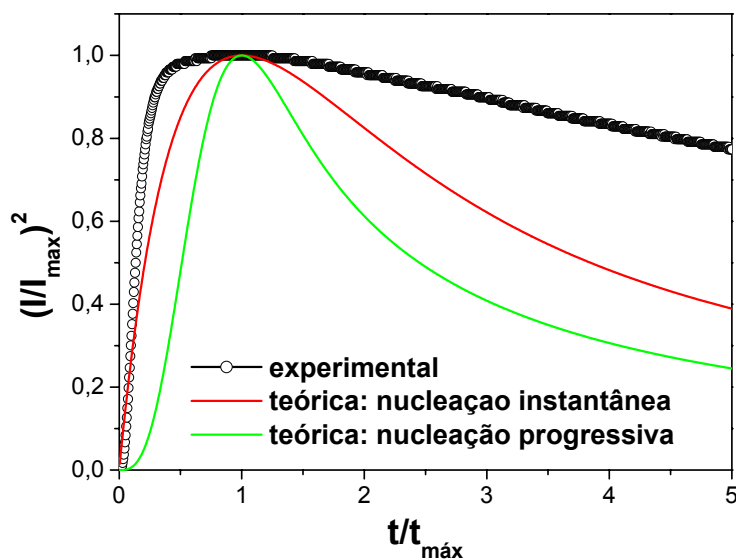


Figura 16. Curvas de nucleação teóricas e obtida no crescimento da amostra 4.

Para o estudo do processo de nucleação foi empregado o modelo teórico de Scharifker *et al.* ¹⁷ para analisar o comportamento da corrente com o tempo, onde a tendência para uma nucleação instantânea foi verificada para todas as amostras crescidas tanto para pH=3 ou pH=4, com e sem a adição de MnSO_4 na solução. Na figura 16 está sendo apresentada somente uma curva, pois o comportamento das demais foi uma repetição do mesmo.

3.3 ANÁLISES DE DRX E MEDIDAS DE TAMANHO DE GRÃO

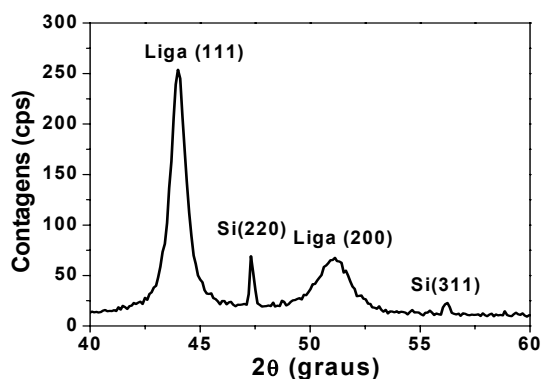


Figura 17 – Difratograma da amostra 1 para ilustrar as medidas em amplo intervalo angular. Os picos de cristais de silício são devidos ao pó de Si colocados ao lado da amostras como referência angular.

Na figura 17 está apresentado um difratograma ilustrativo para evidenciar que há outros planos da liga e a presença da difração do pó de silício utilizado para a correção da posição angular.

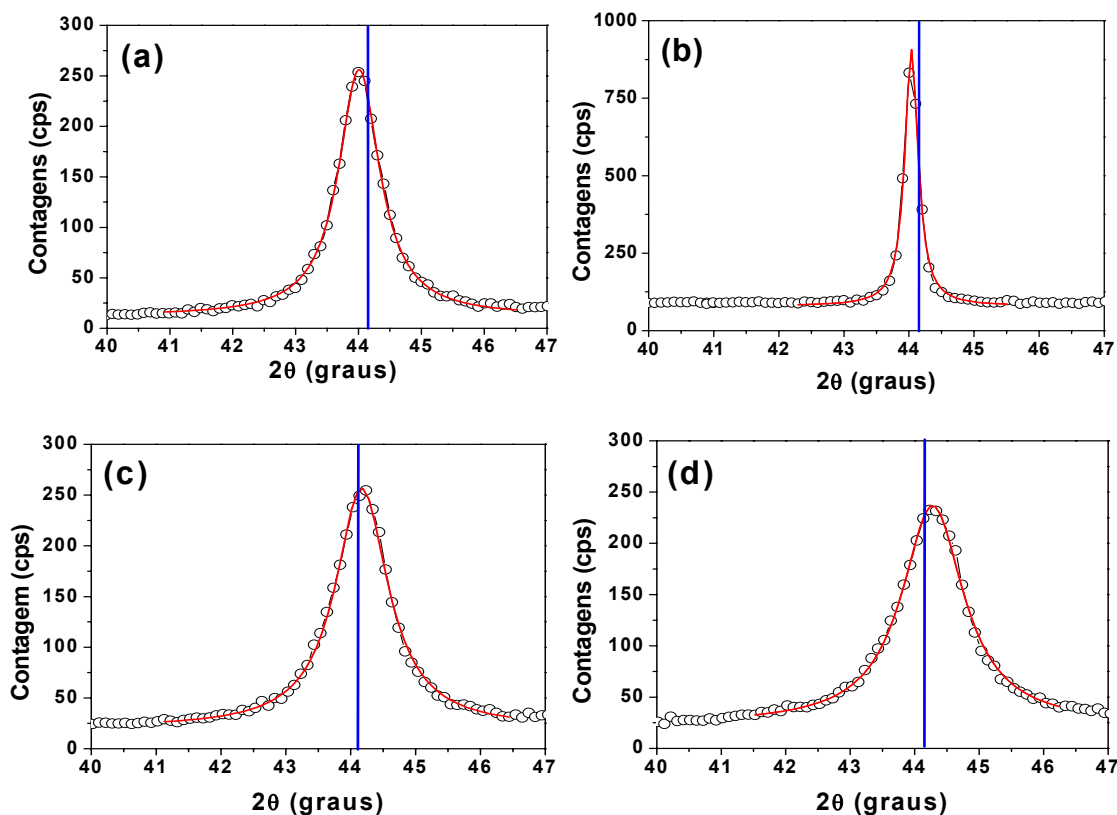


Figura 18 – Difratogramas do plano (111) para as amostras: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4. A linha azul indica a posição angular para o citado plano em amostras massivas de $Ni_{79}Fe_{16}Mo_4$. As curvas e vermelho são os ajustes de Lorentzianas para os planos (111) das amostras.

Na figura 18, são apresentados apenas os difratogramas das amostras evidenciando os deslocamentos angulares, tomando como referência a posição angular do plano (111) de amostras massivas ($d_{(111)} = 0,2051$ nm) da liga supermalloy³⁶.

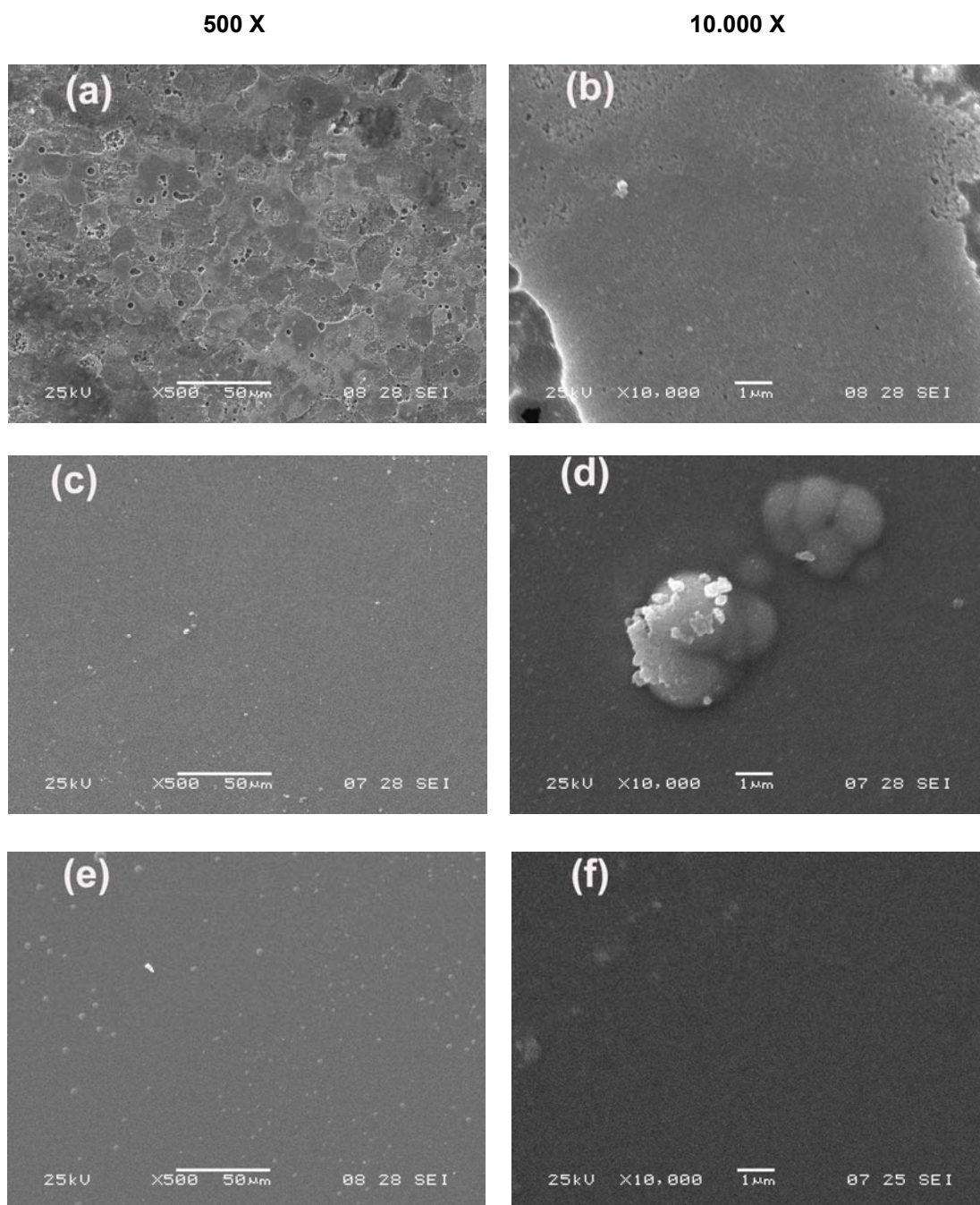
É importante notar que a influência dos parâmetros de deposição com os níveis de deformação ($\Delta d/d$) das amostras, indicados por essa medida. No entanto não se pode descartar que efeitos composicionais também possam contribuir para tanto. Outro aspecto a ser notado são as larguras a meia altura (*Full Width Half Maximum* – FWHM), obtidas a partir do ajuste das Lorentzianas que aplicados à formulação de Scherrer²⁰ possibilitaram determinar o coeficiente de correlação, o qual para amostras policristalinas pode ser considerado como o tamanho de grão (TG) na direção de crescimento do filme. Neste aspecto pode se ter a convolução do tamanho de grão com as microdeformações que também podem alterar a largura a meia altura. Para efeitos de simplificação, serão considerados a deformação plástica como causa dos deslocamentos angulares e o tamanho de grão para as medidas das larguras a meia altura. Na tabela V é mostrado os valores das deformações e dos tamanhos de grão para as amostras estudadas.

