

# DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FILMES DE Ni/NiO EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS <sup>1</sup>

Wagner Sade<sup>2</sup>  
Gilson Ronaldo Guimarães<sup>3</sup>  
José Roberto T. Branco<sup>4</sup>

## Resumo

Recobrimentos de Ni/NiO em substrato de alumínio têm sido utilizados para desenvolver superfícies seletivas com alto desempenho para aplicações fototérmicas. Industrialmente estas superfícies têm sido empregadas em coletores solares. Neste presente trabalho, amostras de alumínio foram recobertas com Ni/NiO por processo químico seguido de tratamento térmico para oxidação. Os filmes com 1,0µm de espessura foram produzidos compondo-se de uma camada duplex, sendo a primeira constituída de Ni e a segunda de Ni/NiO. Por difração de raios X (DRX) identificou-se e quantificou-se as fases presentes. A microestrutura das amostras também foi examinada ao microscópio ótico (MO) e ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades óticas nas regiões do visível e do infravermelho. A absorptância solar atingiu picos de 98,5% na região do visível/infravermelho próximo.

**Palavras-chave:** Recobrimentos Ni/NiO; Processo químico; Absortância solar.

## CHEMICAL DEPOSITION OF Ni/NiO FILMS ON ALUMINIUM FOR INDUSTRIES APPLICATIONS

### Abstract

Ni/NiO coatings on aluminium have been used to develop selective surfaces with high efficiency for photothermal applications. In the industry these surfaces have been designed to produce solar collectors. In this present work samples of Ni/NiO were deposited for chemical process followed by thermal treatment for oxidation. The films with 1,0µm of thickness were produced in multilayer, being the first constituted of Ni and the second of Ni/NiO. By analyses of X ray diffraction (XRD) were identified and quantified the present phases. The microstructure of the samples was examined by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The samples were characterized with relationship to the optical properties in the visible and infrared. The solar absorptance reached picks of 98,5%.

**Key words:** Ni/NiO coatings; Chemical process; Solar absorptance.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> MSc Engº Metalurgista, Doutorando REDEMAT

<sup>3</sup> Estudante Física-Puc Minas/ CETEC

<sup>4</sup> PhD, Pesquisador pleno – CETEC.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se averiguado no cenário mundial uma notória preocupação com questões ligadas ao desenvolvimento de meios de geração de energia renovável. Tem-se procurado também que estes novos meios de geração sejam eficientes energeticamente e que não agridam o meio ambiente. Tendo em vista esta preocupação o uso da energia solar térmica coloca-se como mais uma importante alternativa para o Brasil, incluído superar dificuldades referentes à sua matriz energética e ao custo da energia para o cidadão. A comprovação desta tendência esta no fato de que a fabricação e a utilização dos aquecedores solares no Brasil têm crescido sistematicamente a cada ano a taxas muito superiores as do crescimento da indústria nacional. Diante da crescente competitividade no setor, novas tecnologias e novos materiais são desenvolvidos a fim de se tornarem economicamente mais atrativos.<sup>(1)</sup>

Diante desta constatação foram desenvolvidas superfícies seletivas de Ni/NiO por deposição autocatalítica com Ni químico e oxidação em forno de mufla, inovação deste trabalho. Essas técnicas combinadas, deposição e oxidação, formam as camadas de reflexão Ni e anti-reflexão NiO. O desenvolvimento dessas superfícies procura a melhor relação custo-benefício, alta resistência à corrosão e alta absorvância solar, acima de 85%, a fim de se contribuir para o aumento da eficiência dos coletores solares.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Deposição Química de Níquel

Também conhecido como Ni Químico, este material caracteriza-se como produto da deposição de níquel por um processo autocatalítico em meio ácido, sem a necessidade de utilização da corrente elétrica. Este processo, realizado primeiramente em 1923 foi redescoberto acidentalmente durante um experimento de eletrodeposição de ligas de tungstênio-níquel por Brenner, em 1946.<sup>(2)</sup> O processo consiste na redução eletroquímica, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel,  $Ni^{+2}$ , que são reduzidos a  $Ni^0$  pelo hidrogênio ativo e depositados na superfície da peça a partir de banhos químicos aquecidos a 90°C, em solução de sulfato de níquel, hipofosfito de sódio, agentes complexantes e catalisadores. Para um determinado potencial de hidrogenação (pH) da solução tem-se a percentagem de níquel requerida.<sup>(3)</sup>

