

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE Cu-Zn E SEUS ÓXIDOS UTILIZANDO A TÉCNICA  
DE ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA**

CLÁUDIO FARIA LOPES JUNIOR

Volta Redonda  
2019

CLÁUDIO FARIA LOPES JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE Cu-Zn E SEUS ÓXIDOS  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA  
ESPECTROSCÓPICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: LADÁRIO DA SILVA, D. Sc.

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

L864c    Lopes junior, Cláudio Faria  
          Caracterização da liga de Cu-Zn e seus óxidos utilizando  
          a técnica de elipsometria espectroscópica / Cláudio Faria  
          Lopes junior ; Ladário Da Silva, orientador. Volta Redonda,  
          2019.  
          87 f. : il.

          Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
          Volta Redonda, 2019.

          DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.m.12016007745>

          1. Filmes finos. 2. Liga de cobre e zinco. 3. Elipsometria  
          espectroscópica. 4. Óxidos. 5. Produção intelectual. I. Da  
          Silva, Ladário, orientador. II. Universidade Federal  
          Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de  
          Volta Redonda. III. Título.

CDD -

Bibliotecária responsável: Andreia de Oliveira Paim - CRB7/5183

CLÁUDIO FARIA LOPES JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA DE Cu-Zn E SEUS ÓXIDOS  
UTILIZANDO A TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA  
ESPECTROSCÓPICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

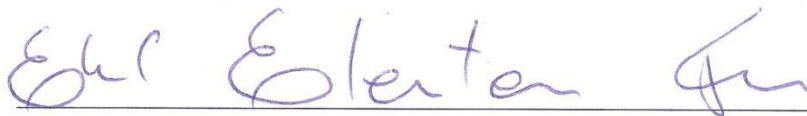
Aprovado em 12 de dezembro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA



---

Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Orientador  
Universidade Federal Fluminense - UFF



---

Prof. Eliel Eleuterio Farias, D. Sc.  
Universidade Federal de Roraima - UFRR



---

Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc.  
Universidade Federal Fluminense - UFF

## **DEDICATÓRIA**

**“Esta dissertação de mestrado é dedicada aos meus pais, pilares da minha formação como ser humano.”**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me proporcionar saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais Cláudio Faria Lopes e Maria Celesti Faria Braga, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. E a toda minha família e amigos que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Ao orientador desta dissertação o Prof. Dr. Ladário da Silva, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio durante todo o processo, e especialmente pela amizade.

A todos os meus professores, colegas, equipe técnica, administração e direção do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense pela excelência da qualidade técnica de cada um.

Ao fato do presente trabalho ter sido realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

## RESUMO

As ligas de cobre e zinco têm aplicações em produtos expostos a ambientes agressivos. Normalmente, esses produtos têm sobre a superfície uma fina película de óxidos, cujas propriedades podem sofrer alterações devido à exposição. Este trabalho pretende analisar superfícies de ligas de cobre e zinco expostas a soluções aquosas de álcool e licor de cana-de-açúcar, utilizando principalmente elipsometria espectroscópica e microscopia confocal. A elipsometria é capaz de acessar as propriedades ópticas e a espessura dos filmes finos de óxido formados pela exposição às soluções acima mencionadas em um ambiente controlado de temperatura e umidade, bem como o óxido formado naturalmente devido à exposição ao ar. Utilizando elipsometria, mediram-se a espessura do óxido, nativo ou crescido, sobre o substrato exposto ao ar e, finalmente, os crescidos com as soluções utilizadas. A microscopia confocal foi utilizada para analisar a topografia das amostras e medir sua rugosidade superficial em todos os processos. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia verificou a composição dos elementos presentes na liga, obtendo 70% de Cu e 30% de Zn.

**Palavras-chave:** latão, filmes finos, superfície, propriedades ópticas, espessuras.

## ABSTRACT

*Copper and zinc alloys have applications in products exposed to harsh environments. Usually these products have upon their surface a thin film of oxides, whose properties may change due to the exposure. This work intends to analyze copper and zinc alloy surfaces exposed to aqueous solutions of alcohol and sugarcane liquor using mainly spectroscopic ellipsometry and confocal microscopy. Ellipsometry is capable of accessing both optical properties and thickness of oxide thin films grown by exposure to above mentioned solutions in a controlled temperature and humidity environment as well as the naturally grown oxide due to exposure to the air. Using ellipsometry, oxide thickness was measured, either native ones or grown ones on the substrate exposed to air, and finally those grown with the used solutions. Confocal microscopy was used to analyze the topography of the samples and measure their surface roughness in all processes. In addition, scanning electron microscopy with energy dispersion spectroscopy verified the composition of the elements present in the alloy, obtaining 70% Cu and 30% Zn.*

**Keywords:** *brass, thin films, surface, optical properties, thickness.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução dos materiais de engenharia ao longo do tempo.....	25
Figura 2. Esquema representativo para comparação entre microscópico óptico e microscópico eletrônico de varredura.....	29
Figura 3. Secções ópticas confocal (série Z) através de uma secção do intestino corada com múltiplos corantes fluorescentes (a) e todas as seções foram projetadas em uma única imagem composta, como mostrado em (b). .....	31
Figura 4. A luz mostrada como uma onda eletromagnética. Tanto o campo elétrico (E) quanto o campo magnético (B) são perpendiculares entre si e na direção da propagação de ondas. ....	32
Figura 5. Luz polarizada linearmente. ....	33
Figura 6. Luz polarizada circularmente. ....	34
Figura 7. Luz polarizada elipticamente.....	35
Figura 8. Um feixe de luz é mostrado interagindo com uma interface entre o ar e outro meio.....	36
Figura 9. Luz incidente interagindo sobre uma interface entre ar e outro meio, onde as componentes p e s estão representadas de acordo com o plano de incidência, além dos campos refletidos e transmitidos.....	37
Figura 10. A medição de elipsometria é mostrada com luz incidente linearmente polarizada orientada com os componentes p e s. A interação com a amostra leva a diferentes amplitudes e fases para as polarizações p e s refletidas, produzindo luz polarizada elipticamente.....	40
Figura 11. Representação esquemática da configuração de um elipsômetro espectroscópico. ....	42
Figura 12. Amostra de cobre e zinco. a) barra cilíndrica bruta e b) barra cortada.....	46
Figura 13. Sequência da etapa de embutimento das amostras. (a) Embutidora, desmoldante e resina utilizados no processo de embutimento a quente, (b) jateamento do desmoldante no equipamento, (c) posicionamento da amostra, (d) imersão da amostra no equipamento, (e) introdução da resina baquelite, (f) cobertura de todo espaço uniformemente com resina, (g) posicionamento do pistão do equipamento, (h) ajuste de parâmetros, como temperatura a 170°C, pressão em média de 150 kgf/cm <sup>2</sup> e tempo de recozimento de 5 minutos, (i) retirada da amostra do equipamento, (j) separação entre a amostra e o pistão do equipamento, (l) amostras já embutidas. ....	47
Figura 14. (a), (b) Etapa de Polimento com Politriz semi-automática e (c) Limpeza com Ultrassom das amostras. ....	49
Figura 15. Exposição das amostras em células eletrolíticas com solução. ....	50
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia. a)	

Panorama do equipamento e b) Visão da amostra. ....	51
Figura 17. Microscopia Confocal. a) Panorama do equipamento e b) Visão da amostra. ....	51
Figura 18. Elipsometria espectroscópica. a) Panorama do equipamento e b) Visão da amostra. ....	52
Figura 19. MEV-EDS. a) Imagem gerada da liga e b) Espectro gerado da liga. ....	54
Figura 20. Amostra 1. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	55
Figura 21. Amostra 2. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	55
Figura 22. Amostra 3. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	56
Figura 23. Amostra 4. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	56
Figura 24. Amostra 5. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	57
Figura 25. Amostra com exposição de 1 dia. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	58
Figura 26. Amostra com exposição de 7 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	59
Figura 27. Amostra com exposição de 14 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	59
Figura 28. Amostra com exposição de 21 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	60
Figura 29. Amostra com exposição de 29 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	60
Figura 30. Tendência de rugosidade da liga com óxidos crescidos naturalmente. ....	62
Figura 31. Amostra com exposição de 48h em solução de 20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 80% H <sub>2</sub> O. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	62
Figura 32. Amostra com exposição de 48h em solução de 30% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 70% H <sub>2</sub> O. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	63
Figura 33. Amostra com exposição de 48h em solução de 40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 60% H <sub>2</sub> O. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	63
Figura 34. Amostra com exposição de 48h em solução de 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 50% H <sub>2</sub> O. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	64
Figura 35. Amostra com exposição de 48h em solução de 100% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. a) Imagem microscópica	

em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.....	64
Figura 36. Amostra com exposição de 48h em solução com cachaça da marca 51. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade. ....	65
Figura 37. Tendência de rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição a soluções aquosas de álcool e cachaça 51®. ....	67
Figura 38. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 1. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	68
Figura 39. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 2. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	69
Figura 40. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 3. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	69
Figura 41. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 4. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	69
Figura 42. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 5. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	70
Figura 43. Curvas de propriedades ópticas do substrato da amostra de cobre e zinco recém preparada. a) Índice de refração (n). b) Coeficiente de extinção (k). ....	71
Figura 44. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 1 dia de exposição. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	72
Figura 45. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 7 dias de exposição. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	72
Figura 46. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 14 dias de exposição. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	73
Figura 47. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 21 dias de exposição. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	73
Figura 48. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 29 dias de exposição. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	73
Figura 49. Tendência de crescimento natural de óxidos da amostra de liga de cobre e zinco. ....	75
Figura 50. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 80% H <sub>2</sub> O. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	77
Figura 51. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 30% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 70% H <sub>2</sub> O. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	78
Figura 52. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 60% H <sub>2</sub> O. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	78
Figura 53. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 50% H <sub>2</sub> O. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ .....	78
Figura 54. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 100% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. a) Tan $\Psi$ . b) Cos $\Delta$ . ....	79
Figura 55 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em	

solução de cachaça da marca 51. a) $\tan \Psi$ . b) $\cos \Delta$ .....	79
Figura 56. Tendência de crescimento de óxidos da amostra de liga de cobre e zinco por exposição às soluções aquosas de álcool e licor de cana-de-açúcar.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Graduação dos compostos presentes na cachaça 51®. ....	50
Tabela 2 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco recém preparadas. ....	57
Tabela 3 – Medidas de rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente. ....	61
Tabela 4 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 80% H <sub>2</sub> O. ....	65
Tabela 5 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 30% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 70% H <sub>2</sub> O. ....	66
Tabela 6 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 60% H <sub>2</sub> O. ....	66
Tabela 7 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 50% H <sub>2</sub> O. ....	66
Tabela 8 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 100% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. ....	66
Tabela 9 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução com cachaça da marca 51. ....	67
Tabela 10 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para cada amostra de liga de cobre e zinco recém preparada. ....	70
Tabela 11- Espessuras de filmes nativos de amostras recém preparadas. ....	70
Tabela 12 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente. ....	74
Tabela 13 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos naturalmente. ....	75
Tabela 14 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 80% H <sub>2</sub> O. ....	79
Tabela 15 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 30% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 70% H <sub>2</sub> O. ....	80
Tabela 16 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 60% H <sub>2</sub> O. ....	80
Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 50% H <sub>2</sub> O. ....	80
Tabela 18 - Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 100% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. ....	80

Tabela 19- Parâmetros estatísticos R <sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução de cachaça da marca 51. ....	81
Tabela 20 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 20% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 80% H <sub>2</sub> O.....	81
Tabela 21 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 30% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 70% H <sub>2</sub> O.....	81
Tabela 22 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 40% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 60% H <sub>2</sub> O.....	82
Tabela 23 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH / 50% H <sub>2</sub> O.....	82
Tabela 24 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 100% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. ....	82
Tabela 25 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução de cachaça da marca 51.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Cu	Cobre
Zn	Zinco
Cu-Zn	Latão
51®	Cachaça da marca 51
H <sub>2</sub> O	Forma molecular da água
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Forma molecular do álcool etílico absoluto
SEA	<i>Spectroscopic Ellipsometer Analyzer</i>
RSME	<i>Root of mean square error</i>
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
R <sub>a</sub>	Rugosidade média
SEA	<i>Effective Medium Approximation</i>
SNR	Relação sinal-ruído
Z	Resolução axial
<i>nm</i>	Nanômetro
<i>μm</i>	Micrômetro
°C	Graus Celsius
<i>N</i>	Índice de refração complexo
<i>n</i>	Índice de refração
<i>k</i>	Coefficiente de extinção.
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo

$s$	Velocidade da luz no material
$t$	Tempo
$\lambda$	Comprimento de onda
$\Psi$	Variação do ângulo de polarização
$\Delta$	Ângulo de fase entre as componentes de uma onda
$\rho$	Parâmetro elipsométrico
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$\vec{B}$	Vetor campo magnético
$\theta$	Ângulo
$\theta_i$	Ângulo de incidência
$\theta_r$	Ângulo de reflexão
$\theta_t$	Ângulo de refração / transmissão
$N_i$	Índice de refração complexo ao meio de incidência
$N_t$	Índice de refração complexo ao meio de refração/ transmissão
$\delta_1$	Componente x da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
$\delta_2$	Componente y da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
$ri_t^p$	Coeficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente paralela
$ri_t^s$	Coeficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente perpendicular
$ti_t^p$	Coeficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente paralela
$ti_t^s$	Coeficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente perpendicular
$Ei_p$	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção paralela ao plano de incidência
$Ei_s$	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção perpendicular ao plano de incidência



$E_{r_p}$	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção paralela ao plano de incidência.
$E_{r_s}$	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção perpendicular ao plano de incidência.
$E_{t_p}$	Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção paralela ao plano de incidência.
$E_{t_s}$	Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção perpendicular ao plano de incidência.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
2.1	Objetivo Geral.....	24
2.2	Objetivos Específicos .....	24
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>25</b>
3.1	Ligas de Cobre e Zinco .....	25
3.1.1	Breve Histórico e suas Aplicações .....	25
3.1.2	Características e Propriedades .....	27
3.1.3	Resistência à corrosão e oxidação .....	27
3.2	Microscopias .....	28
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia .....	28
3.2.2	Microscopia Confocal.....	30
3.3	Princípios de Óptica.....	31
3.3.1	Ondas Eletromagnéticas .....	31
3.3.2	Polarização.....	32
3.3.2.1	Polarização Linear .....	33
3.3.2.2	Polarização Circular.....	34
3.3.2.3	Polarização Elíptica .....	34
3.3.3	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k).....	35
3.3.4	Coeficiente de Fresnel .....	37
3.4	Elipsometria Espectroscópica .....	38
3.4.1	Princípios da Técnica.....	39
3.4.2	Configuração do Equipamento .....	41
3.4.3	Modelagem Computacional e Leis de Dispersão .....	42
3.4.3.1	Modelo de Drude .....	43

3.4.3.2	Modelo de Lorentz.....	44
3.4.3.3	<i>Effective Medium Approximation (EMA)</i> .....	44
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
4.1	Material.....	46
4.2	Métodos .....	46
4.2.1	Preparação Metalográfica .....	47
4.2.2	Soluções Aquosas e Cachaça 51® .....	49
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia .....	50
4.2.4	Microscopia Confocal.....	51
4.2.5	Elipsometria Espectroscópica .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
5.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia.....	54
5.2	Caracterização por Microscopia Confocal.....	54
5.2.1	Liga de cobre e zinco recém preparada .....	54
5.2.2	Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente.....	58
5.2.3	Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa de álcool e cachaça 51®.....	62
5.3	Caracterização por Elipsometria Espectroscópica .....	68
5.3.1	Liga de cobre e zinco recém preparada .....	68
5.3.1.1	Comportamento de curvas teóricas e experimentais.....	68
5.3.1.2	Espessura da camada de óxidos nativos .....	70
5.3.1.3	Propriedades ópticas do substrato da liga de Cu-Zn.....	71
5.3.2	Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente.....	71
5.3.2.1	Comportamento de curvas teóricas e experimentais.....	71
5.3.2.2	Espessura da camada de óxidos crescidos naturalmente .....	74
5.3.3	Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição às soluções aquosas de álcool e	

cachaça 51®.....	77
5.3.3.1 Comportamento de curvas teóricas e experimentais.....	77
5.3.3.2 Espessura da camada de óxidos crescidos por exposição às soluções aquosas de álcool e cachaça 51®.....	81
<b>6      CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>84</b>
<b>7      REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com Francis (2010), o cobre e suas ligas são considerados como um dos primeiros metais a serem descobertos pela humanidade. Estima-se que seu uso date de 5000-7000 anos antes do presente momento. Desta forma, há uma longa história da metalurgia do cobre desde então. Atualmente este metal puro e suas ligas são considerados a terceira matéria-prima mais utilizada na indústria em geral, sendo superado apenas pelo aço e pelo alumínio.