Amostras	$\Delta d/d$ (%)	TG (nm)
Amostra 1	+ 0,15	10,5
Amostra 2	+0,24	34,9
Amostra 3	-0,05	8,6
Amostra 4	-0,24	7,3

Tabela V - Valores de deformação e tamanho de grão extraídos a partir dos difratogramas da figura 18.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nesta seção serão apresentados os resultados da análise morfológica das amostras os quais estão mostrados na figura 19. Nesta figura são apresentadas as imagens relativas às magnificações de 500 vezes para uma observação menos pormenorizada, que contém uma fração significativa das amostras. Um detalhamento maior destas imagens pode ser observado para a magnificação de 10.000 vezes, revelando as sutilezas da morfologia de superfície.



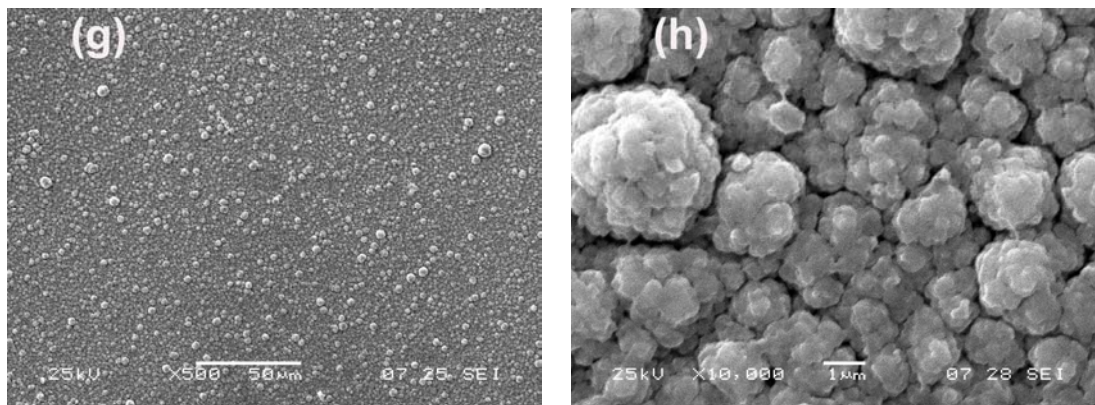


Figura 19 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários em magnificação de 500 vezes para as amostras: (a) amostra 1, (c) amostra 2, (e) amostra 3, (g) amostra 4. Magnificação de 10.000 vezes para as amostras: (b) amostra 1, (d) amostra 2, (f) amostra 3, (h) amostra 4.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários, foram obtidas com as amostras metalizadas com uma fina camada de ouro produzida pelo processo de “*sputtering*”. Isto garante um melhor contato elétrico em toda a superfície das amostras e aumenta a emissão de elétrons secundários.

Para as micrografias de baixa magnificação é possível observar que a morfologia para a amostra 1 (veja figura 19(a)) apresenta uma superfície bastante irregular como resultado provavelmente do processo do preparo das amostras para o MEV, descrito previamente na seção 2.2.6. Provavelmente o uso de ácido fluorídrico atacou não somente o substrato de vidro mas o filme eletrodepositado também. Para a amostra 2 (figura 19(c)), apresenta uma superfície mais suave com algumas formações arredondadas e alguns pontos mais claros e na maioria da região visualizada uma área bem regular que também ocorre para a amostra 3 (figura 19(e)), onde há também algumas formações arredondadas e uma área visualizada de maior suavidade com uma quantidade menor de pontos claros. Ao contrário das demais, a amostra 4 (figura 19(g)), apresenta uma superfície bem mais rugosa e homogênea na sua extensão. Quanto aos pontos claros, é conhecido que este tipo de contraste é representativo de regiões de baixa condutividade elétrica, onde a carga é conseqüentemente acumulada e por isto apresenta uma alto brilho em relação ao restante da imagem.

Na figura 19(b), a área selecionada foi a menos atacada no processo de preparação da amostra a fim de se ter uma informação morfológica mais realística desta amostra. Embora o filme esteja bastante corroído é possível notar certa regularidade, indicando uma eventual baixa rugosidade. A amostra 2 (figura 19(d)), apresenta um detalhe de um dos pontos claros. Observa-se aglomerados em torno de 3 μm composto de estruturas semi-esféricas (“calotas”) da ordem de 1 μm . Destas “calotas” presente na superfície, emergem pequenas estruturas regulares da ordem de 330 nm, indicando uma forma cristalina. A amostra 3 (figura 19(f)), apresenta as mesmas “calotas” porém com tamanho cerca de 5 vezes menor e menos definidas, como se ainda estivessem no interior do filme. Para a amostra 4, figura 19(h), a qual é uma amostra nitidamente rugosa, formações granulares de aspecto aproximadamente esférico, são compostas por inúmeros cristalitos de alto brilho, indicando, como na amostra 2, grandes regiões de acúmulo de carga elétrica.

3.5 ANÁLISES DOS ESPECTROS EDS

Para a análise de EDS as amostras foram preparadas da mesma maneira para a observação em MEV como descrito na seção 2.2.4, a não ser pelo fato de não terem sido metalizadas com ouro. Nas análises de EDS para baixa energia serão apresentados entre 0 e 2,5 keV para uma melhor visualização dos elementos mais leves, uma vez que as suas linhas de emissão são, em geral, de mais baixa energia. Observa-se em todos os espectros a linha Al $K\alpha$, devido a emissão de elétrons retro-espalhados que incidem na janela do detector de EDS. Em amostras muito finas há a possibilidade dos elétrons do feixe terem alcançado o suporte, que é feito de alumínio. A área analisada em todas as amostras foi de uma região magnificada 500 vezes isto corresponde a uma área de 0,035 mm^2 . O tempo de aquisição dos espectros foi de 1 minuto para todas as amostras. Os resultados da análise quantitativa estão apresentados na Tabela VI.

Espectros de EDS para Baixa Energia

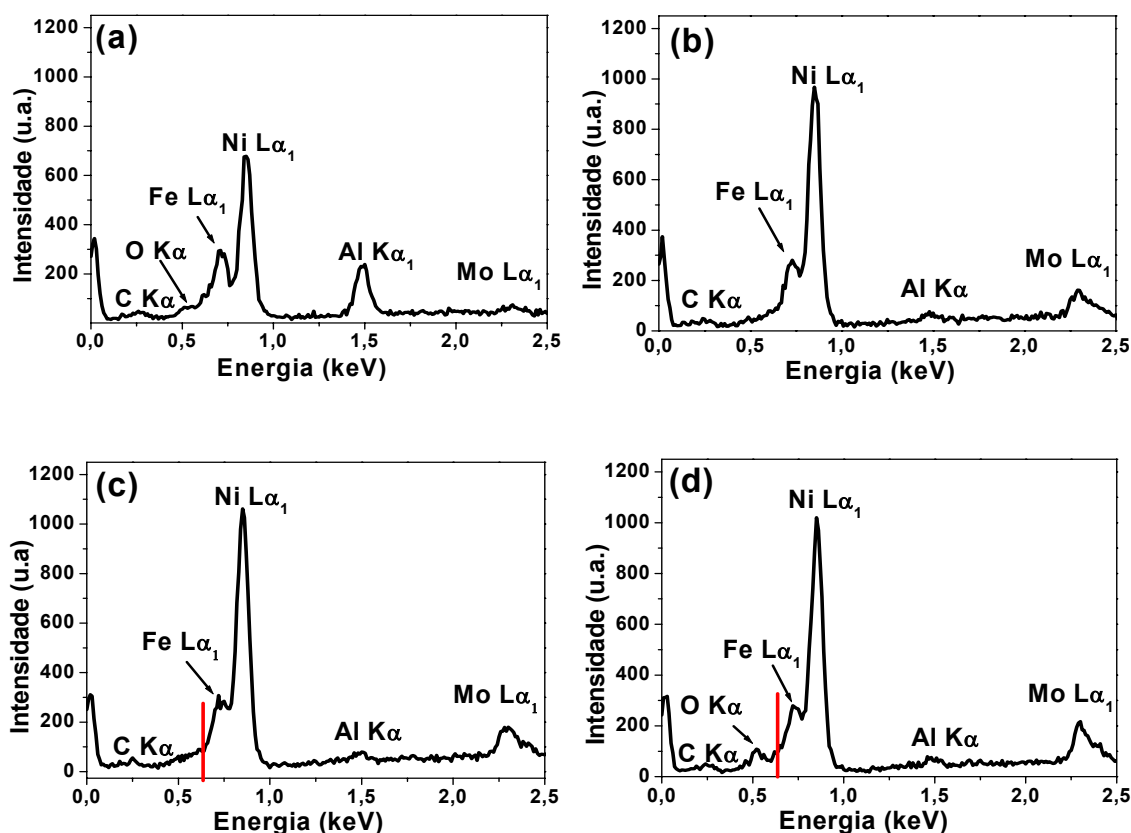


Figura 20 - Espectros de Energia Dispersiva para baixa energia para as amostras: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4. A linha vermelha indica a posição relativa do pico $L\alpha_1$ do Mn em 0,6 keV.