Para o recobrimento das amostras as superfícies de alumínio foram acabadas com lixas de 100 mesh, 180 mesh, 400 mesh, 600 mesh e 1.000 mesh, seguindo-se limpeza com agitação mecânica em solução de sulfato de níquel e de hipofosfito de sódio com pH=10 a 90°C, por 15 minutos.<sup>(4)</sup> A fonte de níquel é o sulfato de níquel e agentes aceleradores e aglomerantes são adicionados para acelerar ou estabilizar as reações.

### 2.2 Oxidação das Amostras

Tratamentos térmicos adequados, realizados em forno de mufla nas amostras recobertas com Ni químico promovem a oxidação conforme Tabela 1, formando-se assim uma camada de NiO. A penetração de oxigênio no níquel é controlada pela temperatura do tratamento.<sup>(5)</sup> Após a oxidação as amostras foram resfriadas ao ar.

**Tabela 1** - Parâmetros de oxidação.

TEMPERATURA (°C)	TEMPO(h)
350	0,5
400	1,0
450	1,5
500	2,0
550	2,5

### 2.3 Propriedades Óticas

Um feixe de uma determinada radiação quando incidi em uma amostra pode ser absorvido, refletido ou transmitido.<sup>(6)</sup> Considerando-se “A” a absorptância, “R” a refletância e “T” a transmitância, tem-se  $A+R+T=1$ . A Equação 1 é válida para materiais opacos onde  $T=0$  e conseqüentemente:<sup>(7)</sup>

$$A+R=1 \quad (1)$$

A absorptância média das amostras foi calculada utilizando a Equação 2, a partir dos valores da absorptância “A” (%) em função do comprimento de onda  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ).

$$\alpha = \frac{\int_a^b A d\lambda}{b-a} \quad (2)$$

Sendo,  $a$  e  $b$  o comprimento de onda inicial e final do intervalo em estudo.

Para análise na região do visível/infravermelho próximo (0,4 a 1,1  $\mu\text{m}$ ) utilizou-se um espectrofotômetro da Analytik Jena Specord 210 UV-VIS-IR para medidas de refletância especular em um ângulo de incidência de 45°. Para as medidas de refletância no infravermelho distante (1,1 a 25  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Bomem, modelo FTLA 2000, com ângulo de incidência de 75°.

### 2.4 Medidas das Espessuras dos Recobrimentos de Ni-NiO

As espessuras dos recobrimentos foram medidas através de um banco metalográfico e utilizando uma ocular especialmente adaptada para a medição, com aumento de 200X. Também foi utilizado um perfilômetro Taylor-Hobson, modelo Form Talysurf, Série 2 para medir a espessura total dos recobrimentos, isto é, a 1ª camada de Ni mais a 2ª camada composta de Ni-NiO.

### 2.5 Estrutura dos Recobrimentos de Ni-NiO

A análise metalográfica procedeu-se nas amostras oxidadas e polidas em suas seções transversais com ataque químico de HF (ácido flúor) a 1% em volume. As fases presentes nas amostras recobertas foram identificadas e quantificadas por difração de raios-X (DRX) com ângulos de incidência  $2\theta$  entre 35° e 55°. Para isso empregou-se um difratômetro Shimadzu, a baixo ângulo, XRD-6000. As percentagens em peso (%p) das fases presentes de Ni-NiO da 2ª camada foram calculadas a partir da Equação 3, proposta por Chung<sup>(8)</sup> substituindo o coeficiente de absorção linear  $k_{\text{NiO}}=3,81$  para o NiO.

$$\frac{I_1}{I_2} = 3,81 \frac{X_1}{X_2} \quad (3)$$

Onde  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades dos picos (cps) determinadas na difração;  $X_1$  e  $X_2$  são as percentagens em peso (%p) dos componentes 1 e 2.

A fim de se examinar-se a morfologia dos filmes empregou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Jeol, modelo JCXA 733. As amostras foram vistas por cima com aumentos de 1.000 e 2.000X.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Composição dos Recobrimentos

A composição química da segunda camada de Ni/NiO, calculada através da Equação 3 é apresentada na Tabela 2.