Os latões são desde muito tempo o grupo mais utilizado entre as ligas de cobre em diversos segmentos da tecnologia pelos seus benefícios incomparáveis, como existência sob a forma de folhas, barras, tubos, perfis ou fios. Este material possui um conjunto surpreendente de propriedades e características, incluindo uma boa condutividade térmica e elétrica, boa resistência ao choque e boa resistência a corrosão, alta maleabilidade e resistência mecânica, resistência ao uso e a degradação por radiação solar. Além do fato deste material poder sofrer tratamentos térmicos e superficiais, como a cromagem ou a niquelagem, vernizes e recobrimento polimérico. Assim estas propriedades aliadas a sua facilidade de deformação a quente e a frio, o tornam bastantes atrativos para suprir as necessidades da sociedade (DAVIS, 2001). Além disso, esse material se torna muito atraente para as áreas de energia e combustível (MATĚJOVSKÝ et al., 2017).

Além das propriedades mecânicas e metalúrgicas do latão, este possui uma importância industrial e valor competitivo no mercado, já que estes são adaptados perfeitamente para a fabricação de numerosos elementos destinados para a indústria. Este material pode ser produzido variando efetivamente sua concentração de cobre e zinco, e conseqüentemente, variando também seu custo e suas propriedades. Isto se deve também ao fato deste tipo de liga possuir uma grande variedade de formas e dimensões de seus produtos semi-acabados, assim os custos de produção serão reduzidos pela obtenção rápida das peças prontas (ASHBY; JONES, 2009).

O fato de existir uma ampla gama de aplicações nas quais os óxidos metálicos são aplicados torna o entendimento do fenômeno da oxidação de metais interessante para os pesquisadores há quase um século (BAROODY; JERKIEWICZ; EIKERLING, 2017). Comumente falhas e problemas enfrentados pela sociedade em relação aos materiais são devidos as suas superfícies e propriedades de superfície, especialmente quando se lida com oxidação e corrosão de metais (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

O latão tem boas propriedades de resistência à corrosão, ocasionando uma ampla aplicação do mesmo em meios agressivos que podem propiciar este tipo de fenômeno, os quais em menor ou maior grau provocam deterioração de suas propriedades mecânicas, físicas e até mesmo ópticas (PEREZ, 2016). Assim, o emprego de avançadas técnicas de caracterização é, portanto, muito

importante para o estudo e domínio tanto dos materiais, quanto dos fenômenos que podem influenciar em suas propriedades e características.

Em algum momento da produção de bebidas espirituosas como cachaça, tequila, vodka, as matérias-primas ou o produto acabado entram em contato com uma superfície de liga de metal, em certos casos de liga de cobre e zinco. Isso pode alterar a superfície e potencialmente causar corrosão (ALVAREZ et al., 2012).

A técnica de elipsometria consiste em um método de análise de propriedades ópticas de um material. Pois, trata-se de um ensaio normalmente não destrutivo, que avalia as mudanças no estado de polarização da luz incidente, mudança essa gerada pela reflexão ou transmissão na superfície da amostra analisada (TOMPKINS; HILFIKER, 2016). Esta técnica pode ser aplicada na caracterização de diversos materiais e experimentos (FUJIWARA, 2007). Assim como medir as propriedades ópticas como índice de refração e coeficiente de extinção, também analisam a espessura de substratos e de filmes finos de óxidos e óleos em superfícies, materiais vítreos, entre outras aplicações (DEMIRCIOGLU et al., 2019; HU; SHARANGPANI; TAY, 2000).

Entretanto, como qualquer técnica possui algumas restrições, sendo estas de que o fato da elipsometria ser uma técnica muito sensível e precisa, faz com que haja a necessidade da superfície do material ser a mais plana possível, evitando quaisquer riscos que possam aumentar a rugosidade da amostra a ser analisada (LOSURDO; HINGERL, 2013). Desta forma, a técnica de microscopia confocal é de extrema importância quando o intuito é medir de forma confiável e precisa, as topografias e rugosidades superficiais em escalas milimétricas a nanométricas, atendendo a necessidade da restrição causada pela elipsometria (JEROME; PRICE, 2018).

Visto que a elipsometria não se trata de uma técnica direta, é preciso realizar a modelagem dos dados obtidos por medidas experimentais, a fim de avaliar as constantes ópticas e espessuras dos filmes diante do substrato. Esta análise das medidas dos parâmetros elipsométricos é feita usualmente via construção de modelos matemáticos ópticos e adaptação do modelo computacional ao espectro medido, através de ajustes (ASPINES, 2014). Isto resulta em outra restrição à técnica, pois o material a ser medido deve ser conhecido, ou seja, os elementos presentes na liga devem ser previamente levantados para auxílio da modelagem dos dados. Assim a técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia é necessária, pois permite aos usuários a identificação da composição química dos elementos presentes em suas amostras, realizando a medição em pontos específicos da imagem coletada por meio do microscópio para possibilitar a discussão e a correlação dessas medidas de concentrações com outros resultados pertinentes de outras técnicas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Este trabalho foi realizado conforme as seguintes etapas. No capítulo 2 são descritos o objetivo geral e os objetivos específicos de todo o estudo. Já o capítulo 3 apresenta uma revisão da literatura utilizada para embasamento do trabalho. No capítulo 4 são detalhados os parâmetros dos materiais e métodos escolhidos para a realização das análises. Mais adiante, no capítulo 5, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados da análise de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia, microscopia confocal e parâmetros elipsométricos antes e após crescimento da camada de óxidos. Finalizando, então, este trabalho com as considerações finais no capítulo 6 e as referências bibliográficas no capítulo 7.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O trabalho em questão tem como objetivo geral o estudo da superfície da liga de cobre e zinco e seus óxidos sob diferentes condições.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho resumem-se em:

- Analisar a composição química da liga de cobre e zinco por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia;
- Formar filmes finos de óxidos na liga por exposição à atmosfera gasosa (ar) de forma controlada e também com o auxílio de soluções aquosas de álcool e cachaça 51®;
- Examinar a topografia e medir a rugosidade superficial do material utilizando Microscopia Confocal, antes e depois do crescimento de óxidos;
- Medir a espessura dos filmes finos de óxidos formados naturalmente e também daqueles cultivados com influência das soluções;
- Acessar as propriedades ópticas como os índices de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) do substrato por meio da técnica de Elipsometria.



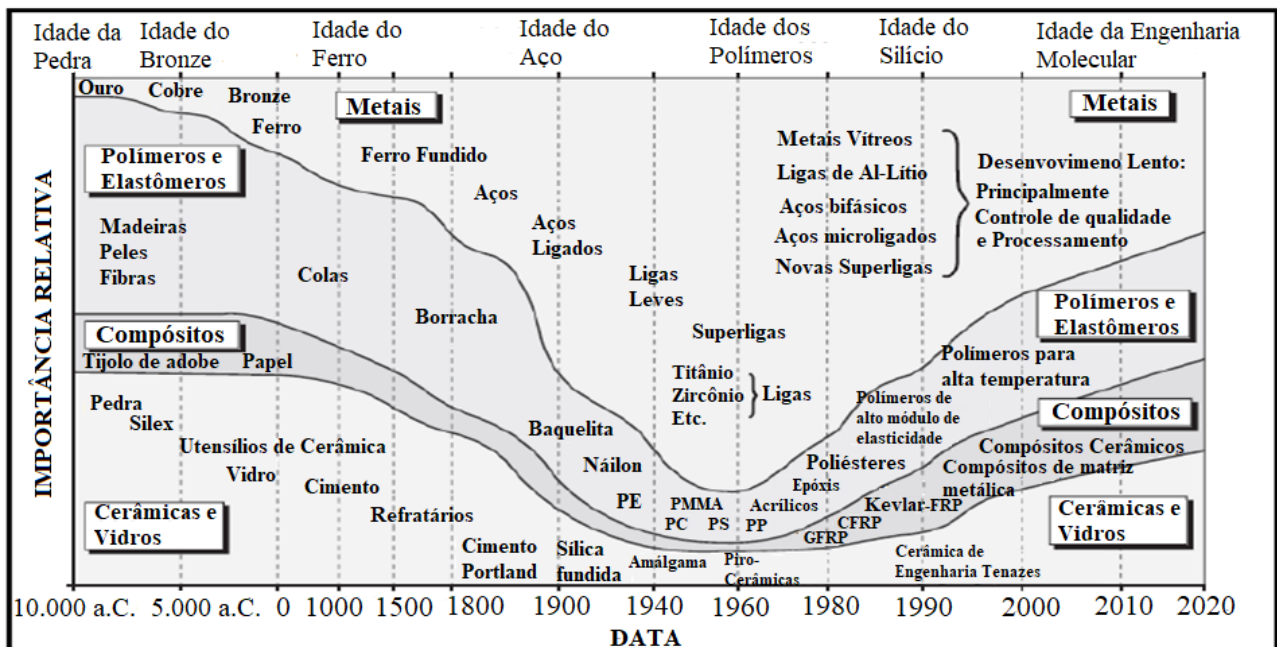
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas de Cobre e Zinco

##### 3.1.1 Breve Histórico e suas Aplicações

Os materiais vêm influenciando todos os seguimentos do cotidiano de uma sociedade sejam em maior ou menor grau. Historicamente, as eras da humanidade foram identificadas de acordo com o nível de desenvolvimento em relação aos materiais existentes e utilizados pelas civilizações da época, sendo nomeada como idade da pedra, idade do bronze, idade do ferro, entre outras pelo decorrer do tempo, conforme figura 01 (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Figura 1. Evolução dos materiais de engenharia ao longo do tempo.



Fonte: Adaptada de (ASHBY, 2012).

Além disso, como curiosidade histórica, os homens quando mortos eram enterrados junto dos materiais que eram considerados como seus tesouros. Por exemplo, Tutancâmom, em seu sarcófago esmaltado, Agamêmnon com sua espada de bronze e máscara de ouro, chefes víquingues em seus barcos funerários, assim cada tesouro representava a alta tecnologia da época em que viviam. Comparando estes fatos com a era moderna, homens que tivessem vivido e morrido hoje, teriam levado com eles, por exemplo, sua armação de óculos de liga com memória de forma, sua raquete de tênis reforçada com fibra de carbono, seu capacete de proteção de polietereticetona, sua *mountain bike* de compósito em matriz metálica, ou seu *iPod* reforçado com nanotubo de carbono.

Isto sugere que a idade atual não é apenas de um único material, devido ao desenvolvimento gradativo de muitas tecnologias que foram possíveis de acordo com o avanço da compreensão de um tipo de material (ASHBY, 2012; CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Estes desenvolvimentos de materiais foram impulsionados pelo desejo de desempenho cada vez maior. Assim surgiram as ligas, materiais que contêm dois ou mais elementos químicos em sua composição, sendo que é necessário constatar que as ligas possuem propriedades distintas dos elementos que a originam, algumas dessas propriedades são tais como o aumento da dureza, aumento da resistência mecânica, diminuição do seu ponto de fusão, assim também diminui a energia necessária para seu processamento, e conseqüentemente diminui o custo. Portanto, as ligas, em geral desde que foram desenvolvidas para aplicação nas indústrias automobilísticas, aeronáuticas, navais, bélicas e de construção civil, vêm aumentando a demanda em diversos segmentos devido às novas necessidades da sociedade. As ligas metálicas mais comuns no cotidiano são: aço (constituída de Fe e C), aço inoxidável (Fe, C e Ni), bronze (Cu e Sn), latão (Cu e Zn), amálgama dental (Hg, Ag e Sn), dentre outras (ASHBY; JONES, 2009).

Tratando-se especialmente da liga metálica de cobre e zinco, com porcentagens de zinco entre 3% e 45%, esta se denomina por latão. Assim, em geral o custo deste material varia de acordo com a sua composição, levando em consideração que quanto maior o teor de cobre, maior será o custo final da liga, pois o preço do cobre no mercado internacional é relativamente maior que o de zinco, variando de US\$ 1,44/kg Cu e US\$ 0,68/kg Zn (DAVIS, 2001).

As aplicações deste tipo de material se tornam diversas devido ao fato de poderem ser produzidos de acordo com a necessidade da sociedade, variando sua classificação de acordo com sua composição, por exemplo (DAVIS, 2001):

- Os metais dourados (95% Cu e 5% Zn): medalhas, emblemas, moedas, cintas para balas.
- Bronzes comerciais (90% Cu e 10% Zn): ornamentos, jóias de baixo custo, cintas de projéteis, ferragens marítimas.
- Latão joalheria (87,5% Cu e 12,5% Zn): correntes, jóias de baixo custo, ilhoses, cantoneiras, emblemas, perfis arquiteturais.
- Latão vermelho (85% Cu e 15% Zn): tubos para trocadores de calor e condensadores, canalizações para água, soquetes para lâmpadas, arruelas, ornamentos, ilhoses, miolo de radiadores, mangueiras flexíveis.
- Latão baixo zinco (80% Cu e 20% Zn): capas para baterias, tubulações flexíveis, instrumentos musicais, peças ornamentais, mostradores.
- Latão para cartuchos (70% Cu e 30% Zn): refletores, cartuchos para projéteis de armas de fogo e outros componentes de munições, tanques para radiadores, molas, rebites, pinos, arruelas,

soquete para lâmpadas.

- Latão amarelo (65% Cu e 35% Zn): molas, pinos, arruelas, rebites, refletores, suportes para lâmpadas, tanques para radiadores.

- Metal Muntz (60% Cu e 40% Zn): painéis estruturais, varetas de solda por brazagem, tubos para trocadores de calor, hastes de válvulas, peças forjadas a quente.

### **3.1.2 Características e Propriedades**

O latão é composto por cobre e zinco, e ocasionalmente podem-se adicionar pequenas quantidades de outros compostos como elementos de liga com intuito de potencializar algumas das características e alterar as propriedades, de acordo com a aplicação que as mesmas serão submetidas. A liga não possui um ponto de fusão fixo, pois este depende da quantidade e da proporção dos metais que foram adicionados na composição do material. No geral, possui um ponto de fusão relativamente baixo, o que facilita a fundição em pequenos fornos especializados, o qual se situa entre 900° C e 940° C (DAVIS, 2001; FRANCIS, 2010).

As variações de dureza, alongamento, limite de resistência a tração, limite de escoamento, e outras propriedades do latão são dadas em função do teor de zinco no cobre, pois este tipo de material possui muitas fases em seu diagrama de equilíbrio, em relação da temperatura de processamento e composição da liga, e cada uma delas possui sua especificidade, sendo classificados como latões alfa, latões alfa-beta, latões beta e beta-linha, latões beta-gama. De modo geral, o latão é bastante maleável, mais até do que o cobre ou o zinco em seu estado puro, dúctil, resistente a impactos e especialmente um bom condutor de energia elétrica e térmica. Propriedades estas que garantem a alta aplicabilidade deste tipo de material para suprir as necessidades da sociedade (DAVIS, 2001; FRANCIS, 2010).

### **3.1.3 Resistência à corrosão e oxidação**

Devido à interação dos materiais com os diversos ambientes os quais eles são submetidos, os mesmos apresentam em menor ou maior grau certos tipos de deterioração de suas propriedades mecânicas, físicas e até mesmo ópticas devido a esta exposição. Sendo assim, especialmente nos metais, esta deterioração resulta em perdas de materiais e podem ser classificadas em duas formas, sendo pela dissolução do material, conhecida também por corrosão, ou quando se forma um tipo de incrustação no material, podendo ser também filmes finos não-metálicos, sendo definido como oxidação (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Além disso, deve-se levar em consideração que em ligas metálicas pode ocorrer oxidação por reações químicas que são realizadas em soluções, mas este fenômeno também pode acontecer naturalmente assim como acontece com ligas de cobre e zinco, que devido à presença de zinco são mais suscetíveis comparados ao cobre puro, por meio da exposição a atmosferas gasosas, como exemplo o ar, assim formando uma incrustação ou camada de óxido na superfície do material em questão. Isto ocorre não só para ligas de cobre e zinco, mas como qualquer outra, partindo do princípio que cada material puro possui uma resistência a corrosão e oxidação distinta, e quando processados, essa união pode aumentar ou diminuir o limite de resistência da liga formada. Entretanto, comparado a outros tipos de materiais, as ligas de cobre e zinco possuem uma resistência a corrosão e oxidação elevada, e são, por esse motivo, utilizadas na produção de peças de máquinas e instrumentos, que são expostos a condições adversas ou cujo funcionamento depende da ausência de corrosão (PEREZ, 2016).

Para obter materiais com superfícies estáveis, o mecanismo de oxidação deve ser esclarecido. Para isto, o desenvolvimento de teorias de crescimento de óxidos vem sendo muito atrativas aos pesquisadores da área desde as ultimas décadas, e ainda sim há muito para se compreender em relação a esse fenômeno. Fujita et al. (2013) relatam que a oxidação a baixa temperatura obedece à teoria de Cabrera-Mott (CABRERA; MOTT, 1949).

Em geral, o cobre e suas ligas possuem dois tipos principais de óxido: óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ). Ambos os óxidos são semicondutores, mas possuem propriedades físicas, químicas e eletrônicas diferentes, como cor, estrutura cristalina, etc., o que os leva a aplicações específicas em dispositivos, sensores e catalisadores. A temperatura ambiente o óxido mais estável a se formar sobre a superfície do material é o óxido cuproso (CHOUDHARY et al., 2018).