Na figura 20 (a) tem-se o espectro da amostra 1, o qual apresenta uma baixa contagem de carbono e oxigênio. No geral as contagens em baixa energia para a amostra 1 foram reduzidas devido a espessura da amostra preparada para a análise em MEV, mas podemos ver que há a presença de picos relativos às energias do: C $K\alpha$, O $K\alpha$, Fe $L\alpha_1$, Ni $L\alpha_1$, Al $K\alpha_1$, Mo $L\alpha_1$, a presença do pico relativo ao alumínio é devida a emissão de elétrons retro-espalhados associado a pequena espessura da amostra que está muito corroída, conforme mostra a figura 19(a).

Para a amostra 2, figura 20(b), não é detectado a presença de oxigênio incorporado a amostra e uma baixa contagem de carbono, C $K\alpha$. Pelos motivos acima mencionados há também o pico do alumínio em menor contagem. Além dos picos do C $K\alpha$, Fe $L\alpha_1$, Ni $L\alpha_1$, Al $K\alpha_1$, a “família” dos picos de molibdênio,

onde está identificado o pico mais intenso de sua “família” relativo à linha $L\alpha_1$ do molibdênio.

Para as amostras 3 e 4, figuras 20 (c) e (d), os resultados são similares à amostra 2. No entanto nesta faixa de energia do espectro EDS, não há a detecção do pico relativo ao manganês em baixa energia representado pela barra vermelha nos espectros (0,6 keV). No entanto, é visível o aumento da incorporação de oxigênio na amostra 4, indicando um alto grau de oxidação.

Espectros de EDS para alta energia

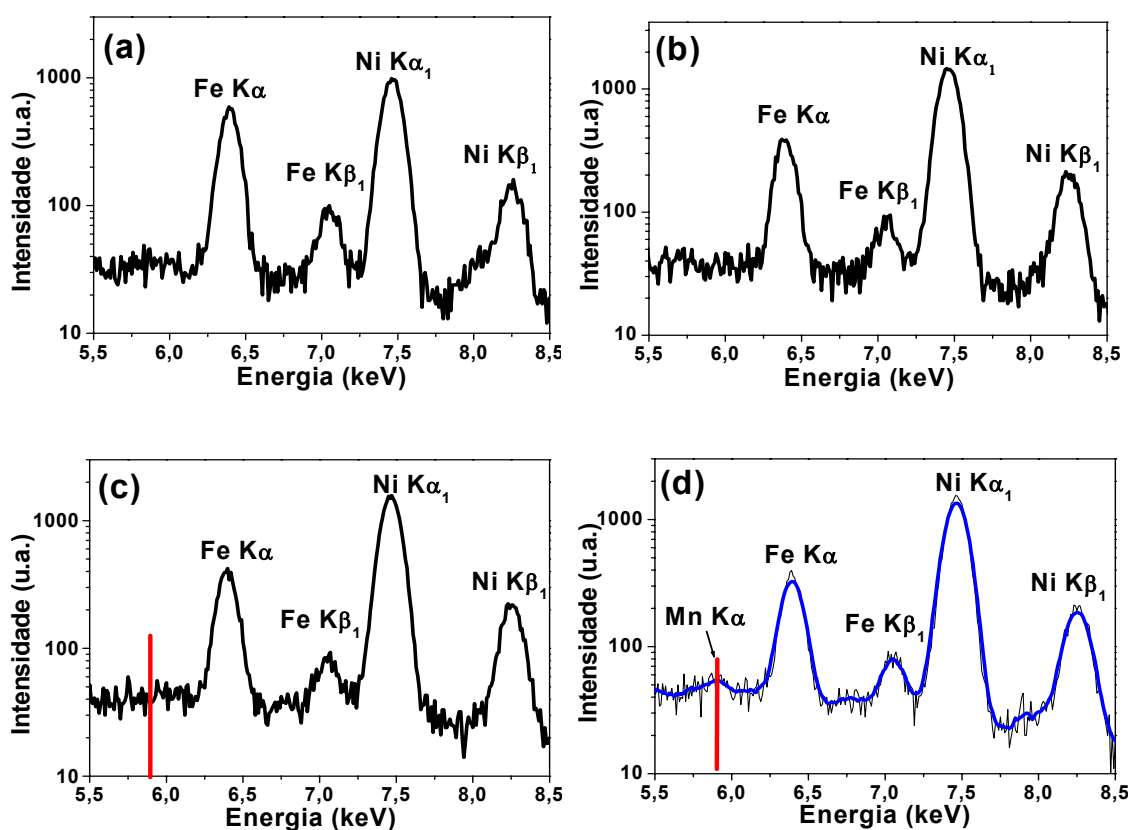


Figura 21 - Espectros de EDS de alta energia com escala logarítmica para as intensidades das seguintes amostras: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4. A linha vermelha indica a posição relativa do pico referente a linha $K\alpha$ do Mn em 5,89 keV. A linha azul é uma suavização do espectro para melhor discriminação do pico de Mn $K\alpha$.

Para a análise dos espectros de alta energia será tomado um tratamento mais geral, pois os espectros apresentam resultados semelhantes para as energias dos picos referentes a: Fe $K\alpha$, Fe $K\beta_1$, Ni $K\alpha_1$, Ni $K\beta_1$. Para as amostras sem manganês tanto para pH=3 e pH=4, as respostas na faixa de

alta energia a análise de EDS são semelhantes. Outro ponto a observar é com relação ao espectro da amostra 3, representado pela figura 21 (c), onde não é observado o pico relativo ao Mn $K\alpha$ indicado pela linha vermelha. Desta medida pode se estimar que a incorporação de Mn foi inferior ao limite de detecção da técnica de EDS que é 0,1 at. %.

Na amostra 4, o espectro representado na figura 21 (d), há indicação da incorporação do Mn devido a presença linha Mn $K\alpha$. A partir dos espectros das figuras 20 e 21, uma análise quantitativa utilizando o algoritmo ZAF, está apresentada sumariamente na tabela VI.

amostras	C (at.%)	O (at.%)	Ni (at.%)	Fe (at.%)	Mo (at.%)	Mn (at.%)	Composição da liga por EDS (at.%)
Amostra 1	5,74	2,28	66,57	24,51	1,08	0	Ni ₇₂ Fe ₂₇ Mo ₁
Amostra 2	19,26	0	68,03	10,39	2,32	0	Ni ₈₄ Fe ₁₃ Mo ₃
Amostra 3	20,87	0	66,05	10,32	2,75	-	Ni ₈₃ Fe ₁₃ Mo ₃ Mn.
Amostra 4	14,99	16,72	57,29	7,87	2,86	0,28	Ni ₈₄ Fe ₁₁ Mo ₄ Mn _{0,4}

Tabela VI - Dados de EDS para os filmes eletrodepositados. As análises quantitativas foram realizadas usando o algoritmo ZAF do programa Voyager Six da empresa Thermo-Noran.

3.5 ANÁLISE DE XPS

As análises de XPS foram efetuadas nas amostras eletrodepositadas e ainda junto do substrato de vidro para tanto uma porção da amostra foi cortada e montada no suporte de amostras do XPS. Na figura 22 tem se o “survey” das amostras 1, 3 e 4. Além dos elementos já esperados tais como Ni, Fe, Mo, O e C, os espectros de XPS mostram a presença de Si e Na. Como igualmente esperado não foi detectado Mn, pois a quantidade na liga esta abaixo do limite mínimo de detecção desta técnica (3 at. %). Devido à presença de pequenas regiões do substrato de vidro que estavam expostas observa-se a presença de Si nos espectros. Como não foi detectado Na nos espectros de EDS é razoável supor que a presença de Na seja restrita a superfície do filme. Vale a pena destacar que não foram detectadas contaminações superficiais por S o qual é um constituinte da sacarina sódica.