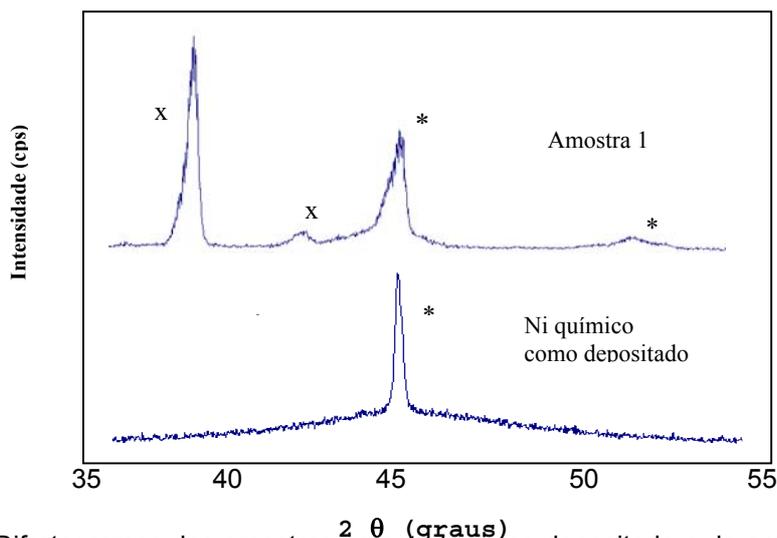
**Tabela 2** - Percentagem em peso (%p) de Ni e NiO na 2ª camada.

Amostra	Recobrimento	Tratamento Térmico	%Ni	%NiO
1	Químico	350°C/0,5h	67,9	32,1
2	Químico	400°C/1,0h	35,1	64,9
3	Químico	450°C/1,5h	21,3	78,7
4	Químico	500°C/2,0h	7,5	92,5
5	Químico	550°C/2,5h	0,7	99,3

#### 3.2 Transformações Estruturais dos Recobrimentos

##### 3.2.1 Análise de difração de raios X

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras recobertas e oxidadas. Os recobrimentos químicos no estado como depositado são amorfos. O aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a cristalização de grãos.<sup>(9)</sup> A fase Ni( $\alpha$ ) com estrutura cúbica de face centrada, CFC, ocorre para um ângulo de difração  $2\theta=45^\circ$  e  $52,5^\circ$ . Os picos de NiO ocorrem para  $2\theta=37,7^\circ$  e  $43,5^\circ$ .



**Figura 1** –Difratogramas das amostras no estado como depositado e da amostra 1, oxidada a 350°C por 0,5h: \* Ni; x NiO

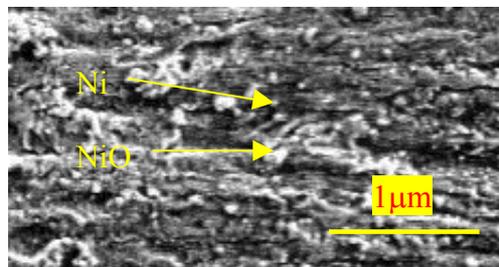
### 3.2.2 Análise metalográfica e medida da espessura dos recobrimentos

Mediu-se uma espessura de  $1,0 \pm 0,1\mu\text{m}$ . A Figura 2 mostra a seção transversal típica das amostras tratadas termicamente neste caso a  $500^\circ\text{C}$  por 2,0h.



**Figura 2** - Fotomicrografias dos recobrimentos químicos oxidados a  $500^\circ\text{C}$  por 2,0h.

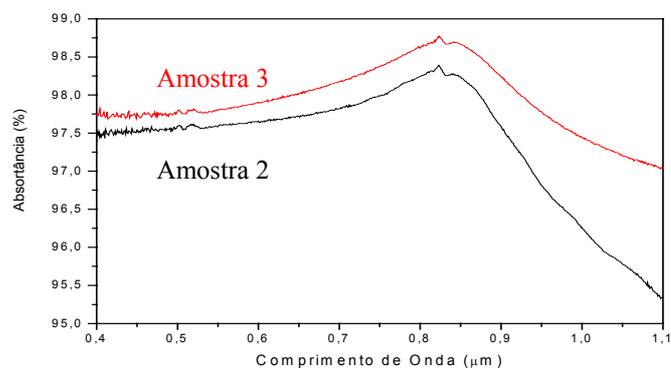
Com o exame das amostras ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) constata-se nos filmes uma microestrutura bifásica de Ni, a matriz e NiO o particulado claro(10), Figura 3.