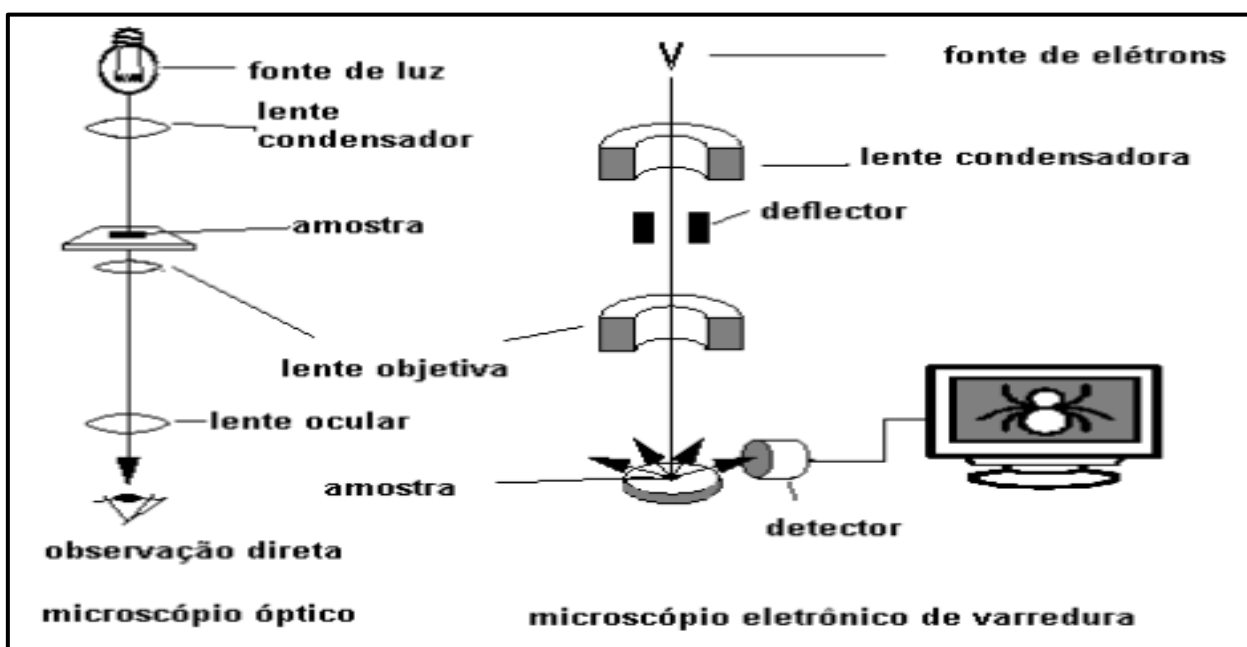
## **3.2 Microscopias**

### **3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia**

A principal funcionalidade de qualquer microscópio é tornar visível o que for pequeno demais para o olho humano. Devido a esta necessidade surgiu o microscópio óptico, o qual ilumina o objeto com uma luz visível ou ultravioleta, e sendo que o limite máximo de resolução que este tipo pode obter é estabelecido pelos efeitos de difração, correspondente ao comprimento de onda da radiação incidente, então estes quando convencionais, ficam limitados a um aumento máximo de 2.000 vezes, já que acima deste limite, detalhes menores ficam imperceptíveis ao equipamento (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Quando é necessária alta resolução, surge o microscópio eletrônico de varredura (MEV), o qual utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, como mostra a figura 02, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Com os aparelhos modernos permitem-se aumentos nominais de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, além de conservar a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. Portanto, o MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e também a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida quando equipados com espectroscopia por dispersão de energia – EDS (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; DUARTE et al., 2003).

Figura 2. Esquema representativo para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica de microanálise por EDS é extremamente importante no MEV para a caracterização de materiais em geral, quando este sistema é acoplado ao equipamento, já que permite aos usuários a identificação da composição química dos elementos presentes em suas amostras, realizando a medição em pontos específicos da imagem coletada por meio do microscópio para possibilitar a discussão e a correlação dessas medidas de concentrações com outros resultados pertinentes de propriedades do material (DUARTE et al., 2003).

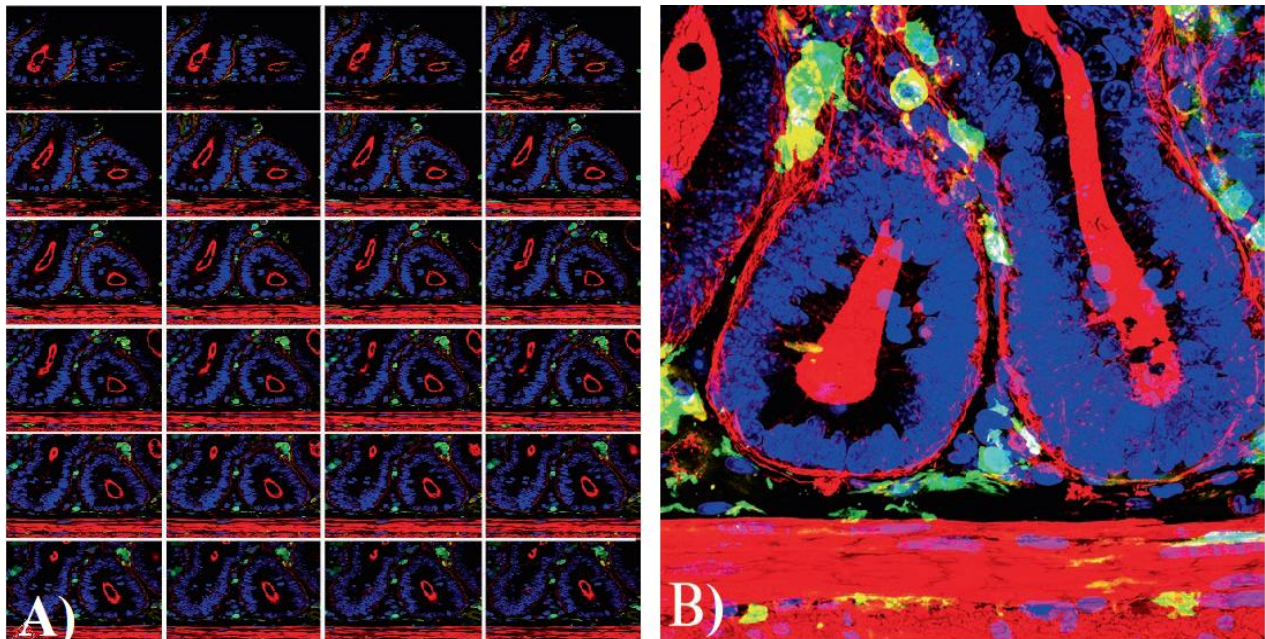
### 3.2.2 Microscopia Confocal

Foi reconhecido por microscopistas que à medida que a espessura da amostra aumenta, a luz que emerge dos objetos de dispersão acima e abaixo do plano focal do microscópio degradam a qualidade da imagem. Isso ocorre principalmente devido ao contraste reduzido da imagem, pois a perda de contraste é causada pela luz incidente produzida pelos planos fora de foco, assim como acender as luzes em uma sala de cinema, essa luz difusa reduz a relação sinal-ruído (SNR) e obscurece detalhes importantes da imagem. Os vários fatores que afetam a resolução axial (Z) (capacidade de distinguir dois objetos pequenos como separados e distintos ao longo do eixo axial) foram explorados por Berek em 1927, nesta análise os três elementos-chave que afetam a qualidade da imagem são (1) espalhar o feixe de luz que emerge dos objetos na amostra, (2) a ampliação da imagem e (3) a sensibilidade do sistema de detecção (BEREK, 1927; JEROME; PRICE, 2018).

Porém, os microscopistas sempre trabalharam com a maior ampliação necessária para manter a fidelidade dos dados de imagem, e isso deixa a propagação da luz fora de foco no plano da imagem como o último dos parâmetros de Berek que precisa ser minimizado para obter uma boa resolução axial (BEREK, 1927). Desta forma, se fosse possível limitar a projeção da luz fora de foco na imagem, então um ganho significativo na resolução deveria ser alcançado. A remoção da luz obscurecida fora de foco é precisamente o que o microscópio confocal é projetado para fazer, e o ganho subsequente na resolução axial permanece a maior vantagem desta técnica (JEROME; PRICE, 2018).

Assim, perfis de imagens ópticas com base na tecnologia confocal e interferômetros têm competido audaciosamente para conquistar o mercado de metrologia de superfície nos últimos anos, sendo que ambos são capazes de medir de forma confiável e precisa topografias e rugosidades superficiais em escalas milimétricas a nanométricas (ARTIGAS, 2008). Com base nesta técnica, a figura 03 mostra uma análise realizada por microscopia confocal de uma secção do intestino corada com múltiplos corantes fluorescentes, com intuito do levantamento de imagem topográfica do material em questão medida diversas secções ópticas confocal levando em consideração o eixo Z, sendo este de profundidade, até a projeção em uma única imagem a qual possui uma riqueza de detalhes que só é possível por meio desta técnica (JEROME; PRICE, 2018).

Figura 3. Secções ópticas confocal (série Z) através de uma secção do intestino corada com múltiplos corantes fluorescentes (a) e todas as secções foram projetadas em uma única imagem composta, como mostrado em (b).



Fonte: (JEROME; PRICE, 2018).

### 3.3 Princípios de Óptica

A elipsometria espectroscópica é uma técnica de medição óptica. Assim, para entender a elipsometria espectroscópica, é necessário um conhecimento preciso dos princípios de óptica.

#### 3.3.1 Ondas Eletromagnéticas

Como é amplamente conhecida, a luz tem o caráter de ondas. Maxwell mostrou que a luz também tem propriedades eletromagnéticas e, portanto, a luz é chamada de onda eletromagnética. Matematicamente, ondas de luz longe de suas fontes são descritas facilmente usando ondas sinusoidais, ou seja, obedece a uma função seno ou cosseno e é a forma de onda mais simples, como  $y = \text{sen } x$  ou  $y = \text{cos } x$ . Entretanto, quando a luz entra em um material específico mostra um comportamento complexo devido à refração ou absorção de luz. A propagação de luz no meio pode ser expressa pelo índice de refração complexo ou por dois valores conhecidos como índice de refração e coeficiente de extinção (FUJIWARA, 2007; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Maxwell descobriu em 1849 que as ondas de luz são ondas eletromagnéticas que seguem a teoria eletromagnética. Assim, essas ondas são descritas por um vetor campo magnético, expressado como  $\vec{B}$  e por um vetor campo elétrico  $\vec{E}$ , neste caso evidenciado pela figura 04, que mostra o campo magnético oscilando no eixo  $y$  e o campo elétrico no eixo  $x$ . Sendo assim, a equação para



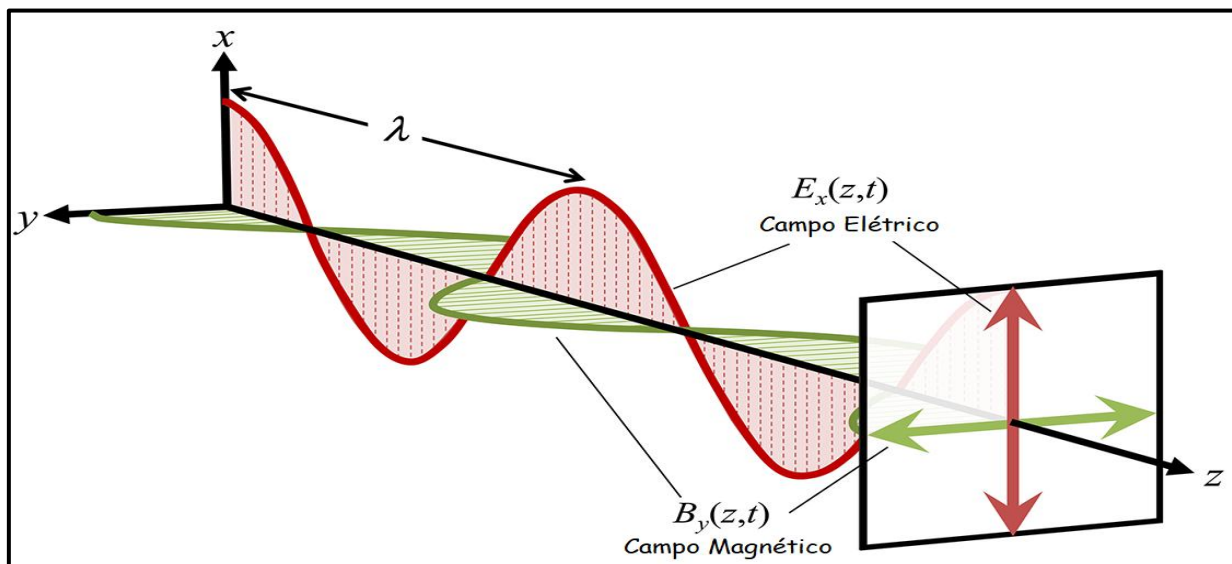
uma onda de plano eletromagnético pode ser expressa de várias maneiras, descrevendo o campo elétrico e magnético em função da posição  $x$  e do tempo  $t$  e considerando o movimento em uma dimensão  $z$ , a solução para a equação de onda pode ser expressa como (FUJIWARA, 2007; HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012):

$$E = E_m \text{ sen } (kx - \omega t) \quad (1)$$

$$B = B_m \text{ sen } (kx - \omega t) \quad (2)$$

Assim, a componente elétrica pode ser descrita pela Eq. 1 e a componente magnética pela Eq. 2, sendo que  $E_m$  e  $B_m$  são as amplitudes de campo,  $\omega$  e  $k$  são a frequência angular e o número de onda, respectivamente. Além disso, a velocidade de propagação da onda é descrita por  $\omega/k$ , que é aproximadamente  $3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$ , já que esta não depende do comprimento de onda da luz, assim mostra um valor constante (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

Figura 4. A luz mostrada como uma onda eletromagnética. Tanto o campo elétrico (E) quanto o campo magnético (B) são perpendiculares entre si e na direção da propagação de ondas.



Fonte: Adaptada de (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.3.2 Polarização

Quando campos elétricos de ondas de luz são orientados em direções específicas, essa luz é chamada de luz polarizada. Se a direção oscilante das ondas de luz é completamente aleatória, a luz é chamada de luz não polarizada ou luz natural, assim a fonte de luz não polarizada mais comum é a

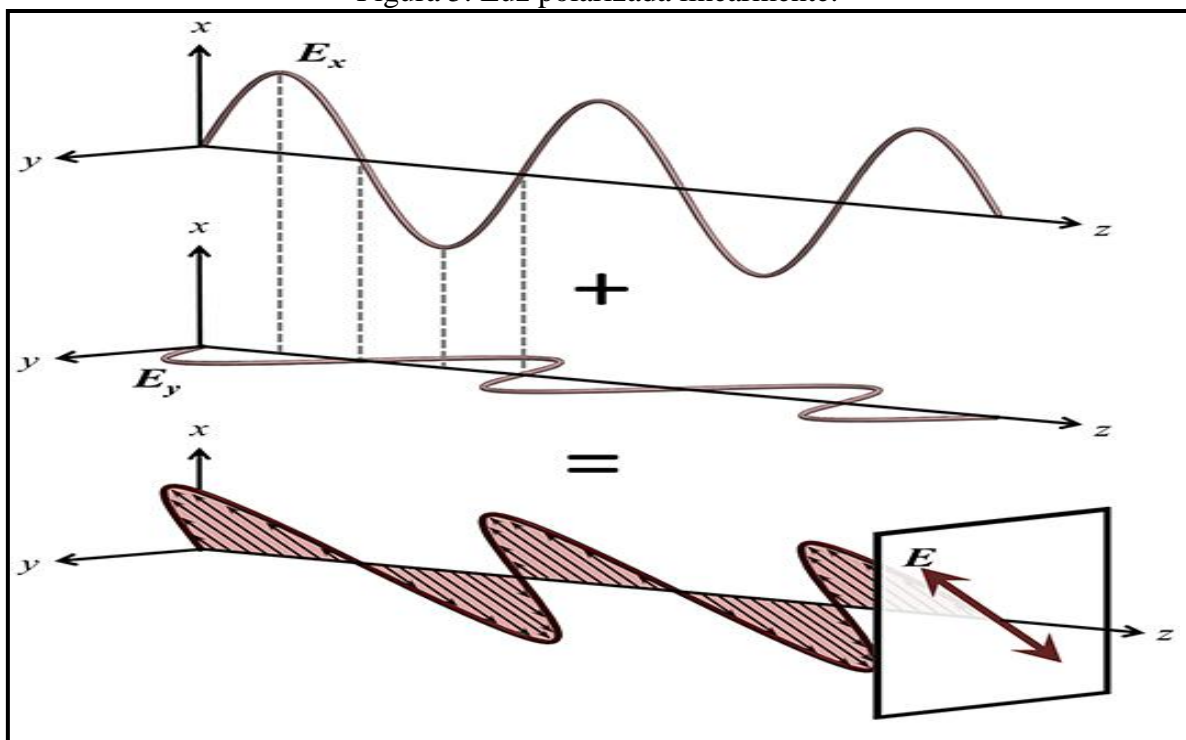


luz do Sol. Além disso, quando as ondas de luz se propagam na mesma direção, a polarização é expressa pela sobreposição de campos elétricos. Neste caso, uma diferença de fase entre as ondas de luz deve ser levada em conta, a fim de descrever o estado de polarização corretamente. De acordo com essa diferença de fase, o estado de polarização muda para vários estados de polarização, pode ser de polarização linear, polarização circular ou polarização elíptica (FUJIWARA, 2007).