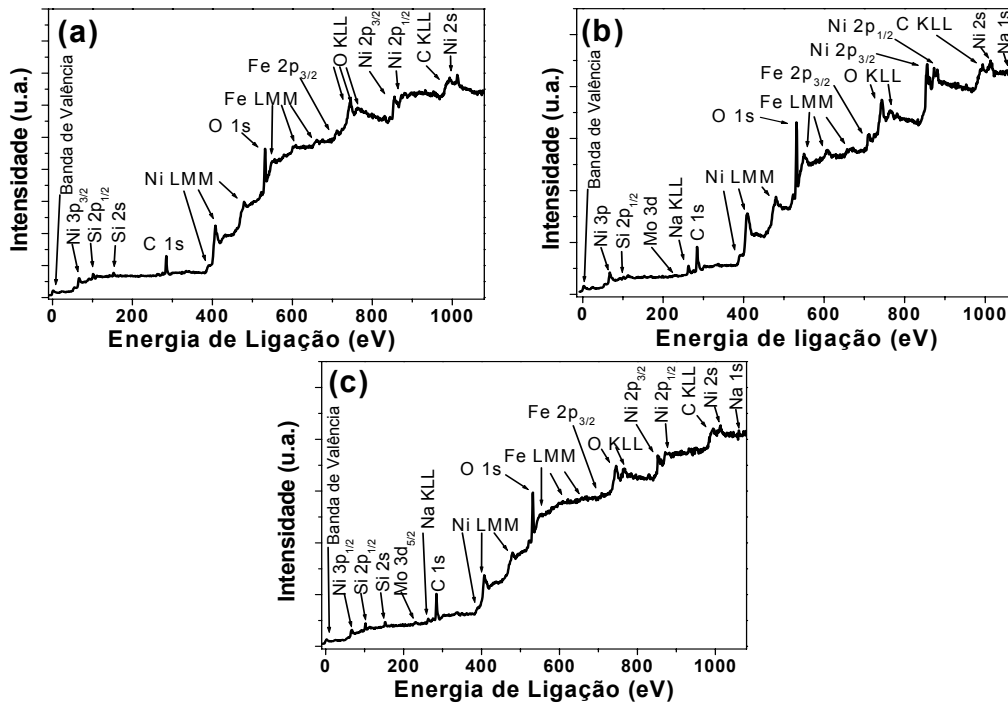


Figura 22 - Espectros para amostras com limpeza realizada por 30 minutos. (a) amostra 1, (b) amostra 3 e (c) amostra 4. As medidas foram realizadas com a linha Mg K α (1.253,6 eV) sem monocromador e a limpeza foi realizada com um feixe de íons de argônio com energia de 3 keV e uma corrente de 5 μ A.

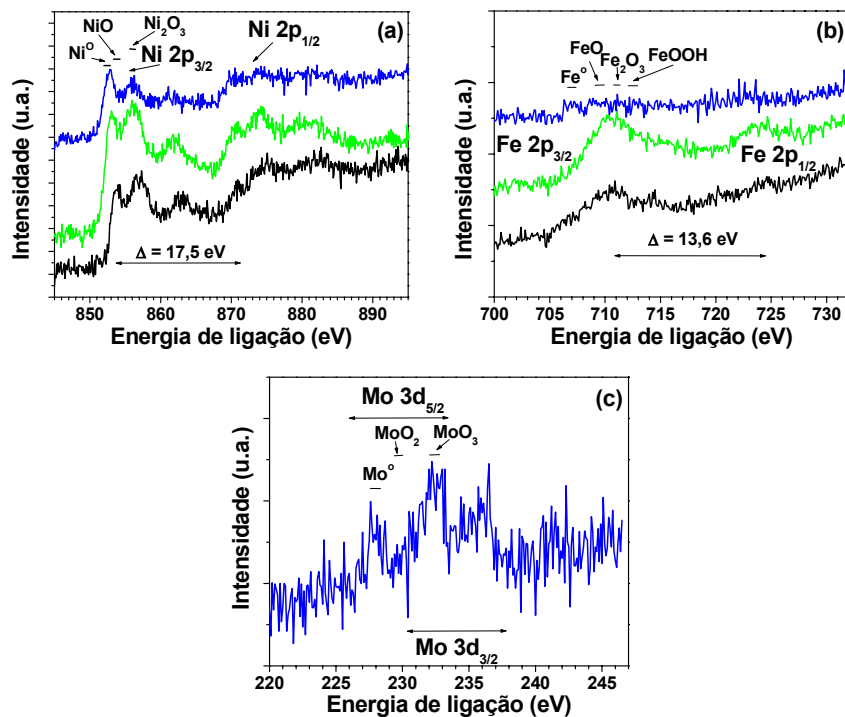


Figura 23 - Detalhes dos espectros de XPS nas faixas de energia do Ni 2p em (a), Fe 2p em (b) e para o Mo 3d em (c). As cores representam as amostras analisadas do seguinte modo: (■) amostra 1, (■) amostra 3 e (■) amostra 4. Estas medidas foram obtidas após 30 minutos de limpeza, como na figura 19.

Como se pode notar na figura 23 (a) as amostras 3 e 4 apresentam alguma contribuição de níquel metálico com uma intensa contribuição de níquel reagido com oxigênio formando Ni_2O_3 , sendo que possivelmente haja também alguma contribuição de NiO . Contudo após 30 minutos de limpeza a amostra 1 é dominada pelo NiO . Na figura 23 (b) observa-se o predomínio de Fe_2O_3 para as amostras 1 e 3, contudo há fortes contribuições de óxido-hidróxido de ferro FeOOH e possivelmente do monóxido de ferro FeO . Indicando a presença de Fe(II) e Fe(III) . A análise do espectro da figura 23 (c) para amostra 4 mostra algum Mo metálico e a presença de Mo(IV) e Mo(VI) na forma dos óxidos MoO_2 e MoO_3 , respectivamente. Resultados de espectroscopia Raman revelam que entre os óxidos de Mo em ligas eletrodepositadas de Co-Mo^{37} estavam presentes apenas MoO_2 e MoO_3 em concordância com os resultados de XPS apresentados neste trabalho. Contudo não se descarta a presença de óxidos mistos hidratados de manganês e molibdênio, conforme o trabalho de Nakayama *et al.*³⁴.

3.6 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização foram efetuadas no AGFM instalado no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano da amostra. Para cada amostra é apresentado o gráfico geral das medidas de Magnetização versus Campo Magnético ($M \times H$), na figura 24. O detalhe é uma ampliação em mesma escala para todas as amostras para uma melhor visualização do campo coercivo (H_c).

As amostras apresentam comportamento ferromagnético com valores de remanência compatíveis com amostras eletrodepositadas, desta liga³⁸. Além disso, alcançam valores próximos a saturação com campos externos relativamente baixos (100 Oe). Os valores de campo coercivo são baixos mais ainda acima do valor encontrado para amostras massivas (0,006 Oe)¹ e de amostras eletrodepositadas na presença de campo magnético externo³⁸, que apresentam campo coercivo de 0,556 Oe, veja a tabela VII.

Um ponto a ser observado no tocante as medidas de magnetização de remanência e saturação, é que nas medidas de magnetização foi dado

preferência na otimização dos parâmetros para a obtenção dos valores de H_c . Neste sentido, as medidas do campo de saturação (H_s) e da magnetização de remanência (M_r) ficaram a desejar com relação a valores de precisão.

Amostras	H_c (Oe)	M_r (%)
Amostra 1	1,8	37
Amostra 2	11,2	45
Amostra 3	1,3	12
Amostra 4	3,7	28

Tabela VII - Dados de caracterização magnética sendo os dados de magnetização de remanência somente para comparação.

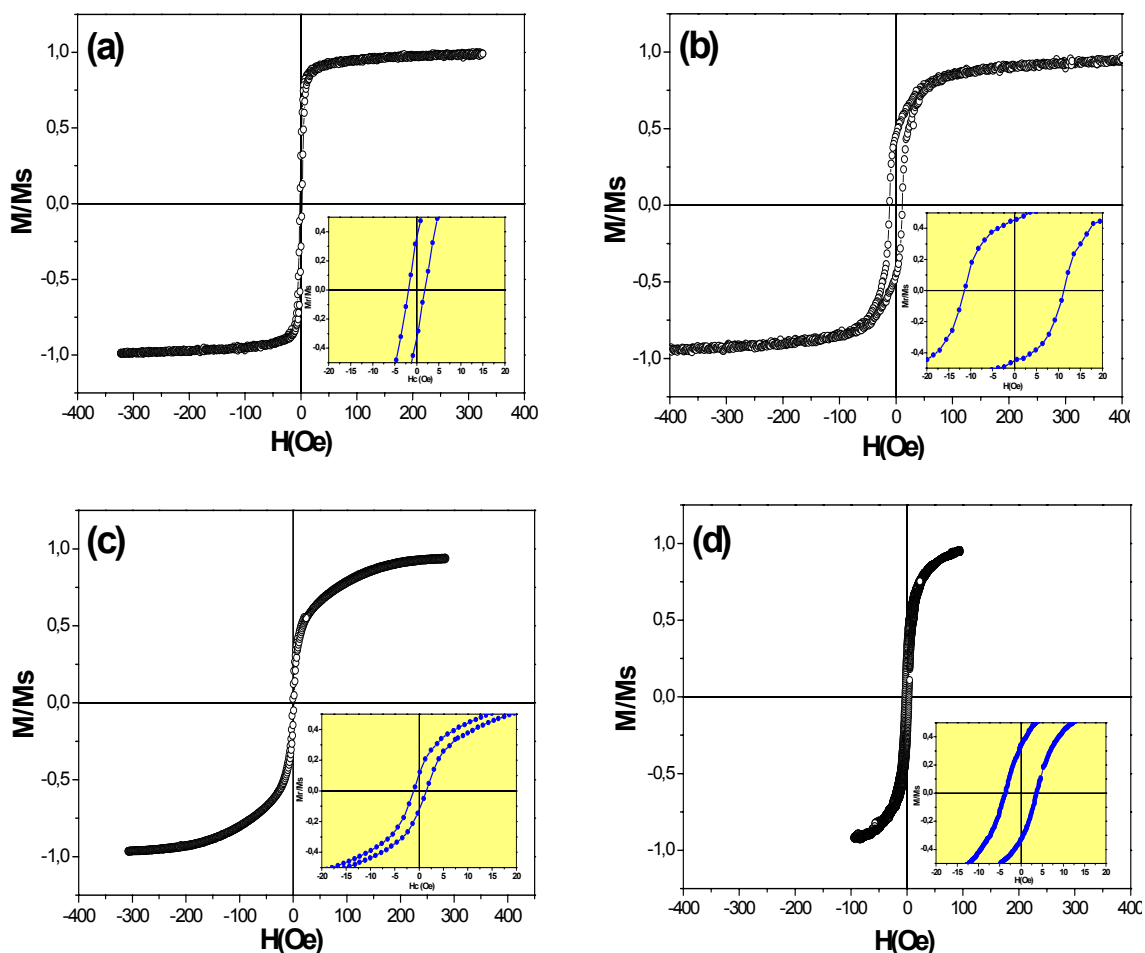


Figura 24 - Gráfico de magnetização para as amostra: (a) amostra 1, (b) amostra 2, (c) amostra 3, (d) amostra 4. Em detalhe é apresentado o campo coercivo para cada amostra todos representados na mesma escala para fins de comparação.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os mecanismos de crescimento da liga supermalloy e sua topologia em diferentes ensaios. Vários aspectos do processo de obtenção desta liga pela via eletroquímica foram investigados, tais como: o uso de soluções metanólicas, uma pequena variação do pH e a incorporação de uma reduzida quantidade de sulfato de manganês (0,5 % em volume) nas soluções aquosas.