**Figura 3**-Microestrutura dos recobrimentos após oxidação a  $450^\circ\text{C}$  por 1,5h.

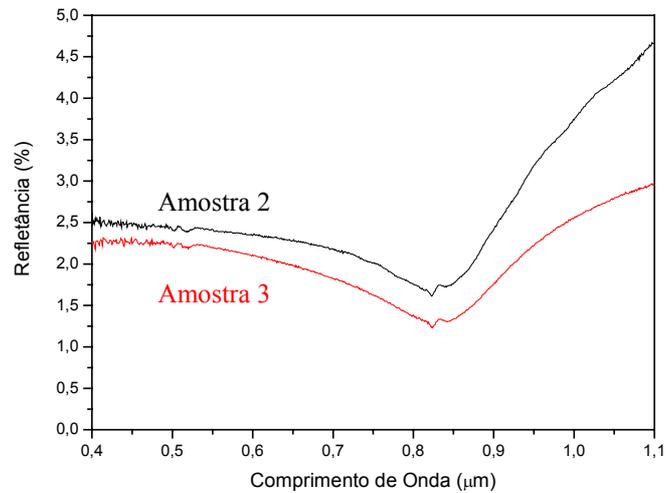
### 3.3 Espectroscopia de Infravermelho

A amostra 3, recoberta e tratada termicamente a  $450^\circ\text{C}$  por 1,5h obteve 98% de absorvância solar na região do visível e infravermelho próximo. Esse resultado que contempla as maiores absorvâncias solares nessa região acarreta também o maior desempenho dos coletores solares. A Figura 4 mostra o espectro de absorção na região do visível e infravermelho próximo.



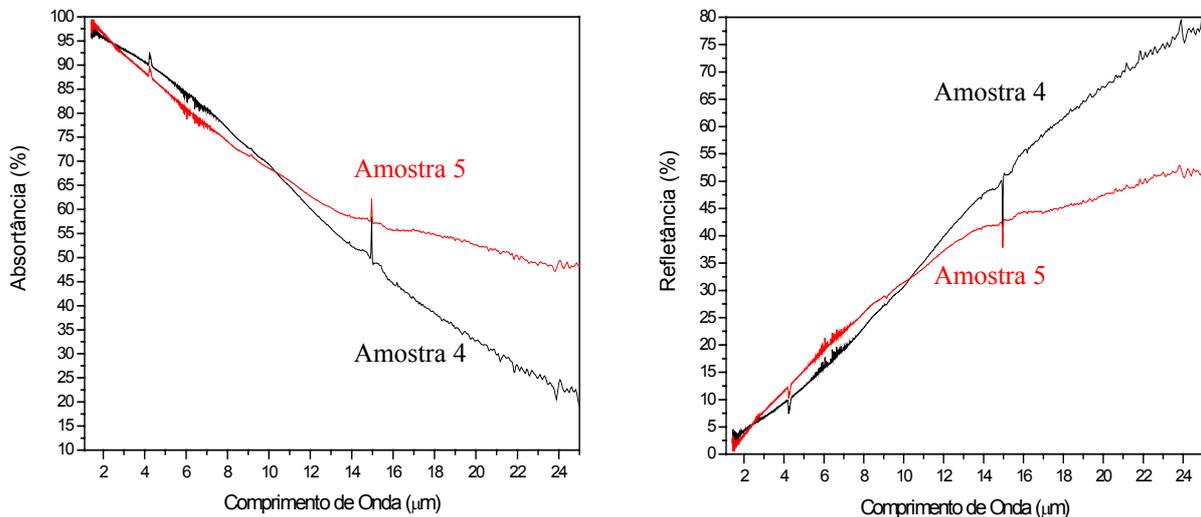
**Figura 4**-Espectros de absorvância que compreende a região visível e do infravermelho próximo.

A refletância ficou abaixo dos 5% como mostrado na Figura 5.