### 3.3.2.1 Polarização Linear

A figura 05 descreve a intensidade do campo elétrico para dois feixes de luz com a mesma frequência e a mesma amplitude viajando ao longo do mesmo caminho, sendo que um é polarizado na direção vertical e um é polarizado na direção horizontal. Cada onda individual é considerada polarizada linearmente, porque o campo elétrico apareceria ao longo de uma única linha quando observado ao longo da direção de propagação. Nesse caso, é possível observar especificamente que os pontos máximo, mínimo e zero da onda vertical coincidem com os da onda horizontal, isto é, as ondas estão em fase. Como as duas ondas são ortogonais, elas não interferem. A soma vetorial dos componentes das duas ondas é adicionada em cada ponto no espaço, resultando em uma onda linear que é polarizada a  $45^\circ$  em relação à vertical. Além disso, se as duas ondas permanecem em fase, mas as amplitudes não são iguais, o resultado seria uma onda linearmente polarizada em um ângulo diferente de  $45^\circ$  (HECHT, 2017; LOSURDO; HINGERL, 2013).

Figura 5. Luz polarizada linearmente.

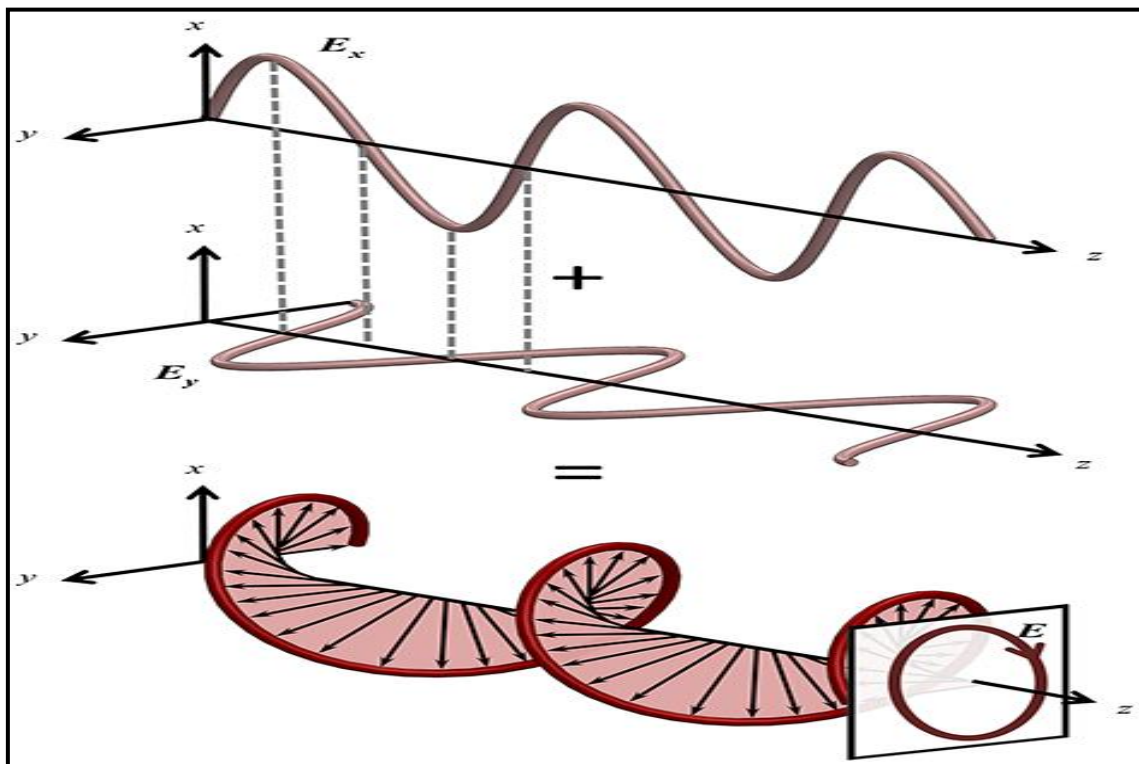


Fonte: (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.3.2.2 Polarização Circular

A figura 06 mostra dois feixes de luz com a mesma frequência e amplitude viajando ao longo do mesmo caminho, novamente, um é polarizado verticalmente e o outro horizontalmente. Neste caso, no entanto, o máximo, o zero e o mínimo da intensidade do campo elétrico da onda horizontal foram deslocados da onda vertical, assim as duas ondas estão defasadas em um quarto de onda ou em  $90^\circ$ . Quando as duas ondas são combinadas, as pontas das setas da onda resultante não se movem para frente e para trás em um plano como na polarização linear. Em vez disso, o campo elétrico se move de uma maneira que, vista de frente, descreve um círculo. Isto é referido como luz polarizada circularmente e só ocorre quando as duas ondas linearmente polarizadas com a mesma frequência têm a mesma amplitude e uma diferença de fase de  $90^\circ$  (HECHT, 2017; LOSURDO; HINGERL, 2013).

Figura 6. Luz polarizada circularmente.



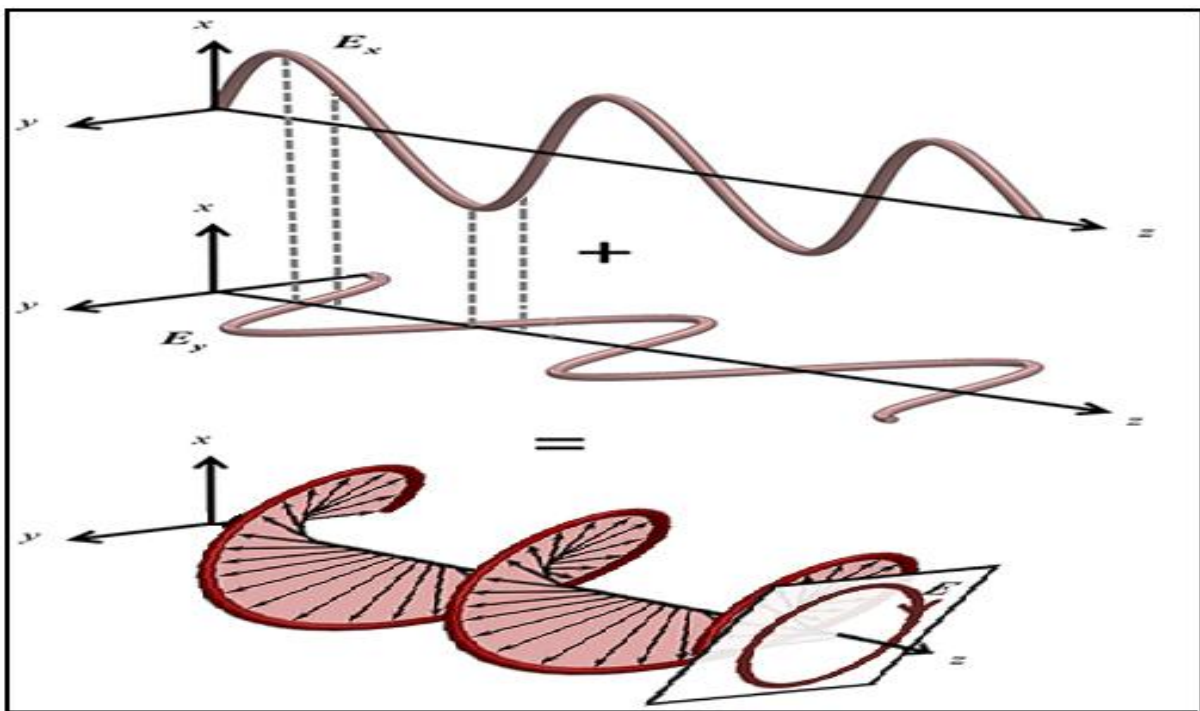
Fonte: (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.3.2.3 Polarização Elíptica

Se a mudança de fase for diferente de  $90^\circ$  ou as amplitudes não forem iguais, o campo elétrico visto de frente parece estar se movendo em uma elipse, e isso é chamado de luz polarizada elípticamente, conforme figura 07. Especificamente, quando duas ondas linearmente polarizadas

com a mesma frequência são combinadas fora de fase, a onda resultante é polarizada elipticamente. Além disso, a luz elipticamente polarizada é usada em elipsometria e, de fato, é a razão para o nome de elipsometria. A luz elipticamente polarizada é gerada quando a luz polarizada linearmente reflete de uma superfície sob certas condições. A mudança na polarização depende da superfície, variando de acordo com as constantes ópticas, presença de filmes, etc. A elipsometria mede essa mudança de polarização para determinar as propriedades da amostra de interesse (ASPNES, 2014).

Figura 7. Luz polarizada elipticamente.

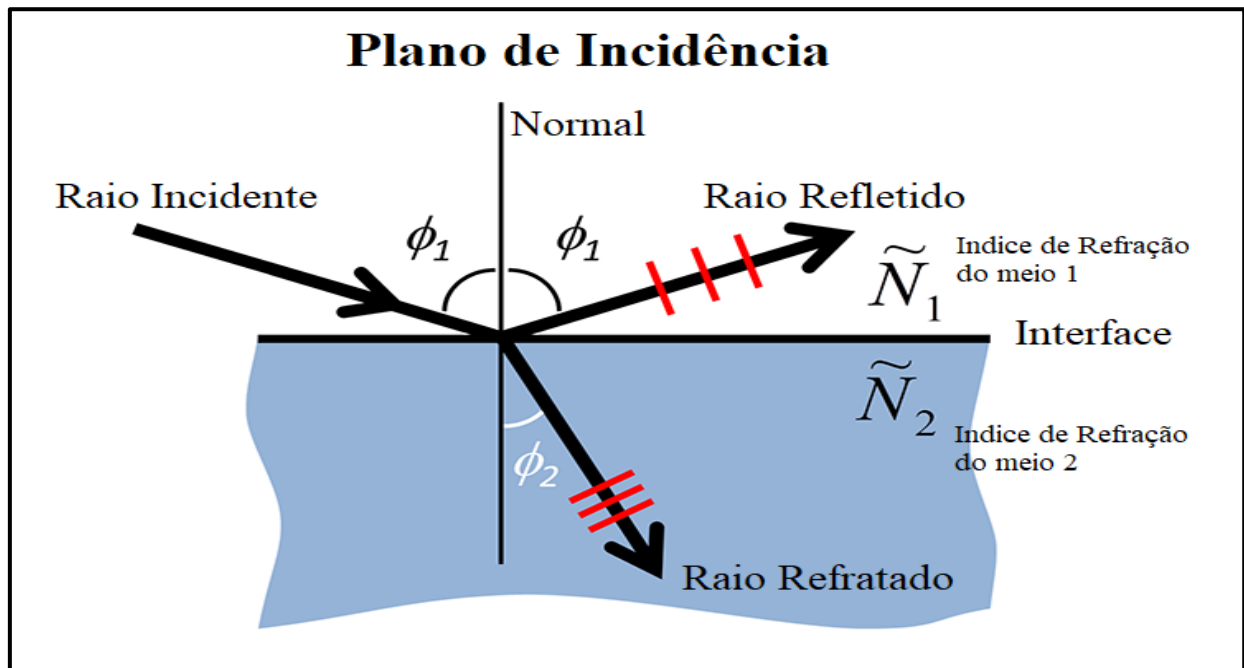


Fonte: Adaptada de (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.3.3 Índice de Refração ( $n$ ) e Coeficiente de Extinção ( $k$ )

Quando a luz interage com diferentes materiais ou meios, vários fenômenos podem ocorrer, assim como reflexão, refração e absorção de luz. Cada um pode ser descrito considerando as propriedades ópticas do material. A figura 08 mostra um feixe de luz de onda plana chegando a uma interface entre o ar e outro meio. Parte da luz é refletida de volta ao primeiro meio, sendo o ar, e não entra no segundo meio. A luz que entra no segundo meio, sendo este opticamente diferente, viaja em uma nova direção, assim denominada de refração de luz (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Figura 8. Um feixe de luz é mostrado interagindo com uma interface entre o ar e outro meio.



Fonte: Adaptada de (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Este fenômeno pode ser observado no momento em que se olha para uma superfície de água de uma direção oblíqua. A refração da luz é determinada a partir do índice de refração  $n$ , e classicamente,  $n$  é definido pela razão da velocidade da luz no vácuo, representada por  $c$ , e no meio, representado por  $s$ , como mostra a Eq. 3. Consequentemente, quanto maior o valor de  $n$ , mais lenta será a velocidade de propagação de ondas de luz (FUJIWARA, 2007).

$$n = \frac{c}{s} \quad (3)$$

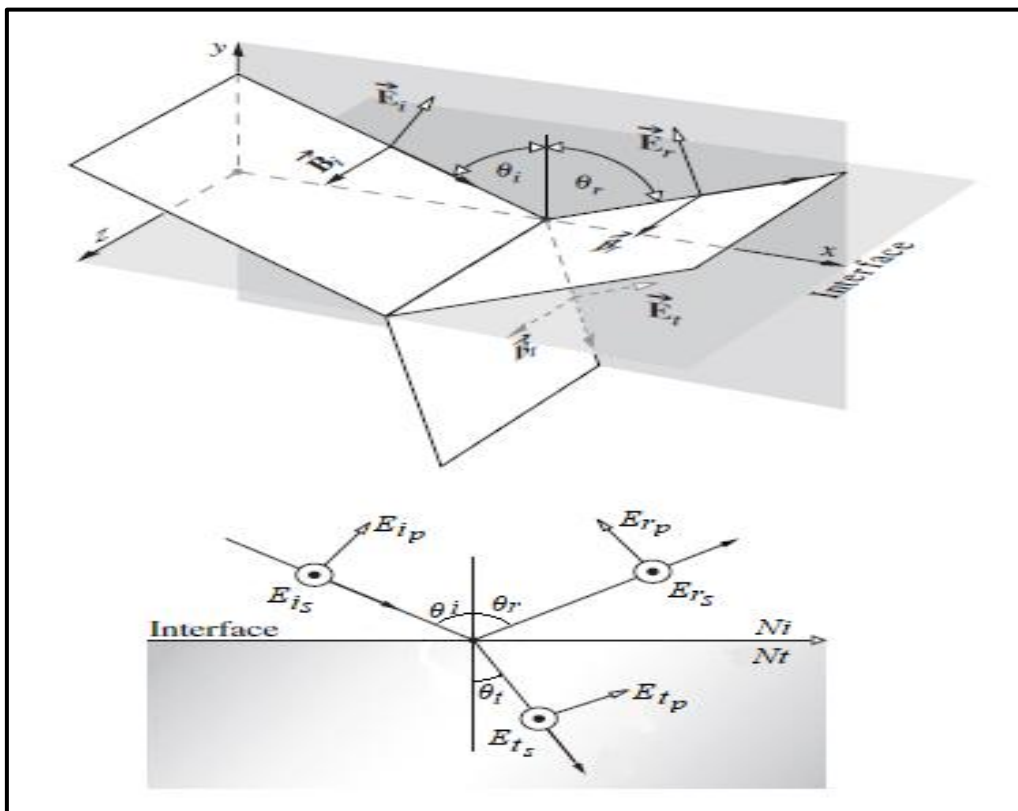
Esta solução de acordo com  $n$  é definida para determinar a propagação de ondas eletromagnéticas em materiais não absorventes, ou seja, meios transparentes. No entanto, para meios que absorvem luz quando em contato com a mesma, é preciso uma solução a qual este fenômeno possa ser descrito. Desta forma, para descrever a absorção de luz pelos meios, o coeficiente de extinção é introduzido, denominado de  $k$ , definindo então o índice de refração complexo, chamado de  $N$ , além do  $i$  que representa a parte imaginária, evidenciada na Eq. 4 (FUJIWARA, 2007).

$$N = n - ik \quad (4)$$

### 3.3.4 Coeficiente de Fresnel

Em 1823, Fresnel sugeriu que as condições de contorno da luz incidente descrevem as ondas eletromagnéticas refletidas e transmitidas através de uma interface. Essas condições, desenvolvidas a partir das equações de Maxwell, sustentam que as componentes  $E_{ip}$  e  $E_{is}$  representam vetores do campo elétrico  $\vec{E}$  do feixe incidente na direção paralela  $p$ , e na direção perpendicular  $s$  com o plano de incidência. Assim, o campo refletido tem-se  $E_{rp}$  e  $E_{rs}$  e o campo transmitido, conhecido também como refratado, tem-se  $E_{tp}$  e  $E_{ts}$ . Onde a solução para essas condições leva a uma descrição da mudança na amplitude e fase na interface. Portanto, as proporções dos componentes do campo elétrico refletido e transmitido para os componentes do campo incidente são chamadas de Coeficientes de Fresnel de reflexão ou transmissão de uma única interface. As condições de contorno levam a equações diferentes para ondas  $s$  e ondas  $p$ , já que seus componentes de campo são orientados ao longo de diferentes planos, como mostra a figura 09 (ADAMS; HUGHES, 2019; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Figura 9. Luz incidente interagindo sobre uma interface entre ar e outro meio, onde as componentes  $p$  e  $s$  estão representadas de acordo com o plano de incidência, além dos campos refletidos e transmitidos.



Fonte: Adaptada de (HECHT, 2017).