4.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS - SOLUÇÃO METANÓLICA

No tocante aos resultados com soluções metanólicas, foi constatado que é possível obter filmes de metais de transição do grupo do ferro, assim como as ligas entre estes elementos. Contudo o fato mais intrigante é a produção de esferas das ligas nas quais havia a presença de molibdênio na sua composição. O trabalho de Müller *et al.*³⁹ fornece alguma luz sobre este aspecto. Este é um tema bastante complexo, mas segundo os autores tudo está baseado na construção de um polioxidomolibdato, ou melhor $\{(Mo)Mo_5\} \equiv [(Mo)Mo_5O_{21}]^{6-}$, conforme apresentado na figura 25.

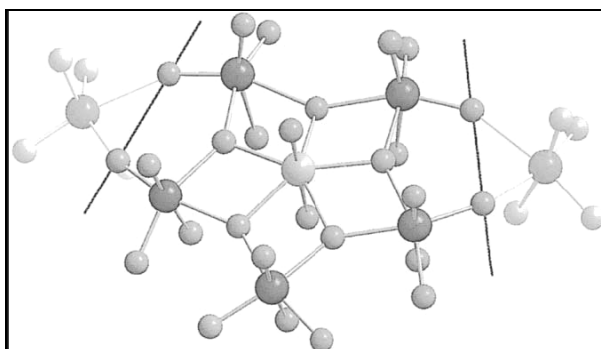


Figura 25 – Representação esquemática do $\{(Mo)Mo_5\}$. Nesta estrutura molecular há um Mo ao centro(cinza claro) cercado de cinco átomos de Mo (cinza escuro). As demais esferas menores representam os átomos de oxigênio³⁹.

Este polioxidomolibdato forma a base de uma estrutura pentagonal com um átomo de molibdênio no centro da face e os cinco restantes nos vértices do

pentágono. Esta estrutura é ligada a mais cinco similares. Contudo esta superestrutura não pode assumir uma configuração bidimensional que tenha simetria de translação. Porém quando esta superestrutura se fecha pode formar um dodecaedro, conforme ilustra a figura 26. Este dodecaedro passa a ser a semente para o crescimento de estruturas ainda maiores de aspecto esférico.

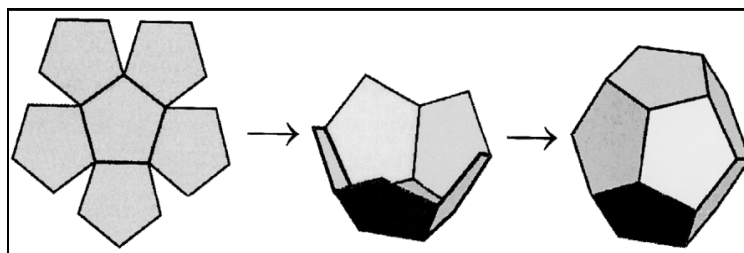


Figura 26 – Construção do dodecaedro a partir do polioxidomolibdato $\{(Mo)Mo_5\}^{39}$.

Com relação à origem destes compostos é fato que as rotas químicas afetam sobre maneira a sua formação. O fato deste aspecto não ter sido observado em soluções aquosas é um outro ponto em aberto. Porém pode-se estimar que a menor solubilidade em metanol seja devido a água ($\bar{p} = 6,1605 \times 10^{-30}$ Cm) ser mais polar que o metanol ($\bar{p} = 5,6610 \times 10^{-30}$ Cm), isto é, possui um maior momento de dipolo elétrico (\bar{p}). Este fator, provavelmente favorece a formação da estrutura do polioxidomolibdato, como mostrado na figura 25. Este é um assunto, que por si, é bastante complexo e deste modo foge ao escopo deste trabalho. Portanto não será investigado este aspecto por divergir do objetivo primário deste trabalho, o qual é a formação de filmes da liga supermalloy por eletrodeposição.

4.2 ANÁLISE DE RESULTADOS – SOLUÇÃO AQUOSA

Através de uma análise detalhada da influência de uma diminuta quantidade de sulfato de manganês em solução aquosa. Estas análises serão incrementadas pela variação de dois valores de pH da solução. Deste modo tem se a intenção de compreender como estes parâmetros influenciaram a morfologia, a composição da liga assim como a sua microestrutura cristalina e as propriedades magnéticas a temperatura ambiente. É importante ressaltar que os dados aqui descritos em termos de comparação com os resultados da literatura, foram realizados sem a presença de um campo magnético externo durante o processo de eletrodeposição e sem um posterior tratamento térmico.

Em face dos resultados de voltametria cíclica apresentado na figura 15, pode-se observar a presença de laços de nucleação para todas as amostras. Este comportamento evidencia uma considerável diferença entre a energia necessária para nuclear e para crescer a liga em estudo. Segundo Ricq *et al.*¹⁵ a presença da sacarina sódica na eletrodeposição de ligas magnéticas de Co-Fe, desloca o potencial de depósito para valores mais negativos. O motivo alegado é que a sacarina sódica é adsorvida preferencialmente sobre os sítios ativos da superfície do eletrodo de trabalho^{15, 32}. Portanto, para iniciar o processo de nucleação é necessário remover as moléculas orgânicas da sacarina sódica da superfície. Uma vez criada uma primeira camada da liga, o custo energético para o crescimento passa a ser menor trazendo o potencial para valores menos negativos. Como os potenciais de depósito foram fixados no valor de -1,3 volts (vs Ag/AgCl) para ocorrer a nucleação um sobre-potencial foi estabelecido durante o crescimento dos filmes, sendo mais acentuado na amostra 4.

Como esperado, o efeito do sobre-potencial promove um aumento na taxa de deposição a qual acarreta num crescimento predominantemente 3D. Isto foi confirmado pela análise das curvas de cronoamperometria. A confrontação dos modelos de nucleação instantânea (3D) e nucleação progressiva (2D) com os resultados experimentais, revelam de forma inequívoca o modo de crescimento 3D como visto na figura 16. Portanto, pode se presumir que este seja mais um efeito reforçado pela presença da sacarina sódica.

A respeito da influência do manganês nas soluções, pode ser feita uma observação das curvas de voltametria cíclica. É possível notar um comportamento ainda não compreendido, pois se observa que no pH=3 a presença do sulfato de manganês desloca as curvas de polarização catódica para potenciais menos negativos. Enquanto que no pH=4 a presença do sulfato de manganês inverte o comportamento, sendo o deslocamento das curvas de polarização catódica para potenciais mais negativos. Outro aspecto que pode ser observado é o deslocamento dos potenciais de oxidação para potenciais mais positivos os picos tanto para pH=3 quanto para pH=4. Este comportamento pode ser também observado na eletrodeposição de Mn através de moléculas complexas de metaloftacianina³⁵. Provavelmente este comportamento está associado às espécies que complexam na solução.

Vale ainda ressaltar que com o aumento do pH a incorporação de níquel, ferro e principalmente molibdênio na liga cresceu como relatado por Beltowska *et al.*⁷. Neste trabalho mostramos que além do pH, a presença de manganês na solução eletrolítica em pH=4 promoveu também um incremento de molibdênio e oxigênio na liga como pode ser visto nos resultados de EDS (figuras 20 e 21).

Para algumas amostras a análise por XPS detectou oxigênio e carbono sendo que a técnica de EDS não detectou tão significativamente. Lembrando que na técnica de XPS analisa uma superfície da ordem de 1 nm em profundidade e que o processo de limpeza permite uma taxa de desgaste de 10 nm/hora. Portanto, a profundidade sondada após 30 minutos de limpeza é de 5 nm, muito aquém da espessura do filme que é da ordem de ~3 µm. Em virtude da característica da técnica de EDS sondar um volume maior e com profundidade maior (da ordem de 1000 nm), é possível interpretar que o registro dado pelo EDS é mais próximo da realidade da amostra.

No tocante a contaminação de sódio detectada por XPS, é razoável supor que esta contaminação observada pela técnica é apenas na superfície. Tendo em vista a não constatação de sódio no interior do filme por EDS, uma vez que a técnica de EDS é mais sensível para quantificação. A origem da presença do sódio na superfície dos depósitos podem ser duas a princípio. A primeira alternativa seria a redução do íon sódio, $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$. Esta possibilidade pode ser descartada, pois esta redução só ocorre em -2,714 V *versus* eletrodo de hidrogênio (normal hydrogen electrode – NHE), uma vez

que os filmes foram depositados a $-1,3\text{ V}$ versus eletrodo de (Ag/AgCl). A segunda proposta seria um pequeno desequilíbrio de carga que ocorra na superfície do depósito atraindo íons Na^+ solvatados em solução.