**Figura 5** - Espectros de refletância que compreende a região visível e do infravermelho próximo.

A Figura 6 ilustra o espectro de absorção e reflexão na região do infravermelho distante. Utilizando-se a Equação 2 obteve-se uma absortância média de 60% e conseqüentemente a reflexão média da ordem de 40% para a amostra 5. As amostras 4 e 5, recobertas e tratadas termicamente a 500°C/2h e 550°C/2,5h respectivamente, com maiores teores de NiO na 2ª camada, apresentaram os maiores valores de absorção solar. Entretanto, nessa região a maior absorção de calor implica na maior emissão térmica, o que diminui o desempenho dos coletores solares.



**Figura 6** - Espectros de absortância (a) e refletância (b), na região do infravermelho distante.

## 4 CONCLUSÕES

A produção de superfícies seletivas de Ni/NiO em substrato de alumínio a partir da deposição com Ni químico seguido de oxidação foi atingida com sucesso. Optou-se por materiais de baixo custo e alto benefício, destacando a utilização do alumínio como substrato, teve como meta atingir as melhores propriedades óticas.

A maior absorção de calor na região do visível/infravermelho próximo foi alcançada após oxidação da camada base de níquel à temperatura de 450°C durante 1,5h. A camada de anti-reflexão (AR) composta basicamente de NiO diminui a refletância dos filmes depositados e aumenta a absorção de calor. Como na região do visível concentra-se a maior parte da intensidade do espectro solar, o desempenho dos coletores solares é maior nessas condições.

As amostras 4 e 5 com os maiores teores de NiO na 2ª camada, 92,5% e 99,3%, respectivamente, absorvem mais calor na região do infravermelho distante, acima de 60%, porém emitem mais. Deve-se destacar que a região do infravermelho esta associada ao calor. Os corpos na temperatura normal emitem radiação térmica, o que diminui o desempenho dos coletores solares nessas condições.

A relação entre a microestrutura dos recobrimentos com a absorvância solar foi constatada em função dos parâmetros de tratamento térmico. O aumento da cristalização com a temperatura de oxidação aumentou a absorção de calor.

## REFERÊNCIAS

- 1 HOTOVY, I., HURAN, J., SPIESS, L., LIDAY, J., SITTER, H., HASCIK, S., The Influence of Process Parameters and Annealing Temperature on the Physical Properties of Sputtered NiO Thin Films, **Vacuum** 69, p.237-242, 2003.
- 2 MONDAL, A., ATH, S., MONDAL, A., BANDOPADHYAY, S., GANGOPADHYAY, U. SAHA, H., Ni-B Deposits on P-Silicon Using Borohydride as a Reducing Agent, **Materials Research Bulletin**, 39, p. 2187-2192, India, 2004.
- 3 NEIVA, E.G., SADE, W., MORAIS, C.M., Desenvolvimento de Recobrimentos com Adição de Partículas Duras, **60º Congresso Anual da ABM**, Belo Horizonte, MG, Julho de 2005.
- 4 ASM HANDBOOK COMMITTEE, Electroless Nickel-Plating. Metals Handbook, Surface Engineering, **American Society for Metals**, v 5, p 291, 1994.
- 5 CHEVALIER, S., DESSERREY, F., LARPIN, J.P., Oxygen Transport during the High Temperature Oxidation of Pure Nickel, **Oxidation of Metals**, Vol.64, N° 314, 2005.
- 6 Workman Jerry, Springsteen Art W., Applied Spectroscopy: A Compact Reference for Practitioners, Academic Press, San Diego, 1998, 226p.
- 7 CALLISTER, W. D. Jr, Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução, **Editores LTC**, Ano de Edição, 2002.
- 8 CHUNG, F.H., A New X-Ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis, **Ilinois** 60628, Chicago, 1973.
- 9 APACHITEI, I., TICHELARR, F.D., DUSZCZYK, J., KAIGERMAN, L. The Effect of Heat Treatment on the Structure and Abrasive Wear Resistance of Autocatalytic NiP-SiC, **Coatings Surface and Coatings Technology**, Netherlands, 149, p.263-278, 2002.
- 10 SASI, B., GOPCHANDRAN, K. G., MANOJ, P. K., KOSHY, P., RAO, P. P., VAIDYAN, V.K. Preparation of Transparent and Semiconducting NiO Films, **Vacuum**, Kerala, Índia, 68, p. 149-154, 2003.