Considerando uma única interface entre o primeiro meio e o segundo meio, onde cada um é descrito opticamente por seus respectivos índices de refração complexos,  $N_1$  e  $N_2$ . Quando o feixe é incidente do primeiro meio para o segundo, os coeficientes de reflexão de Fresnel para ondas  $p$  e ondas  $s$  são dados por (ADAMS; HUGHES, 2019; TOMPKINS; HILFIKER, 2016):

$$r_i^p = \frac{E_{r_p}}{E_{i_p}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (5)$$

$$r_i^s = \frac{E_{r_s}}{E_{i_s}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (6)$$

Com ângulos de incidência e refração como  $\theta_1$  e  $\theta_2$  relacionados pela lei de Snell. Os correspondentes coeficientes de transmissão de Fresnel são (ADAMS; HUGHES, 2019; TOMPKINS; HILFIKER, 2016):

$$t_i^p = \frac{E_{t_p}}{E_{i_p}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (7)$$

$$t_i^s = \frac{E_{t_s}}{E_{i_s}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (8)$$

Desta forma, os coeficientes complexos de Fresnel para a interface são dados por  $r_i^p$  e  $r_i^s$  para a reflexão e  $t_i^p$  e  $t_i^s$  para a transmissão. Onde  $N_i$  e  $N_t$  representam os índices de refração complexos referentes aos dois meios e  $\theta_i$  e  $\theta_t$  são os ângulos de incidência e refração na interface. Além disso, as componentes  $E_{i_p}$ ,  $E_{i_s}$ ,  $E_{r_p}$ ,  $E_{r_s}$  e  $E_{t_p}$ ,  $E_{t_s}$  correspondem à amplitude complexas do vetor campo elétrico para as ondas incidentes, refletidas e transmitidas (ADAMS; HUGHES, 2019; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.4 Elipsometria Espectroscópica

Em uma breve revisão histórica, as primeiras observações das propriedades da luz estão diretamente ligadas à descoberta de que a luz muda seu estado de polarização pela reflexão, e está associada a nomes como Etienne-Louis Malus, David Brewster e Augustin-Jean Fresnel. Nos anos de 1800, a mudança de polarização da luz refletida foi usada em alguns trabalhos para estudar as

propriedades ópticas dos metais e descobriu-se que a polarização elíptica é o estado de polarização mais arbitrário, por isso o nome de elipsometria que foi estabelecido por Alexandre Rothen em 1945. No entanto, uma primeira descrição abrangente do método como uma técnica para estudar as propriedades ópticas de filmes finos já foi dada por Paul Drude no final do século XIX, sendo que este foi o primeiro a construir um elipsômetro, onde o mesmo mediu as propriedades ópticas de metais sob consideração de camadas não intencionais e intencionais. Além disso, ele pôde modelar as mudanças de polarização medidas por uma extensão/modificação da equação de Fresnel, e com essa abordagem, foi possível determinar as propriedades dielétricas, bem como a espessura do filme. Logo 70 anos depois, a técnica e esses potenciais analíticos atraem muita atenção em relação à invenção e ao desenvolvimento de eletrônicos semicondutores (HINRICHS; EICHHORN, 2018).

Portanto, a técnica de elipsometria está sendo muito utilizada atualmente especialmente devido à rápida ascensão da nanotecnologia nas últimas décadas, fazendo-se necessário o aprimoramento das técnicas de caracterização de materiais. Já que os métodos usuais para determinar a espessura, como paquímetros, micrômetros, barras de jarda, etc., são ineficazes para películas mais finas do que cerca de um micrômetro. Por outro lado, dispositivos microeletrônicos, componentes de revestimento óptico, produtos de circuito integrado e assim por diante, frequentemente possuem camadas que são significativamente mais finas, por exemplo, até espessuras de monocamada. E os métodos de interferometria, onde a intensidade é a quantidade medida, são ineficazes abaixo da espessura de vários milhares de angstroms. Então, dentre as técnicas disponíveis, a de elipsometria é útil para espessuras de filme de vários micrômetros até coberturas de submonômeros, por isto o destaque da mesma para suprir as necessidades existentes da sociedade com a evolução tecnológica, cuja faixa de limitação de espessura para medição de camada de filmes vai de 0,3  $\mu\text{m}$  até 0,1 nm (ASPNES, 2014; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

A base da elipsometria é a medição das mudanças no estado de polarização da luz após a reflexão de uma superfície. O fato de que as mudanças são medidas em vez da intensidade absoluta da luz torna a elipsometria sensível à cobertura da superfície do material. Como ferramenta não invasiva e não destrutiva, a elipsometria requer apenas uma fonte de luz de baixa potência e, conseqüentemente, não afeta a maioria dos processos, o que torna a elipsometria uma técnica conveniente para estudos de parâmetros ópticos, assim como o índice de refração ( $n$ ), o coeficiente de extinção ( $k$ ), espessura de filmes finos ( $d$ ), além de constantes dielétricas (IRENE; GONÇALVES, 2002).

### **3.4.1 Princípios da Técnica**

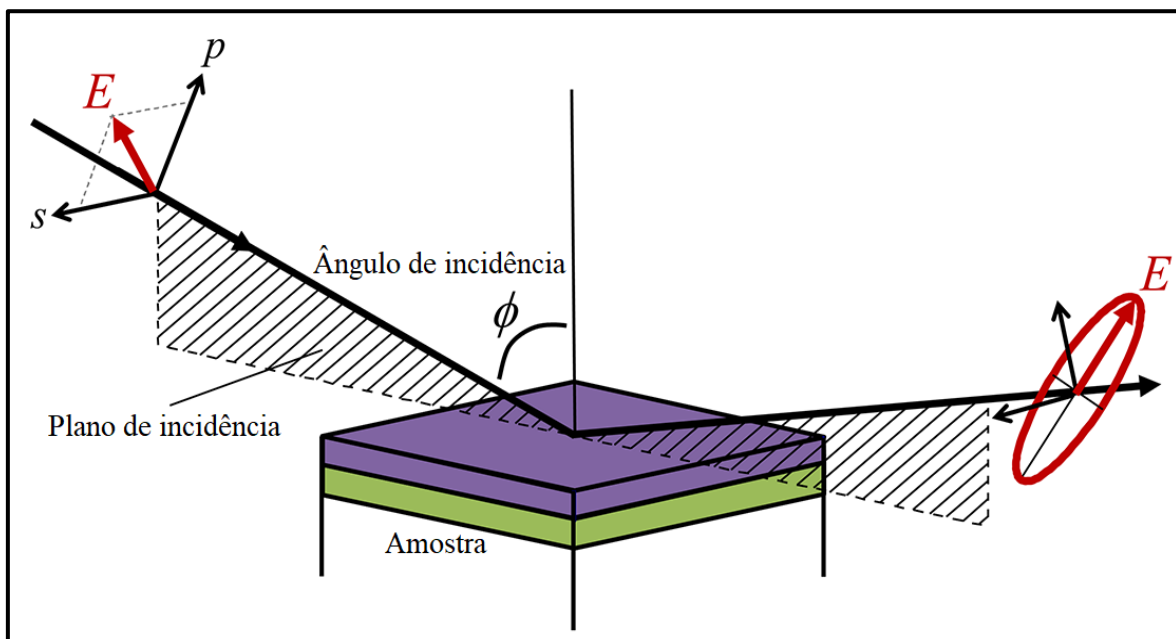
Na técnica de elipsometria, as ondas p e s incidem em uma superfície, há uma interação com o

material e cada uma delas reflete, assim como mostra a figura 10, neste momento pode existir um deslocamento de fase para as ondas, e este deslocamento não é necessariamente o mesmo para cada uma. Esta diferença de fase entre a onda p e a onda s antes da reflexão é denotada de  $\delta_1$  e a diferença de fase após a reflexão de  $\delta_2$ . Assim o parâmetro  $\Delta$ , conhecido como “delta” é definido como (FUJIWARA, 2007; TOMPKINS; HILFIKER, 2016):

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (9)$$

Então,  $\Delta$  é o deslocamento de fase induzido pela reflexão e este valor pode ser de  $-180^\circ$  a  $+180^\circ$ , ou alternativamente, de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ .

Figura 10. A medição de elipsometria é mostrada com luz incidente linearmente polarizada orientada com os componentes p e s. A interação com a amostra leva a diferentes amplitudes e fases para as polarizações p e s refletidas, produzindo luz polarizada elipticamente.



Fonte: Adaptada de (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Além de ocorrer um deslocamento de fase entre as ondas, a reflexão também causa uma redução de amplitude tanto para a onda p quanto para a onda s, e novamente ela não será necessariamente a mesma para cada uma delas. Assim o coeficiente de reflexão total para a onda p ( $R_p$ ) e para a onda s ( $R_s$ ) são previamente definidos como a razão entre a amplitude da onda de saída e a amplitude da de entrada, e em geral, é um número complexo. Assim, o parâmetro  $\Psi$ , conhecido como “psi” é definido como (FUJIWARA, 2007; TOMPKINS; HILFIKER, 2016):



$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (10)$$

Então,  $\Psi$  é o ângulo cuja tangente é a razão das magnitudes dos coeficientes de reflexão totais, e seu valor pode variar de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ . O efeito de  $\Psi$  e  $\Delta$  é tal que a luz linearmente polarizada será alterada para luz elipticamente polarizada após a reflexão da superfície de uma amostra, como mostrado na figura 10.

Como discutido,  $\tan \Psi$  é definido como a razão das magnitudes dos coeficientes de reflexão totais e é, portanto, um número real. Desta forma, é possível definir um número complexo  $\rho$ , chamado de “rho” como a razão complexa dos coeficientes de reflexão total, isto é (FUJIWARA, 2007; LOSURDO; HINGERL, 2013; TOMPKINS; HILFIKER, 2016):

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} \quad (11)$$

Então, a equação fundamental da elipsometria é definida por:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (12)$$

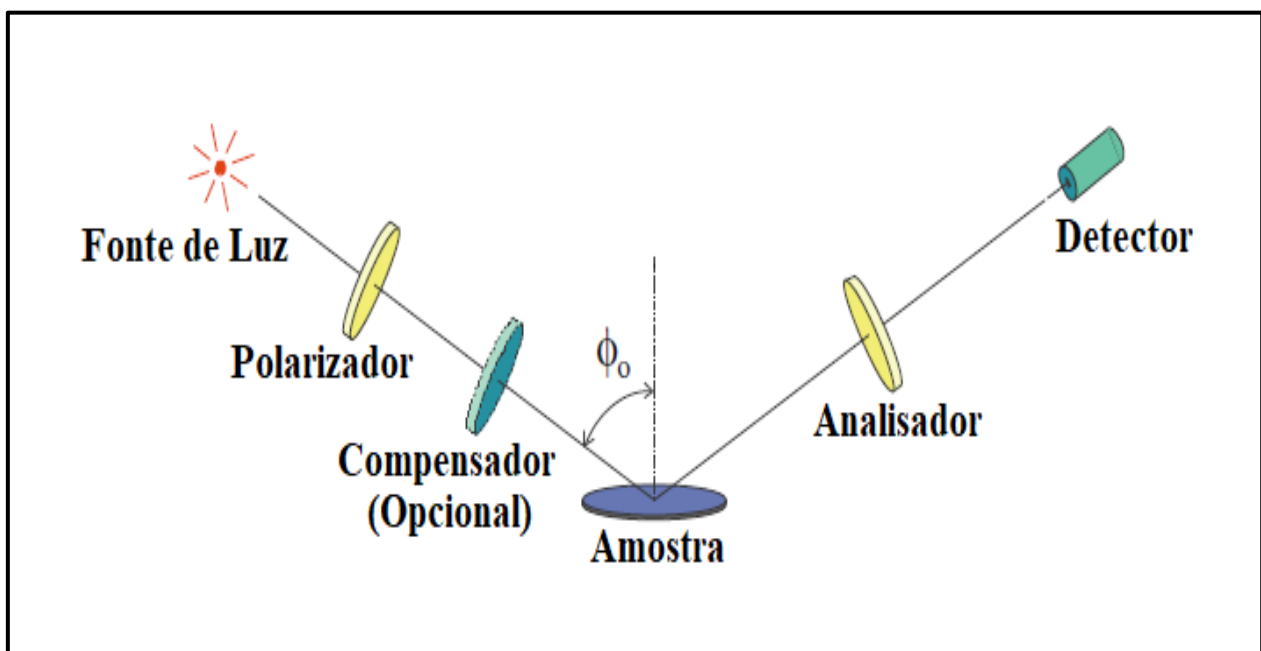
Então  $\tan \Psi$  é a magnitude de  $\rho$  e a função exponencial é a fase de  $\rho$ . As grandezas  $\Psi$  e  $\Delta$ , às vezes apenas  $\cos \Delta$ , são medidas por elipsômetros. Estas são propriedades do raio de luz de sondagem, e as informações sobre nossa amostra estão contidas nos coeficientes de reflexão totais e, portanto, em  $\rho$ . De acordo com as grandezas de  $\Psi$  e  $\Delta$ , é possível deduzir dados como espessura e constantes ópticas, sendo valores de  $n$  e  $k$ , pois são valores calculados com base em um modelo assumido, levando em consideração que a elipsometria é uma medida indireta.

### 3.4.2 Configuração do Equipamento

A essência de um elipsômetro e a diferença fundamental entre elipsômetros espectroscópicos e outros instrumentos ópticos é a medida da polarização. Assim, elementos ópticos são necessários para manipular a polarização da luz, estes formando uma polarização conhecida antes da amostra e detectando a polarização resultante após a amostra (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

A instrumentação do elipsômetro pode ser dividida em duas seções principais, separadas pela amostra. Os elementos ópticos antes da amostra têm o papel geral de produzir um estado de polarização conhecido para a luz que interage com a amostra e, portanto, são referidos coletivamente como o gerador de estado de polarização. A polarização gerada dentro desta seção não precisa ser linear e pode até variar com o tempo, mas deve ser conhecida. A luz polarizada interage com a amostra, resultando em reflexão ou transmissão, o que produz uma mudança na polarização inicial. Esta mudança na polarização precisa ser determinada para acessar as propriedades da amostra que causaram essa alteração. Assim, os componentes ópticos após a amostra possuem a função de detectar o novo estado de polarização até então desconhecido. Eles são referidos coletivamente como o detector de estado de polarização. Os componentes básicos presentes em equipamentos de elipsometria são mostrados na figura 11 (LOSURDO; HINGERL, 2013; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Figura 11. Representação esquemática da configuração de um elipsômetro espectroscópico.



Fonte: Adaptada de (LOSURDO; HINGERL, 2013).

### 3.4.3 Modelagem Computacional e Leis de Dispersão

Os materiais quando submetidos à técnica de elipsometria geram resultados de  $\Psi$  e  $\Delta$ , porém se faz necessário a implementação de modelos matemáticos, sendo estes chamados também de leis de dispersão, que tem como base as características e o tipo de cada material, como por exemplo, os metais, polímeros, cerâmicos, ou então os condutores, semicondutores, dielétricos, entre outros. Desta forma, é possível desenvolver os cálculos de propriedades ópticas como o índice de refração

(n) e o coeficiente de extinção (k), além de dados como a espessura de camadas (d), com a utilização dos modelos corretos para cada caso particular. Estes modelos matemáticos são implementados por meio da computação, utilizando algoritmos, o que torna o ajuste entre os parâmetros do modelo e dos dados experimentais mais rápidos e eficazes, este ajuste dos parâmetros é conhecido como coeficiente de determinação ( $R^2$ ), assim os mesmos descrevem as propriedades físicas dos materiais em questão. Sendo que normalmente os materiais puros necessitam de apenas um modelo, ou uma quantidade menor, quando comparados a materiais que são formados por dois ou mais compostos. Por fim, existem parâmetros estatísticos como o RMSE, conhecido como o valor da raiz quadrada do erro que avalia a precisão dos dados experimentais com os modelos calculados pela modelagem (URBAN; BARTON, 2014).

Neste trabalho são adotados três modelos distintos, sendo estes: o modelo de Drude, o modelo de Lorentz e o de *Effective Medium Approximation (EMA)*. Sendo os mesmos modelos em que Yang et al. (2012) utilizou em seu trabalho para estudo de comportamentos dielétricos e espessura dos filmes finos de óxidos de cobre e zinco que foram depositados sobre substrato de silício.

### 3.4.3.1 Modelo de Drude

Os metais são caracterizados de acordo com uma propriedade que influencia fortemente a resposta desses materiais quando expostos a um campo eletromagnético, sendo esta a de possuírem elétrons livres em sua banda de condução. Portanto, o modelo de Drude descreve a resposta da movimentação desses elétrons livres na presença de um campo elétrico variável no tempo, assim como ocorre em altas frequências. Já que quando submetidos à frequências ópticas, os elétrons oscilam fora de fase em relação ao campo elétrico incidente, e isto torna a constante elétrica desses metais em questão negativa. Esta característica é possível notar na alta refletividade que os metais apresentam. O modelo de Drude pode ser usado tanto em metais, como também em materiais semicondutores, e para o cálculo da constante dielétrica  $\epsilon$  é expresso como (NOVOTNY; HECHT, 2012):

$$\epsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 - i\Gamma_D\omega} \quad (13)$$

Sendo que  $\omega_{p1}$  é a frequência de oscilações coletiva dos elétrons ou a frequência de plasma,  $\Gamma_D$  é o termo de amortecimento das oscilações ou a frequência de colisão dos elétrons livres, ou perda do material,  $\omega$  representa a frequência angular do campo elétrico aplicado e a parte imaginária de  $\epsilon_{Drude}$  está relacionada à dissipação de energia.