Com relação às espécies de níquel, ferro e molibdênio, as medidas de XPS mostram que há Ni e Mo metálicos na superfície das amostras e que as espécies de óxidos formados revelam a presença de Ni(II), Ni(III), Fe(II), Fe(III), Mo(IV) e Mo(VI). No entanto, em um aspecto as duas técnicas concordam: O aumento do pH assim como a presença de manganês aumenta a incorporação de molibdênio e que nenhum enxofre tenha sido incorporado ao depósito, dentro dos limites das técnicas utilizadas.

Morfologicamente há alguma similaridade entre as amostras 1, 2 e 3, evidenciando uma baixa rugosidade. Embora tenha sido verificado na amostra 1 uma menor resistência ao ataque do ácido fluorídrico (HF), utilizado na confecção das amostras para a análise em MEV. A redução da resistência à corrosão em ligas de Co-Mo eletrodepositadas sobre chapas de cobre tem sido estudadas e uma correlação entre a baixa incorporação de Mo nos depósitos e a menor resistência à corrosão tem sido estabelecida⁴⁰. Realmente foi detectado um empobrecimento de Mo na amostra 1, conforme está apresentado na tabela 4. No tocante as amostras 1, 2, 3 e 4 pode-se observar que o aumento do pH de 3 para 4 e a presença de 4 mg de sulfato de manganês em 100 mL de solução produz um evidente efeito na taxa de deposição da amostra 4, onde a morfologia visivelmente rugosa é constatada apesar da concentração de 3 g/L de sacarina sódica na solução.

Estes resultados tiveram reflexos na microestrutura e nas propriedades magnéticas conforme podem ser vistas nas figuras 15 e 21 respectivamente. Através dos dados extraídos das tabelas 2 e 4, pode-se construir algumas discussões sobre a influência do pH e do Mn nas propriedades microestruturais e magnéticas das amostras.

Relativo a microestrutura, o deslocamento angular do pico (111) da liga é pequeno para metais. Contudo presumir que a causa deste efeito possa ser apenas a composição é uma hipótese razoável entre a amostra 1 e as demais. Porém as estequiometrias medidas para as amostras 2 a 4 não diferem significativamente. Portanto é igualmente razoável assumir que estes

deslocamentos possam ser oriundos de outros efeitos, como por exemplo: as deformações plásticas nos grãos. O mecanismo que promove estes resultados não está esclarecido e necessitam de maiores investigações.

A figura 27 mostra de forma indireta a influência da presença do sulfato de manganês e do pH na corrente de deposição e no tamanho de grão (TG). Observa-se que a queda nos valores de corrente são acompanhadas de um aumento no tamanho de grão. Duas conclusões podem ser tiradas a partir da figura 27. Primeiro, a presença do sulfato de manganês reduz significativamente a corrente ao reduzir o pH. Em segundo, que o aumento do pH sem a presença do sulfato de manganês aumenta visivelmente o tamanho médio dos grãos.

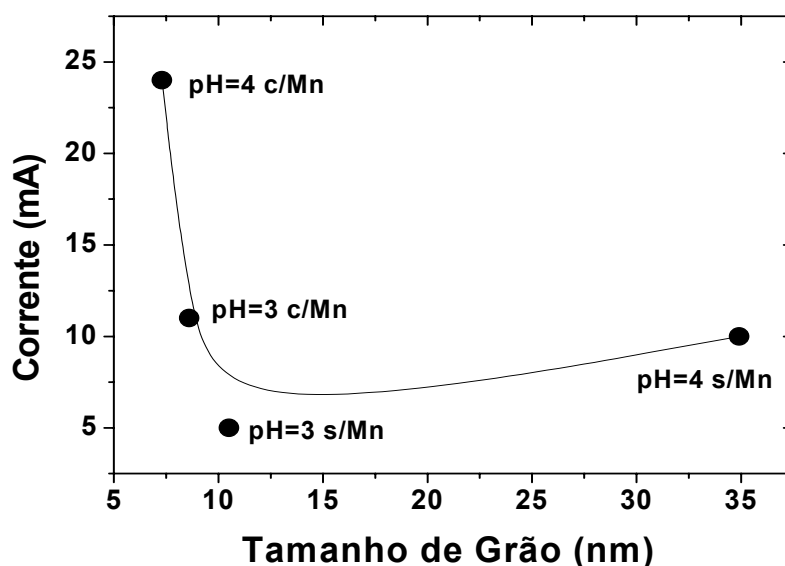


Figura 27 - Gráfico da corrente em função do tamanho de grão. A curva é apenas um guia para os olhos.

Este aspecto pode ser interpretado com o auxílio do comportamento da corrente para estes depósitos. Para ligas de Ni-Mn é conhecido que para elevados valores de densidade de corrente em $\text{pH} > 3$, os grãos são colunares⁴¹. Além disso, é razoável supor que grãos menores sejam esféricos em virtude da grande superfície na região de contorno de grão, a qual é bem mais desordenada. Baseados neste argumento, pode-se tomar como referência que esta seja a forma dos grãos da amostra 4, isto é esférico. Pelo trabalho de Scharifker e Hills¹⁷ pode ser considerado que a corrente seja proporcional ao

número de núcleos depositados, no modelo de crescimento é instantâneo (3D), que é o caso destas amostras. Pelos dados de tamanho de grão e de corrente pode-se observar que a amostra 3 feita com pH=3, porém com Mn, tem um aumento de 63 % no TG em relação a amostra 4, enquanto que a corrente registra uma redução de 54 %. Considerando o volume esférico dos grãos nas amostras 4 e 3 pode-se calcular que o volume dos grãos da amostra 4 (204 nm^3) cresce de 63% na amostra 3 (333 nm^3). Portanto, reduzir pela metade a corrente da amostra 4 para a amostra 3 foi acompanhada pelo aumento de um pouco mais que o dobro volume e conseqüentemente a densidade superficial de núcleos caiu pela metade acompanhando o crescimento do volume.

Aplicando o mesmo raciocínio para a amostra 1, o seu volume calculado usando um modelo esférico fornece um volume de 606 nm^3 . Isto representa um crescimento de 82 % no volume e uma redução na corrente de 54 %, em relação à amostra 3. Se voltarmos a aplicar este raciocínio para a amostra 2 teremos um volume de 22.257 nm^3 enquanto que a corrente cresceu para 10 mA. Isto representaria um crescimento no volume de 3.573% e de 100% para corrente. Portanto pode-se facilmente observar que o modelo de grãos esféricos não se aplica na amostra 2. Visto que não foi possível à visualização dos depósitos no microscópio eletrônico de transmissão uma outra abordagem se faz necessária. Partindo da hipótese de que o crescimento instantâneo possa ocorrer de modo colunar, neste caso com a formação de grãos cilíndricos, pode-se estimar que a base do cilindro ocupe uma área aproximadamente duas vezes menor que a área projetada dos grãos esféricos da amostra 1 e que a sua altura seja a determinada pela a medida do TG por difração de raios X, o qual mede o grão ao longo da direção de crescimento do filme. Neste caso o volume da amostra 2 seria de 1511 nm^3 o que corresponde a um pouco mais que o dobro do volume da amostra 1. Portanto este resultado colabora fortemente para que a hipótese de um crescimento colunar seja consistente para a amostra 2. Um melhor entendimento deste raciocínio pode ser obtido através da observação da figura 28.

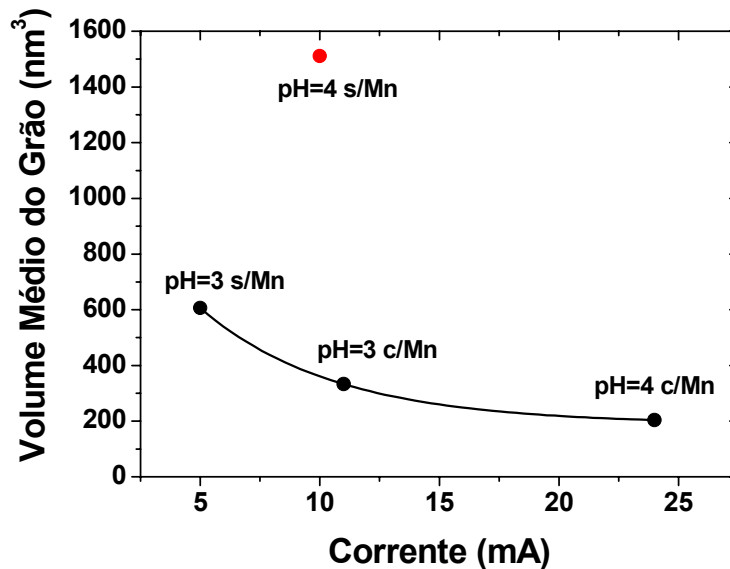


Figura 28 – Gráfico do volume médio de grão em função da corrente. Os pontos pretos representam os grãos com volume esférico e o ponto vermelho os grãos de crescimento colunar. A curva é apenas um guia para os olhos.

Neste contexto ainda se pode considerar válida a hipótese de crescimento esférico para as amostras 1, 3 e 4. Enquanto que o repentino aumento do TG na amostra 2 pode ser argumentado coerentemente, como uma mudança no modo de crescimento dos grão do filme. Além disso, pode-se registrar que na presença do sulfato de manganês, o aumento do pH implica num drástico aumento de corrente e uma conseqüente redução do volume médio dos grãos. O mesmo não é observado sem a presença do sulfato de manganês. Verifica-se que o aumento do pH aumenta a corrente (2X), mas a maior variação ocorre no aumento do volume médio dos grãos, 2,5 vezes.

Se compararmos as amostras 2 e 3, ambas possuem curvas de ciclo voltamétricas similares (veja a figura 15). As análises composicionais por EDS revelam quantidades relativas similares (veja a tabela VI). A corrente de depósito foi igualmente similar entre as amostras 2 e 3. Contudo não foi feita uma análise das correntes parciais e no pH=3 há o favorecimento para a evolução de hidrogênio. Deste modo, uma possibilidade para explicar este comportamento está na eficiência no crescimento do depósito. Muito embora as amostras sejam similares a cinética efetiva no processo de nucleação e crescimento foi diferente e isto explicaria a enorme diferença no TG e conseqüentemente no modo de crescimento dos grãos.

Agora se deve analisar a influência do pH e da presença de Mn nos depósitos com relação ao campo coercivo (H_c) e a microestrutura. A figura 29 apresenta a correlação do H_c com o tamanho de grão.

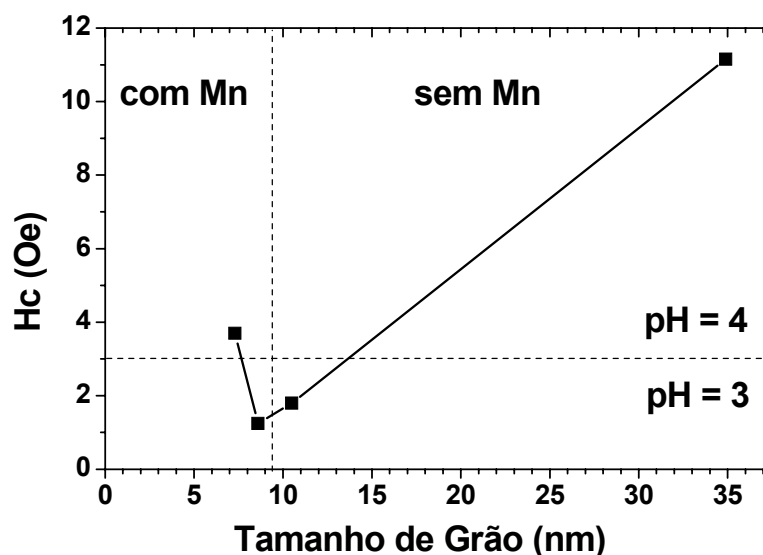


Figura 29 - Gráfico sobre a dependência do campo coercivo (H_c) com o tamanho de grão. A curva é apenas um guia para os olhos.

Pode ser observada uma tendência para uma dependência linear do H_c com TG. Realmente isto tem sido relatado na literatura nesta faixa de tamanho de grão ⁴². No entanto o mais interessante a ser observado é que a presença do sulfato de manganês na solução pouco afeta o H_c , em comparação com o pH. Pois os menores valores de H_c são para as amostras produzidas no pH=3, independentemente da presença do sulfato de manganês na solução. Neste caso a “receita” para se produzir amostras com menores valores de H_c , sem um posterior tratamento térmico, devem ser confeccionadas com os menores TGs. Estes resultados podem ser obtidos mais facilmente quando as amostras são produzidas em pH=3 e apresentando grãos aproximadamente esféricos. Isto porque aumenta a probabilidade de que no interior dos domínios ferromagnéticos haja mais que um grão reduzindo os efeitos de parede de domínio que contribuem para o aumento do H_c ¹.

Nos resultados de magnetometria, as amostras com sulfato de manganês na solução apresentam distintas diferenças no perfil das caracterizações magnéticas. Qualitativamente a evolução da magnetização para a saturação é mais suave nas amostras eletrodepositadas a partir de soluções com a presença do sulfato de manganês, como pode ser visto na figura 24.

Muito embora as medidas do campo de saturação (H_s) careçam de precisão e por isso devam ser refeitas, as medidas da magnetização de remanência (M_r) não estão muito distantes do seu valor real, particularmente nas amostras sem Mn. Estas amostras sugerem possuir maiores valores de H_s e uma evolução menos abrupta da magnetização com o campo aplicado, resultando em menores valores de remanência. Uma explicação para este comportamento deva ser provavelmente a presença de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) com comportamento antiferromagnético⁴³, formados na matriz do filme. Muito embora as medidas de XPS tenham indicado a presença de NiO na superfície das amostras (com exceção da amostra 2 que não foi analisada) este comportamento não seria possível se no seio do filme não estivesse presente o NiO. Portanto a provável presença de NiO no interior das amostras deva ser devido a presença do sulfato de manganês na solução, o qual aumenta a incorporação de oxigênio no depósito.

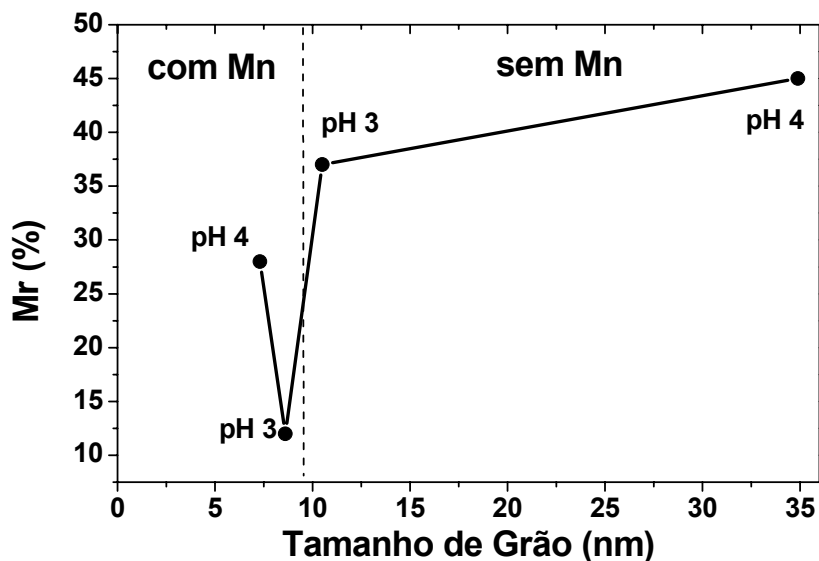


Figura 30 - Gráfico sobre a dependência da magnetização de remanência (Mr) com o tamanho de grão. O pH de cada amostra está indicado junto ao símbolo. A curva é apenas um guia para os olhos.

A figura 30 explora a correlação do tamanho de grão com a magnetização de remanência. Com relação ao tamanho de grão o mesmo comportamento é observado, isto é, os maiores valores de remanência estão associados às amostras com maior TG. Entretanto, neste caso observa-se uma menor dependência da remanência com o pH e em contrapartida uma maior influência do sulfato de manganês na solução. Os resultados sugerem que enquanto o H_c possui uma maior dependência da nanoestrutura, a magnetização de remanência possui uma maior influência nos compostos formados, particularmente o óxido de níquel. Infelizmente não foi possível fazer uma análise semi-quantitativa da fração de NiO nas diferentes amostras.

Diante do conjunto de medidas a “receita” que potencializa as propriedades magnéticas para filmes eletrodepositados da liga supermalloy, sem posterior tratamento térmico, aponta para a amostra confeccionada com pH=3 na presença do sulfato de manganês em solução aquosa. Contudo pode-se ainda melhorar os resultados potencializando os parâmetros de deposição, tais como: a composição da solução e a cinética de crescimento dos filmes. Com relação à microestrutura, posteriores tratamentos térmicos específicos poderão contribuir na melhoria dos resultados.

Outro ponto a ser mencionado é que nas amostras de supermalloy, feitas por deposição eletroquímica, o manganês na forma do sulfato de manganês em solução tem uma forte influência no comportamento magnético das amostras, mesmo em pequenas quantidades. Esta influência, embora possa ser indireta, difere categoricamente das amostras massivas onde o manganês tem um papel apenas na conformação mecânica das macroestruturas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Vários ensaios variando o tipo de solução, a composição das soluções e o pH foram realizados. A partir dos resultados e de sua análise algumas respostas foram obtidas e várias questões foram suscitadas e deverão ser pesquisadas. Não obstante algumas conclusões podem ser inferidas deste trabalho.

Dos ensaios em solução metanólica filmes de metais de transição de Ni e ligas de Ni-Fe podem ser obtidas. Contudo a inclusão do molibdato de sódio promove a formação do depósito em estruturas esféricas que tendem a crescer com o aumento do tempo de depósito.

Do aspecto relativo à deposição eletroquímica em solução aquosa, foi concluído que para iniciar o processo de nucleação é necessário remover as moléculas orgânicas da sacarina sódica da superfície. Uma vez criada uma primeira camada depositada da liga, o custo energético para o crescimento passa a ser menor trazendo o potencial para valores menos negativos.

Outro aspecto que pode ser observado é o deslocamento dos potenciais de oxidação para potenciais mais positivos tanto para pH=3 quanto para pH=4 devido a presença do sulfato de manganês na solução.

Ainda sob a óptica do processo da eletrodeposição foi possível concluir que o crescimento ocorre segundo o modelo de nucleação instantânea (3D) em todas as amostras.

Ao analisarmos a composição das ligas, não foi constatado no seu interior nem sódio e enxofre. Muito embora as medidas de XPS revelem a presença de sódio como contaminante de superfície oriundo possivelmente da existência de resíduos da solução adsorvidos.

Com relação aos parâmetros de deposição, a variação do pH de 3 para 4, assim como a presença de sulfato de manganês na solução, aumenta a incorporação de molibdênio e oxigênio nos depósitos.

Os dados morfológicos confirmam o excelente resultado devido a presença da sacarina sódica como redutor da rugosidade, contudo a

concentração utilizada não foi suficiente para compensar o aumento na taxa de deposição da amostra 4, onde a morfologia é visivelmente rugosa.

No tocante a microestrutura foi possível concluir que a presença do sulfato de manganês na solução promove a redução do tamanho de grão dos depósitos.