### 3.4.3.2 Modelo de Lorentz

O modelo de Lorentz é uma extensão do Modelo de Drude, já que foi incluído no clássico modelo de Drude um termo de frequência de oscilação natural dos elétrons ( $\omega_0$ ), assim este termo representa justamente o processo de transição interbanda, elétrons ligados, que ocorre na região do espectro visível da luz. Por definição, o modelo de Lorentz é um modelo semiquântico fundamentado na aproximação de amortecimento do oscilador harmônico descrevendo as transições de interbandas dos elétrons, isto é, de orbitais mais internas para a banda de condução considerando que os elétrons no material estão confinados em um núcleo atômico iônico, e oscilam em torno dele. Assim, o modelo de Lorentz pode ser aplicado a materiais semicondutores e isoladores quando a dispersão é principalmente devido à polarização de ressonância, bem como óxidos condutores, e o cálculo da constante dielétrica  $\epsilon$  é dado por (NOVOTNY; HECHT, 2012):

$$\epsilon_{Lorentz} = 1 + \frac{\omega_{p2}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma_L\omega} \quad (14)$$

Sendo que  $\omega_{p2}$  é a frequência de plasma,  $\gamma_L$  é a frequência de amortecimento ou frequência de colisão dos elétrons livres com características de ressonância do termo de interbanda dos elétrons ligados, ou perda do material,  $\omega$  é a frequência angular e  $\omega_0$  representa a frequência angular para um comprimento de onda específico.

### 3.4.3.3 *Effective Medium Approximation (EMA)*

Um modelo frequentemente utilizado em análises de dados elipsométricos é conhecido como *Effective Medium Approximation (EMA)*, o mesmo tem como base a aproximação dos dados ópticos dos componentes de camadas individuais em uma camada óptica composta, ou seja, uma camada que contém uma mistura de elementos, na estrutura de um filme fino. O objetivo da teoria do meio eficaz é derivar a constante dielétrica de materiais macroscopicamente homogêneos e microscopicamente heterogêneos ou compostos. O campo externo separa as cargas ligadas do meio e induz uma coleção de momentos de dipolo, o campo local desenvolvido determina a polarização microscópica que pode ser relacionada à constante dielétrica macroscópica através da equação de Clausius-Mosotti. Existem vários modelos de EMA na literatura, os quais diferem nos métodos de procedimento de mistura, mas a fórmula matemática comum das teorias de EMA que é baseada no formalismo de Clausius-Mossotti pode ser escrita da seguinte forma (CSERMELY et al., 2012):

$$\frac{\langle \epsilon \rangle - \epsilon_h}{\langle \epsilon \rangle + \gamma \epsilon_h} = \sum_{i=1}^n c_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + \gamma \epsilon_h} \quad (15)$$

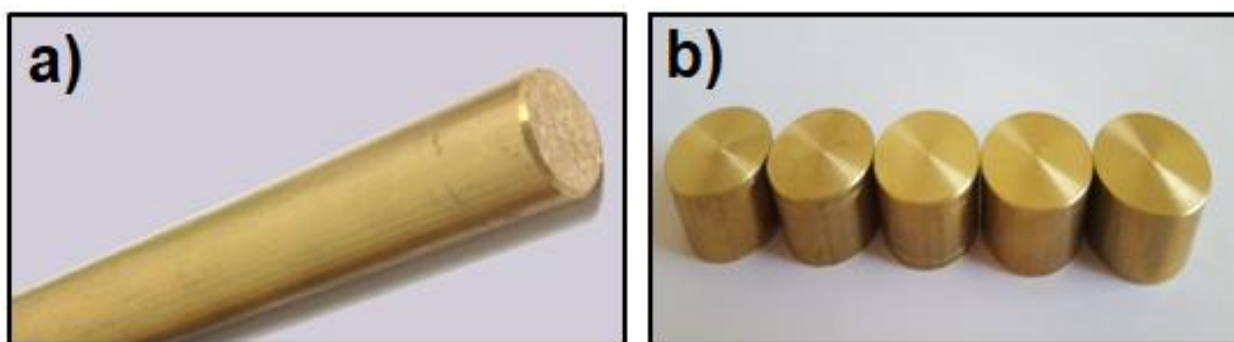
Sendo que  $\langle \epsilon \rangle$ ,  $\epsilon_h$  e  $\epsilon_i$  são as constantes dielétricas do meio eficaz, material hospedeiro, bem como o constituinte. Além disso,  $c_i$  e  $\gamma$ , respectivamente, representam a concentração do componente e o fator de despolarização, e  $n$  denota o número de materiais misturados.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Material

O material de estudo do presente trabalho é uma liga de cobre e zinco a qual possuía dimensão de uma barra cilíndrica bruta com diâmetro de 25mm e comprimento de 75mm, assim para o desenvolvimento da caracterização e análise do material, esta barra foi cortada em 05 amostras de dimensões menores, com 25mm de diâmetro e 15mm de comprimento, conforme a figura 12.

Figura 12. Amostra de cobre e zinco. a) barra cilíndrica bruta e b) barra cortada.



Fonte: (Acervo pessoal).

Os materiais necessários para preparação das amostras da liga de cobre e zinco foram lixas de carbeto de silício, panos para polimento e pastas de diamante de diferentes granulometrias, além de fluido refrigerante para materiais não-ferrosos, desmoldante e resina baquelite, porções de água ultrapura e álcool isopropílico. Os equipamentos necessários foram uma embutidora da marca AROTEC do tipo PRE 30 Mi, politriz metalográfica de marca AROTEC, do tipo Aropol com refrigeração à base de água, politriz semi-automática de marca BUEHLER do tipo Automet 150, e por fim aparelho de ultrassom da marca MILLI-Q.

Para realização dos métodos foram usados soluções de água ultra-pura com álcool etílico absoluto e cachaça da marca 51®, células eletrolíticas, equipamento de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia da marca ZEISS, modelo EVO MA 10, Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM3D e um Elipsômetro Espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB.

### 4.2 Métodos

A metodologia científica deste trabalho teve como base a pesquisa aplicada, pois gera conhecimentos teóricos e práticos de um material específico, sendo este uma liga de Cu-Zn, com o

objetivo de utilizar os resultados obtidos que são classificados como quantitativos, para o constante avanço científico e tecnológico tanto do material em questão quanto seu processo de fabricação.

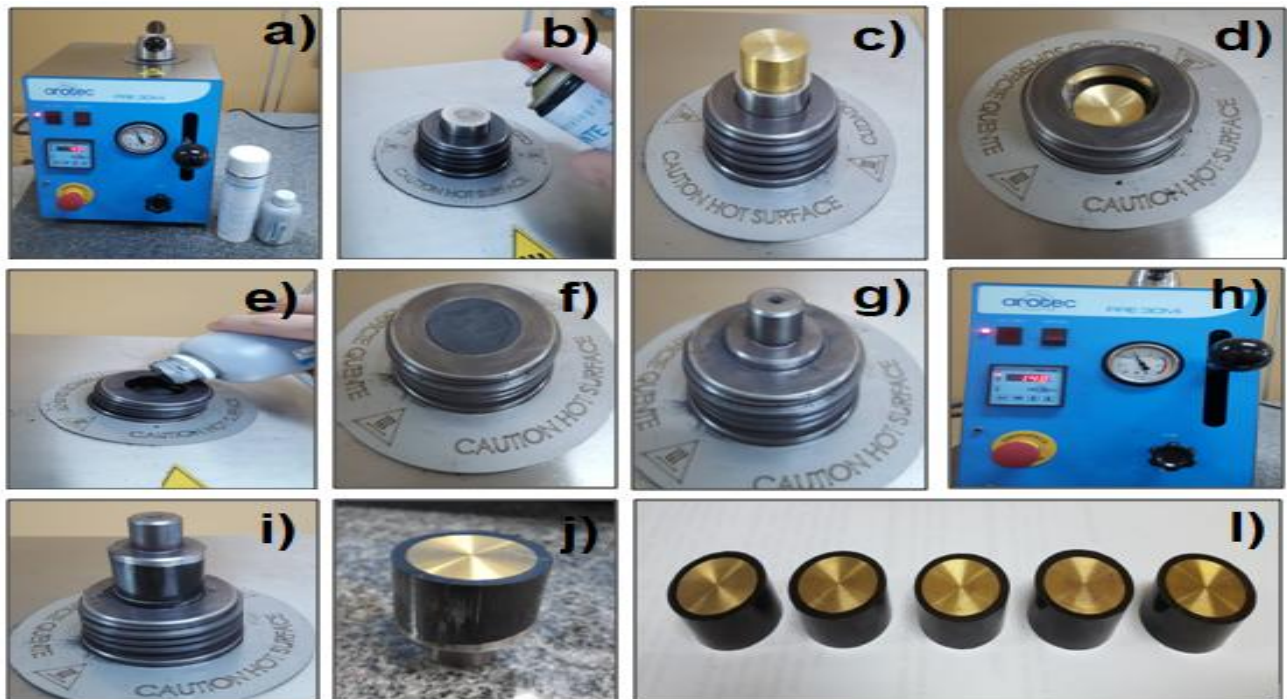
Portanto utilizou-se a pesquisa experimental, onde é feito todo o processo, incluindo estudo sobre a liga de Cu-Zn, preparações, exposição às soluções, medições, testes e análises, desta forma, são obtidos os resultados de todo o projeto. Posteriormente foi utilizada a pesquisa exploratória e explicativa, onde é possível explicar a razão dos resultados encontrados através de embasamentos teóricos que foram previamente levantados por meio de pesquisas bibliográficas.

#### 4.2.1 Preparação Metalográfica

As etapas de preparação metalográfica das amostras foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Preparação de Amostras da Universidade Federal Fluminense – UFF com base na Norma (ASTM E3-95: AN AMERICAN NATIONAL STANDARD, 1995), sendo que constituíram primeiramente pela etapa de embutimento, seguido de lixamento e polimento metalográfico, até que as amostras do material fiquem com a superfície totalmente plana e com aspecto espelhado, levando em consideração que a técnica de Elipsometria necessita dessas características por ser extremamente sensível.

Apesar das amostras terem dimensões suficientes para realização da preparação metalográfica com etapa de lixamento e polimento manualmente, foi optado pela realização do embutimento especialmente para proteger o material de estudo, além de permitir a utilização do equipamento de politriz semi-automática para polir a liga de Cu-Zn e evitar qualquer problema com questões de planicidade que poderiam acontecer em polimentos manuais. Sendo assim, pelo fato do material em estudo ser uma liga metálica, a etapa de embutimento foi desenvolvida por meio do embutimento a quente, utilizando a embutidora da marca AROTEC do tipo PRE 30 Mi, além do desmoldante e da resina do tipo baquelite utilizados também serem da marca AROTEC, assim garantindo um bom funcionamento do equipamento de acordo com a sequência das etapas evidenciadas na figura 13.

Figura 13. Sequência da etapa de embutimento das amostras. (a) Embutidora, desmoldante e resina utilizados no processo de embutimento a quente, (b) jateamento do desmoldante no equipamento, (c) posicionamento da amostra, (d) imersão da amostra no equipamento, (e) introdução da resina baquelite, (f) cobertura de todo espaço uniformemente com resina, (g) posicionamento do pistão do equipamento, (h) ajuste de parâmetros, como temperatura a 170°C, pressão em média de 150 kgf/cm<sup>2</sup> e tempo de recozimento de 5 minutos, (i) retirada da amostra do equipamento, (j) separação entre a amostra e o pistão do equipamento, (l) amostras já embutidas.



Fonte: (Acervo pessoal).

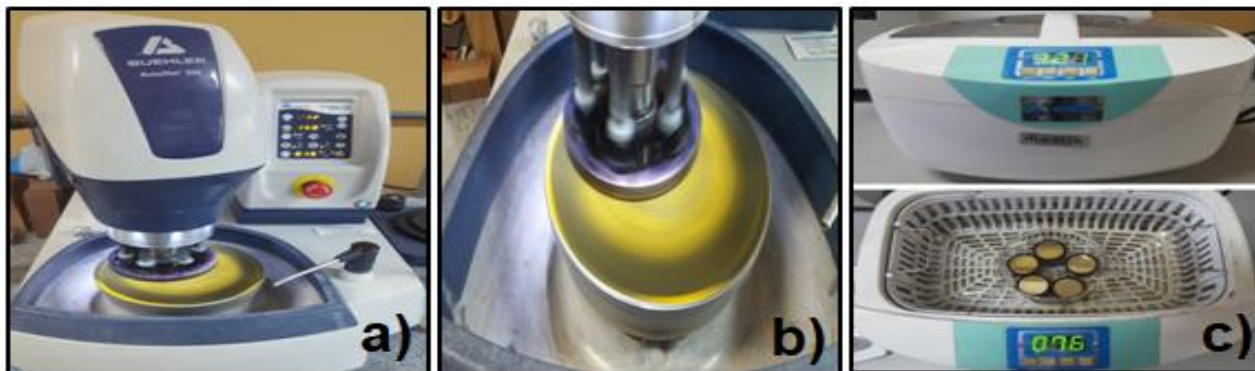
Posteriormente, foi realizada a etapa de lixamento das amostras de Cu-Zn seguindo um padrão estipulado pela norma ASTM E3-95, com uma seqüência de lixas metalográficas de carbeto de silício com granulometria de 220mesh, 320mesh, 400mesh, 600mesh, 800mesh, 1200mesh, 1500mesh e 2000mesh, por meio da utilização da politriz metalográfica de marca AROTEC, do tipo Aropol com refrigeração à base de água. Além disso, como procedimento foi adotado que para uma mesma granulometria de lixa, a amostra deve ser sempre lixada no mesmo sentido e posição, assim para uma lixa subsequente, a amostra deve estar em uma posição de 90 graus em relação à anterior. Sendo que o tempo de lixamento em cada etapa deve ser suficiente para que os riscos da etapa anterior desapareçam, assim garantindo um processo de preparação eficaz.

Em seguida as amostras passaram pela etapa de polimento metalográfico por meio da politriz semi-automática de marca BUEHLER do tipo Automet 150, esta etapa garante ao material uma superfície isenta de marcas ou riscos, além atribuir um aspecto brilhoso e espelhado, já que se trata de uma liga metálica. Para isto, foi utilizada como agente polidor a pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0,25  $\mu\text{m}$ , panos metalográficos específicos para este tipo de agente e líquido refrigerante para materiais não-ferrosos. O procedimento do polimento foi seguido a norma ASTM E3-95, onde consistiu na adequação de parâmetros como velocidade, sendo esta ajustável para 150 rpm, força de 20N e cerca de 30 min para cada seqüência dada pela granulométrica, assim as 05 amostras são polidas simultaneamente, sendo passadas em todos os sentidos até eliminar por completo os riscos do polimento anterior. Então as amostras passaram por um processo de limpeza em ultrassom, logo são lavadas com água ultra pura de filtro cuja marca é MILLI-Q, embebidas em



álcool isopropílico, especialmente por ter um baixo ponto de ebulição, logo submetidas a jatos de ar quente para que a secagem seja rápida, desta forma foi finalizado o processo de preparação metalográfica da liga de Cu-Zn conforme figura 14.

Figura 14. (a), (b) Etapa de Polimento com Politriz semi-automática e (c) Limpeza com Ultrassom das amostras.



Fonte: (Acervo pessoal).

#### 4.2.2 Soluções Aquosas e Cachaça 51®

Sendo a corrosão um termo químico bastante empregado no cotidiano, as amostras da liga de cobre e zinco em questão no trabalho foram expostas a soluções aquosas com intuito de simular condições que propiciam a oxidação das mesmas e a formação de filmes finos de óxidos. Sendo assim, as soluções propostas foram de álcool etílico absoluto (99,5%, Dinâmica Ltda, Brasil) combinado com água ultra-pura, variando as concentrações entre 20, 30, 40, 50 e 100% de álcool em relação à água, além da cachaça 51® e analisar seu comportamento por meio das técnicas disponíveis de caracterização de materiais.

A cachaça utilizada nos procedimentos experimentais é da marca 51, sendo esta da linha clássica nacional, cujo cada etapa do processo produtivo é realizada todo pela 51, desde o preparo do solo, passando pela escolha da cana de açúcar até a destilação. A tabela 1 mostra a graduação dos compostos em % vol. de uma garrafa da cachaça contendo 965 ml, sendo esta cedida pela própria empresa por meio de um relatório, variando entre os componentes majoritários que são água e álcool, além dos minoritários que são basicamente compostos orgânicos, aldeídos, ésteres e ácidos formados durante o processo de fermentação que são responsáveis pelo aroma e sabor peculiares da bebida. A quantidade dos componentes minoritários é especificada por legislação, assim como regulamenta a (LEI Nº 8.918, 1994), que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.

Tabela 1 - Graduação dos compostos presentes na cachaça 51®.

Compostos	Água	Álcool	Compostos orgânicos, aldeídos, ésteres e ácidos
Composição	59 % Vol.	39 % Vol.	2 % Vol.

Além das concentrações, houve também a variação do tempo de exposição das soluções em contato com as amostras do material, sendo de 1,5h, 8h, 24h e 48h, a fim de avaliar o comportamento do processo de corrosão em relação a esses parâmetros. Para isto, foram construídas 06 células eletrolíticas com madeira, onde foi realizado a base inferior e superior, parafusos e porcas para obter a junção dessas bases e para controlar a altura que pode variar de amostra para amostra, além dos recipientes de vidro, os quais têm contato direto com as soluções e com o material a ser analisado, conforme figura 15.

Figura 15. Exposição das amostras em células eletrolíticas com solução.



Fonte: (Acervo pessoal).

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia

As amostras da liga de Cu-Zn foram submetidas a técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica – LMME, situado na Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda – RJ, conforme a figura 16, sendo esta uma técnica não destrutiva que possibilita a caracterização da composição química do material e seus compostos, utilizando equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA 10.

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia. a) Panorama do equipamento e b) Visão da amostra.



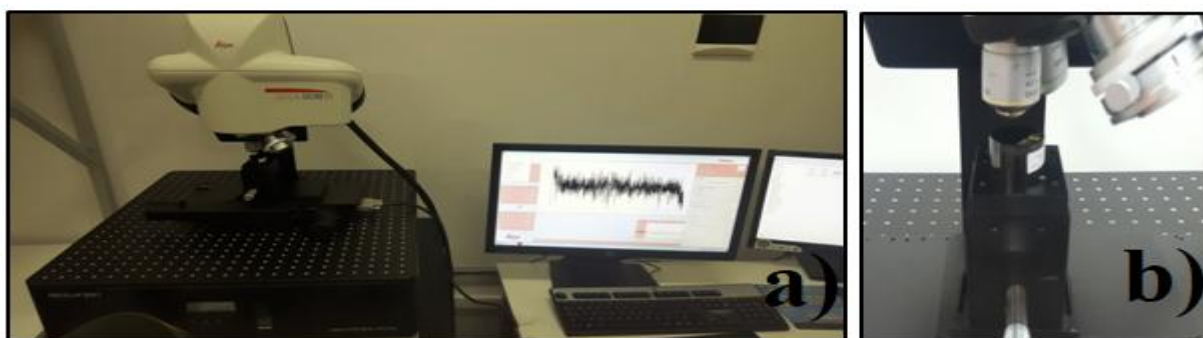
Fonte: (Acervo pessoal).

A técnica foi realizada seguindo um procedimento de varredura para levantamento dos compostos presentes na liga, no qual foram examinadas 05 amostras da liga de cobre e zinco, medindo 04 pontos aleatórios na matriz do material, além da varredura no decorrer da imagem gerada pelo equipamento, traçando 02 linhas próximas ao centro, as quais são medidas cerca de 1035 pontos em cada uma delas, gerando resultados da composição dos elementos em cada um dos pontos, assim garantindo uma análise confiável dos elementos presentes.

#### 4.2.4 Microscopia Confocal

A técnica de microscopia confocal foi empregada utilizando um microscópio confocal interferométrico Leica DCM3D do Laboratório do Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da Universidade Federal Fluminense - UFF, mostrado na figura 17. Este sistema foi concebido para avaliação rápida e não destrutiva de micro e nano estruturas de superfícies, em várias configurações, sendo que o mesmo combina tecnologia confocal e interferometria para medições em alta velocidade e alta resolução até 0,1 nm.

Figura 17. Microscopia Confocal. a) Panorama do equipamento e b) Visão da amostra.



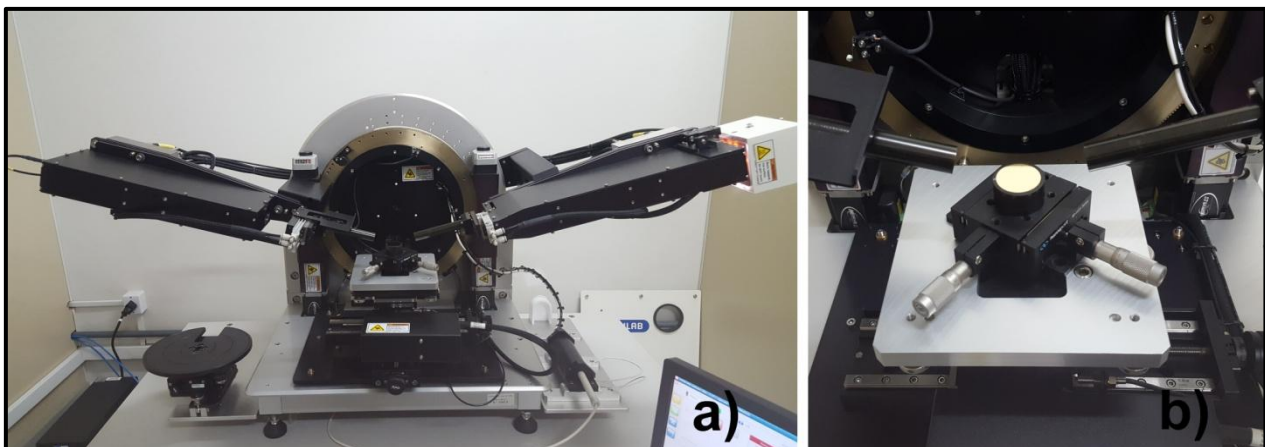
Fonte: (Acervo pessoal).

Assim, a configuração do mesmo foi determinada com base na Norma DIN 4768 (ISO 4288, 2008), onde é selecionada a lente com aumento de 10X e LED da cor azul, assim possibilita analisar superfícies rugosas e com texturas de acordo com o comprimento de amostragem de rugosidade especificado pela norma. As medições geraram dados de topografia em 3D do material, além da rugosidade superficial de cada uma das amostras. Sendo que as medições foram realizadas logo após a preparação metalográfica, diariamente acompanhando o crescimento natural de óxido na liga de Cu-Zn por exposição à atmosfera gasosa, neste caso o ar, em ambiente controlado com umidade de 40 % e temperatura de 23 °C, além das medições após exposição com as soluções aquosas específicas e a cachaça.

#### 4.2.5 Elipsometria Espectroscópica

A elipsometria sendo uma técnica que mede as mudanças no estado de polarização da luz após a reflexão de uma superfície foi empregada por meio de um elipsômetro espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB, equipamento situado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, do Instituto de Ciências Exatas da UFF, conforme figura 18. O qual possui polarizador rotativo com *microspot* de lente convergente, e como fonte de luz uma lâmpada de Xenônio. Assim, este equipamento permite por meio de elipsometria medidas de propriedades ópticas e de espessuras de filmes finos presentes no material em análise, com faixa de comprimento de onda útil de 250 a 1000nm.

Figura 18. Elipsometria espectroscópica. a) Panorama do equipamento e b) Visão da amostra.



Fonte: (Acervo pessoal).

Este elipsômetro em específico permite realizar as medidas experimentais em vários ângulos de incidência, porém por meio de testes e com base em pesquisas bibliográficas previamente realizadas, foi constatado que o melhor ângulo para medição dos parâmetros elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$

da liga de Cu-Zn foi o de 75°. As medidas foram realizadas logo após a preparação metalográfica, diariamente acompanhando o crescimento natural de óxido na liga de Cu-Zn por exposição à atmosfera gasosa (ar), em ambiente controlado com umidade de 40 % e temperatura de 23 °C, além das medições após exposição com as soluções aquosas específicas e a cachaça.

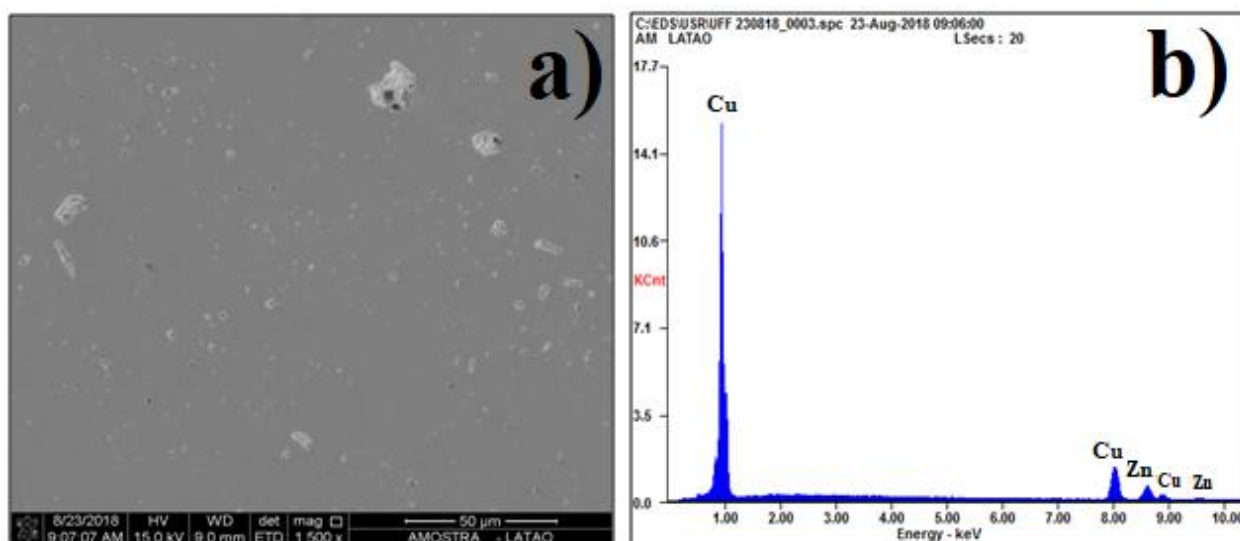
À temperatura ambiente, o óxido mais estável em latão é o  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Choudary et al. (2018) estudando filmes finos de Cu mostraram que, à temperatura ambiente, a fase óxida é basicamente  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Neste trabalho foi adotado o modelo óptico trifásico. Substrato com a concentração obtida de EDS (70% de cobre e 30% de zinco), sobre o qual existe uma camada de óxido, provavelmente constituída principalmente por óxido de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Duas leis de dispersão distintas são adotadas, a saber: leis de dispersão de Drude e Lorentz. A aproximação efetiva do meio (EMA) foi usada para levar em consideração a rugosidade da superfície das amostras. As mesmas leis foram usadas por Yang et al. (2012) em seu trabalho para estudar os comportamentos dielétricos e a espessura de filmes finos de óxidos de cobre e zinco que foram depositados em um substrato de silício.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia

O resultado obtido por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de energia (MEV-EDS) com base no procedimento descrito e após o cálculo da média dos pontos medidos pelo equipamento foi possível concluir que a liga de cobre e zinco possui uma concentração de cobre de 70% e de zinco de 30%, dentro da precisão do equipamento, como mostra a figura 19.

Figura 19. MEV-EDS. a) Imagem gerada da liga e b) Espectro gerado da liga.



Fonte: (Acervo pessoal).

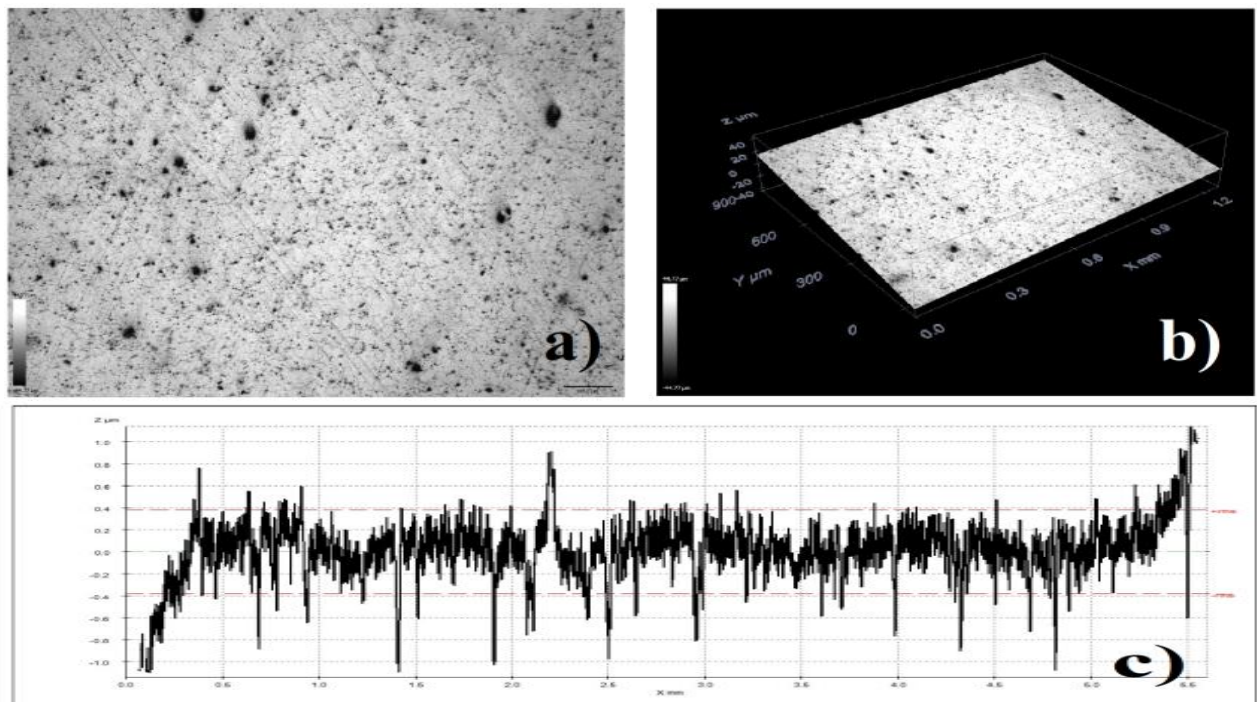
### 5.2 Caracterização por Microscopia Confocal

#### 5.2.1 Liga de cobre e zinco recém preparada

Logo após o processo de preparação metalográfica das amostras da liga de cobre e zinco, estas foram submetidas à técnica de microscopia confocal, cuja finalidade foi de examinar sua superfície utilizando análise topográfica, além de conferir se as amostras possuíam algum tipo de irregularidade, por meio da análise de sua rugosidade. Assim, as figuras 20 a 24 mostram respectivamente a imagem microscópica em 2D, a topografia de superfície em 3D e o perfil de uma linha da superfície usada na medida de rugosidade do material ao longo da área central de cada amostra para comparação das mesmas.