Para a obtenção de amostras com menores valores de campo coercivo (H_c), sem um posterior tratamento térmico, foi possível concluir que as amostras devam ser confeccionadas com os menores valores de tamanho de grão. Estes resultados podem ser obtidos mais facilmente quando as amostras são produzidas em $pH=3$.

Do ponto de vista de obtenção de amostras com baixos valores de magnetização de remanência (M_r), conclui-se que as amostras de menor valor de M_r são aquelas que continham sulfato de manganês na solução e menor tamanho de grão. Além disso, na presença de sulfato de manganês em solução os menores valores de remanência foram obtidos com a solução confeccionada no $pH=3$.

Como conclusão final deste trabalho, mediante o conjunto de medidas, foi observado que para potencializar as propriedades magnéticas os filmes eletrodepositados devem ser confeccionados com $pH=3$ e com a incorporação de sulfato de manganês na solução.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

Inicialmente refazer as medidas magnéticas para campos mais elevados a fim de obter valores confiáveis do campo de saturação (H_s) e mais precisos da magnetização de remanência (M_r).

Estudar a magnetoresistência (AC) dos filmes obtidos pelo método empregado neste trabalho, onde poderemos ver o comportamento elétrico da liga implementada e obter mais parâmetros de caracterização, particularmente em função da frequência.

Realizar tratamentos térmicos em vácuo para estudar contribuição das alterações microestruturais na resposta magnética destas amostras.

Implementar a eletrodeposição da liga Supermalloy de forma integrada a substratos semicondutores, objetivando o desenvolvimento de dispositivos magnéticos no campo da microeletrônica.

APÊNDICE 1

RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

GAIOTTO P. B. C., MATTOSO N., J. J. KLEIN, W.H. SCHREINER, D. H. MOSCA, **ELECTRODEPOSITION OF SUPERMALLOY**, V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting 2006, Florianópolis-SC.

GAIOTTO P. B. C.; J. J. KLEIN; W. D. SCHEREINER; N. MATTOSO. **CARACTERIZATION OF SUPERMALLOY FILMS PRODUCED BY ELECTRODEPOSITION**. XXI Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise, Búzios-RJ, agosto de 2007.

PAULO B. C. GAIOTTO, JOÃO J. KLEIN, WIDO H. SCHREINER, DANTE H. MOSCA E NEY MATTOSO, **INFLUÊNCIA DO MN NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE SUPERMALLOY PRODUZIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO**. Artigo submetido ao periódico, Química Nova.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Chen, Chih-wen, Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials. (1987) by Dover Publications, Inc. EUA.
- 2 O. L Boothby and R. M. Bozorth. A New Material of High Permeability Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, Journal of Applied Physics, issue **18**, 173-176, (1948).
- 3 H. D. Arnold and G. W. Elmen. Permalloy, an Alloy of Remarkable Magnetic Properties. Journal of the Franklin Institute, Vol. **195**, No. 5. 621-632, (1923).
- 4 M. Ohring, The Materials Science of Thin Films. The Academic Press, San Diego (1992).
- 5 E. J. Podlaha, D. Landolt. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys. Journal of Electrochemical Society, **143**, No. 3, 885-899, (1996).
- 6 A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, 1-2, The Academic Press, Inc., New York (1963) .
- 7 E. .Beltowska-Lehman, K.Vu Quang. Investigation of the Electrodeposition Conditions of Ni-Fe-Mo Ternary Alloys. Surface and Coatings Technology, **27**, 75 – 81 (1986).
- 8 A. C. Boyarski. Monitoramento da Transição de Fase Estrutural CCC-CFC da Liga $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ Eletrodepositada. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Física UFPR, (2006).
- 9 A. M. O. Brett, C. M. A. Brett. Electroquímica Princípios, Metodos e Aplicações, editora Oxford University Press, Oxford New York Tokyo, Livraria Almedina Coimbra (1996).
- 10 A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Estados Unidos, editora Quinn – Woodbine, Inc. (1980).
- 11 J. Koryta, J. Dvorak e L. Kavan, Principles of Electrochemistry, editora John Wiley & Sons (1993).
- 12 D. L. Smith. Thin-Film Deposition: Principles and Practice. EUA. McGraw-Hill, p. 574-581, (1995).
- 13 K. Murase, M. Ogawa, T. Hirato, Y. Awakura. Design of Acidic Ni-Mo Alloy Plating Baths Using a Set of Apparent Equilibrium Constants. Journal of Electrochemical Society **151** (12) 798-805 (2004).

-
- 14 F. Lallemand, D. Comte, L. Ricq, P. Reaunax, J. Pagetti, C. Dieppedale, P. Gaud. Effects of Organic Additives on Electroplated Soft Magnetic CoFeCr Films. *Applied Surface Science* **225** , 59-71 (2004).
- 15 L. Ricq, F. Lallemand, M. P. Gigandet, J. Pagetti, Influence of Sodium Saccharin on the Electrodeposition and Characterization of CoFe Magnetic Film, *Surface and Coatings Technology*, **138**, 278 (2001).
- 16 L. Seligman, Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício. Tese de Doutorado Universidade Federal de Santa Catarina, (2002).
- 17 B. Scharifker and G. Hills, Theoretical and Experimental Studies of Multiple Nucleation. *Electrochimica Acta*. Vol. **28**, no. 7. 879-889. (1983)
- 18 G. H. Stout, and L. H. Jensen. X-Ray Structure Determination. A Practical Guide. EUA: The Macmillan Company, (1972).
- 19 J. S. Blakemore. *Solid State Physics*, 2nd ed. Cambridge University Press. (1985) .
- 20 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª edição, EUA, editora Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- 21 A. M. Maliska. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura. UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais.
- 22 D. Chescoe, P. J. Goodhew. *Microscopy Handbooks – The operation of transmission and scanning electron microscopes*. Oxford university Press – Royal Microscopical Society, (1990).
- 23 D. Briggs, *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*, United Kingdom, editora Cambridge University Press (1998).
- 24 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bombem, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, EUA, editora Physical Electronics, Inc. (1995).
- 25 P. J. Flanders, An Alternating-Gradient Magnetometer, *Journal of Applied Physics*, **63**, 3940, (1988).
- 26 Y. L. Yousef, H. Mikhal, R. K. Girgis, Proposed Dynamic Method for Magnetic Measurements in Small Fields, *Review of Scientific Instruments* **22**, 342 (1950).
- 27 H. Zilstra, A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles, *Review of Science Instruments*, **41**, 1241, (1970).

28 W. Ross, K. A. Hempel, C. Voight, H. Dendericks, R. Schippan, High Sensitive Vibrating Reed Magnetometer, Review of Science Instruments, **51**, 612 , (1980).

29 P. J. Flanders, A Vertical Force Alternating-Gradient Magnetometer, Review of Scientific Instruments, **61** (2), Feb. (1990).

30 M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths, Electrochimica Acta **50** ,1405-1412, (2005).

31 W. P. Taylor, M. Schneider, H. Baltes, M. G. Allen, A NiFeMo Electroplating Bath for Micromachined Structures. Electrochemical and Solid-State Letters, **2** (12) 624-626 (1999).

32 J. Zarpellon, Fotoeletrodeposição de Ferro sobre Silício (111), Dissertação Programa de Pós-Graduação em Física UFPR (2007)

33 L. S. Sanches, S. H. Domingues, A. Carubelli, L. H. Mascaro. Electrtodepositiion of Ni-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions. Journal of Brazilian Chemical Society Vol **14**, No. 4 , 556-563, (2003).

34 M. Nakayama, A. Tanaka, Y. Sato, T. Tonosaki, K. Ogura. Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties. Langmuir **21**, 5907-5913, (2005).

35 B. Agboola, T. Nyokong. Comparative Electrooxidation of Nitride by Electrodeposited Co(II), Fe(II) and Mn(III) Tetrakis (Benzylmercapto) and Tetrakis (dodecylmercapto) Phthalocyanines on Gold Electrodes. Analytica Chimica Acta **587** 116-123, (2007).

36 I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, Synthesis of Superalloy Powders by Mechanical Alloying. Journal of Material Science, **39**, 5305-5309. (2004)

37 E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés. Detection and Characterization of Molybdenum Oxides Formed During the Initial Stages of Cobalt-Molybdenum Electrodeposition. Journal of Applied Electrochemistry. Volume **33**, Numbers 3-4, pp. 245-252. (2003).

38 J. Y. Park, M. G. Allen, Development of magnetic materials and processing techniques applicable to integrated micromagnetic devices. Journal of Micromechanics and Microengineering. **8**, 307-316, (1998).

39 A. Muller, P. Kögerler, A. W. M. Dress, Giant metal-oxide-based spheres and their topology: from pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems, Coordination Chemistry Reviews, **222** 193-218, (2001).

40 R. A. C. Santana, L. M. Olivera, A. R. N. Campos e S. Prasad . Otimização das condições Operacionais para Eletrodeposição da Liga Co-Mo,

Utilizando Planejamento Experimental. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. V **2**, 1 01-09, (2007).

41 E. A. Marquis, A. A. Talin, J. J. Kelly, S. H. Goods and J. R. Michael, Effects of current density on structure of Ni and Ni-Mn electrodeposits, Journal of Applied Electrochemistry **36**, 669-676, (2006).

42 H. L. Seet, X. P. Li, Z. J. Zhao, Y. K. Kong, H. M. Zheng and W. C. Ng, Development of high permeability nanocrystalline permalloy by electrodeposition, Journal of Applied Physics **97** 10N304, (2005).

43 R. H. Kodama, S. A. Makhlof e A. E. Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, Physical Review Letters **79** 1393-1396, (1997).