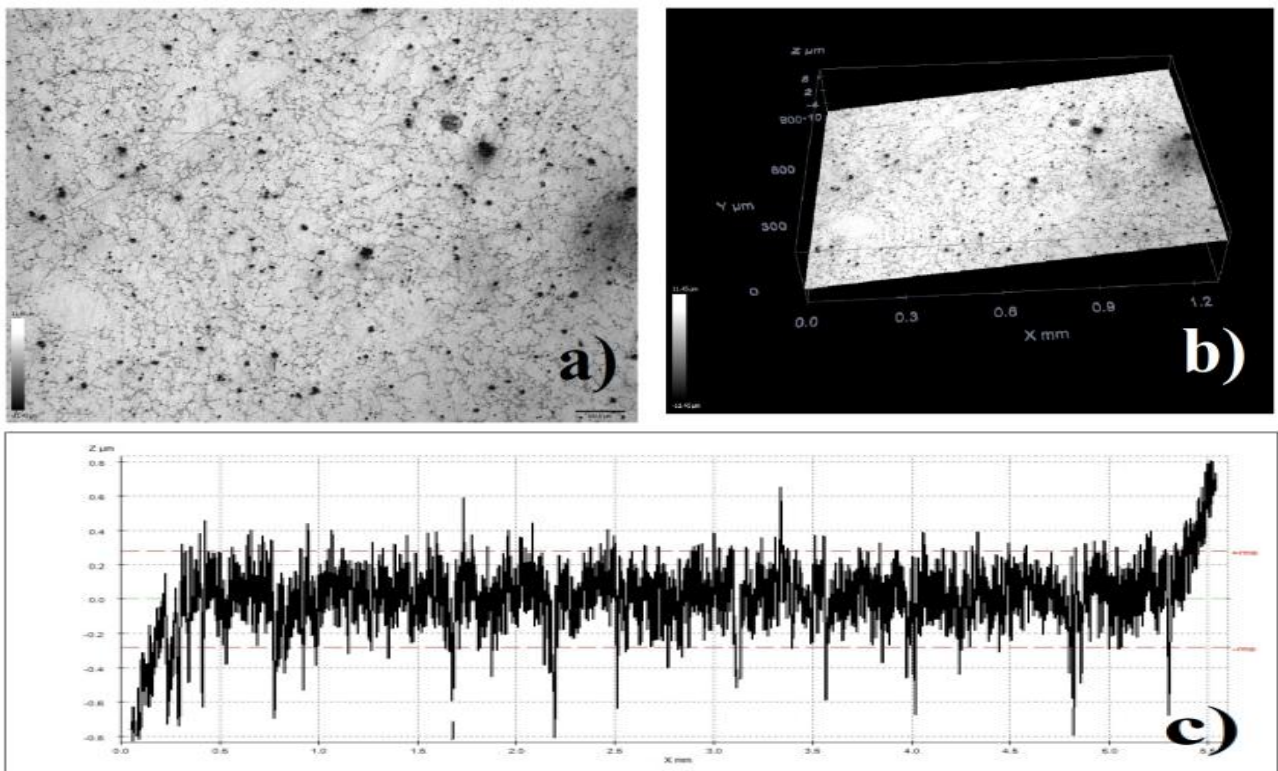


Figura 20. Amostra 1. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



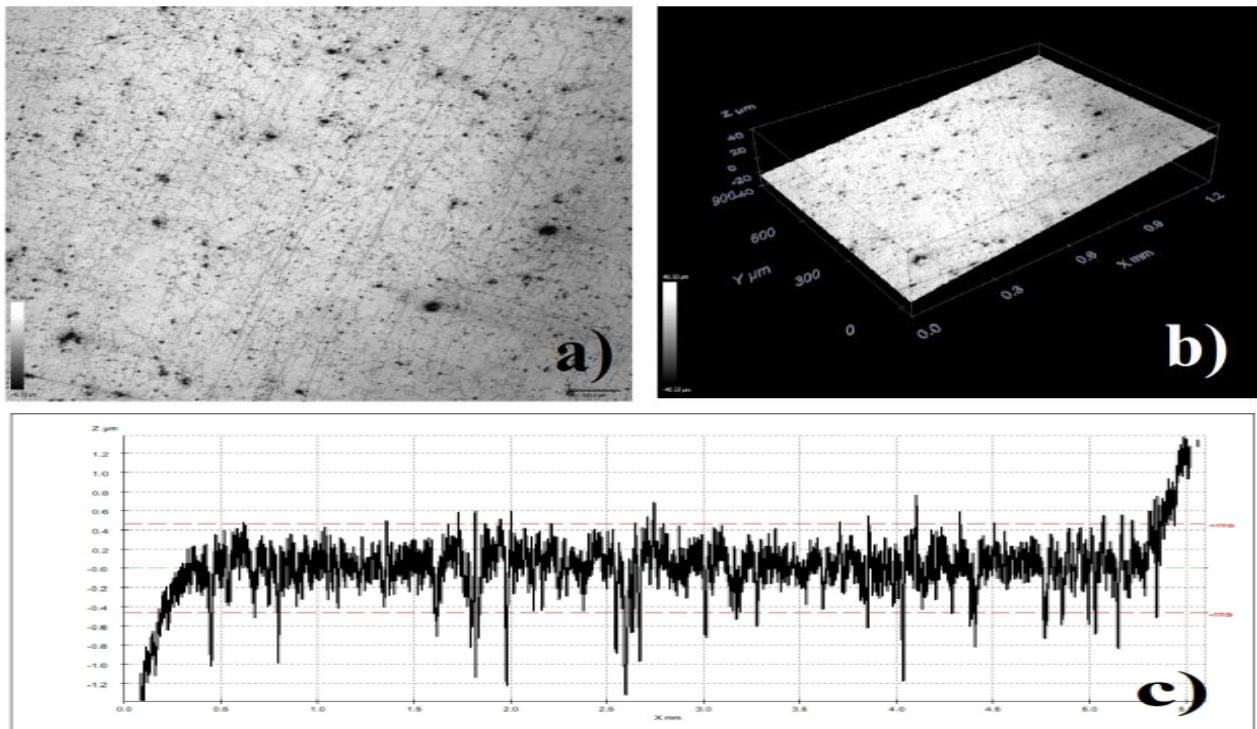
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 21. Amostra 2. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



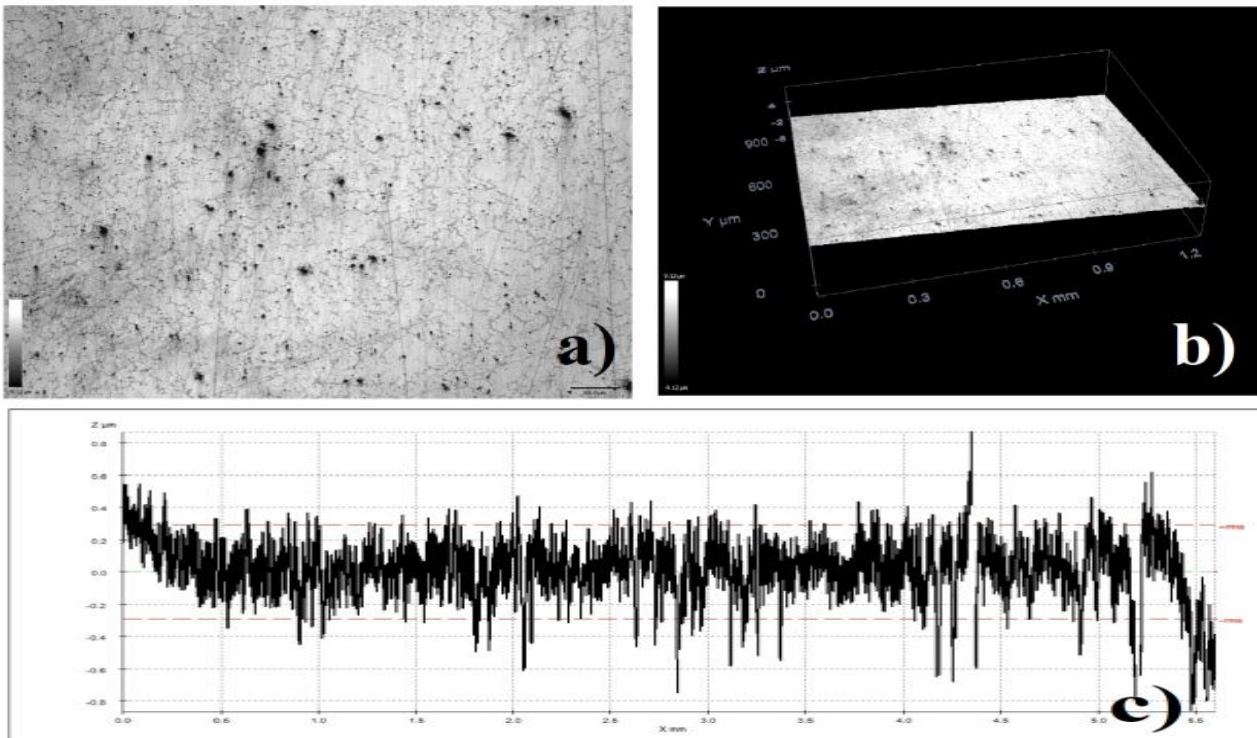
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 22. Amostra 3. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

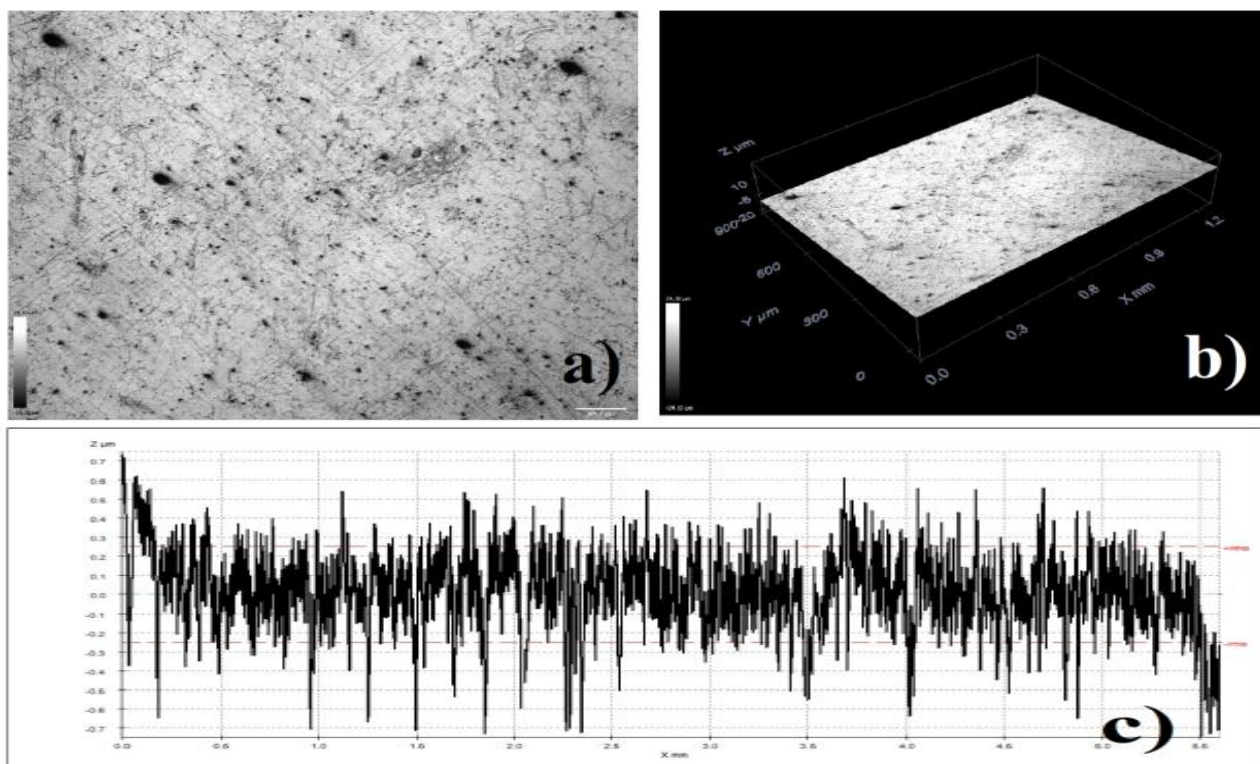
Figura 23. Amostra 4. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).



Figura 24. Amostra 5. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

Por meio dos resultados alcançados pela técnica de microscopia confocal, é notável que as amostras possuem uma superfície plana e livre de irregularidades ou riscos profundos. A tabela 2 mostra as medidas de rugosidade média ( $R_a$ ) com base na Norma DIN 4768 / ISO 4288, além do desvio padrão de cada uma das amostras ao longo da linha central.

Tabela 2 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco recém preparadas.

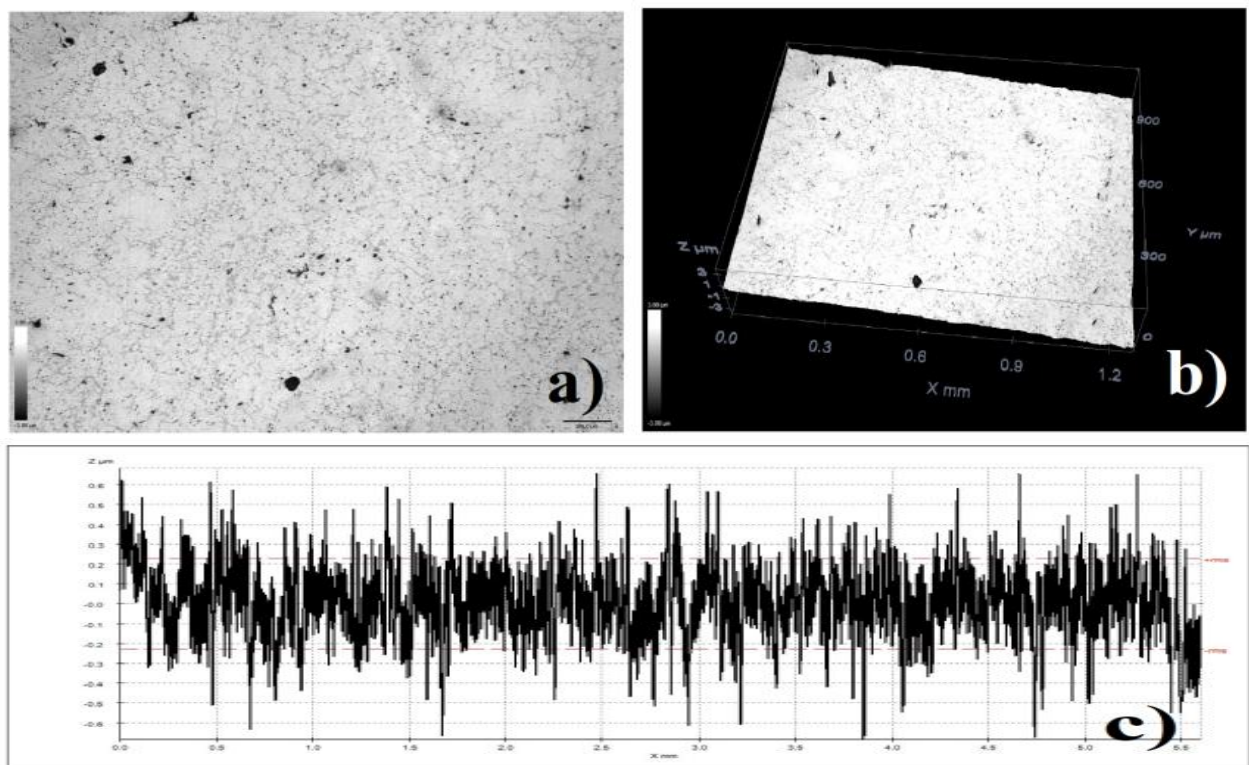
Amostras	Rugosidade média – $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )
1	0,235	0,008
2	0,20	0,01
3	0,25	0,02
4	0,155	0,009
5	0,170	0,008

Os valores de rugosidade são compatíveis com os preparados manualmente e não dificultam a elipsometria, considerando que grandes valores de rugosidade podem despolarizar a luz (CAMARGO et al., 2019; FUJIWARA, 2007).

## 5.2.2 Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente

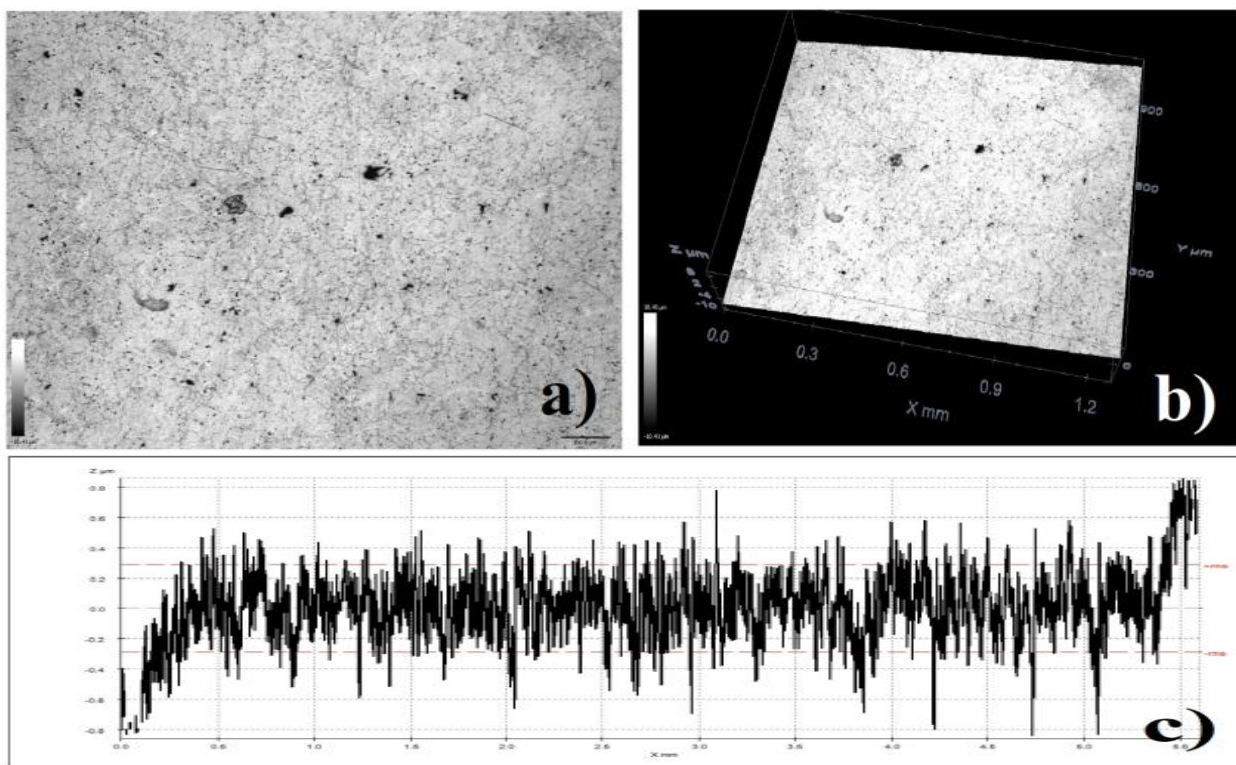
A análise por meio da técnica de microscopia confocal do crescimento de óxido naturalmente por exposição da liga de cobre e zinco à atmosfera gasosa em ambiente controlado (ar a aproximadamente 23°C e umidade de 40%) gerou-se resultados de topografia de superfície e rugosidade. Sendo estes comparados de uma amostra da liga variando o tempo de exposição para acompanhamento de seu comportamento sem nenhum fator externo que poderia influenciar ou modificar seu aspecto natural. As figuras 25 a 29 mostram os resultados de imagem microscópica em 2D, topografia de superfície em 3D e o perfil de uma linha da superfície usada na medida de rugosidade do material ao longo da área central da amostra de acordo com seu tempo de exposição.

Figura 25. Amostra com exposição de 1 dia. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



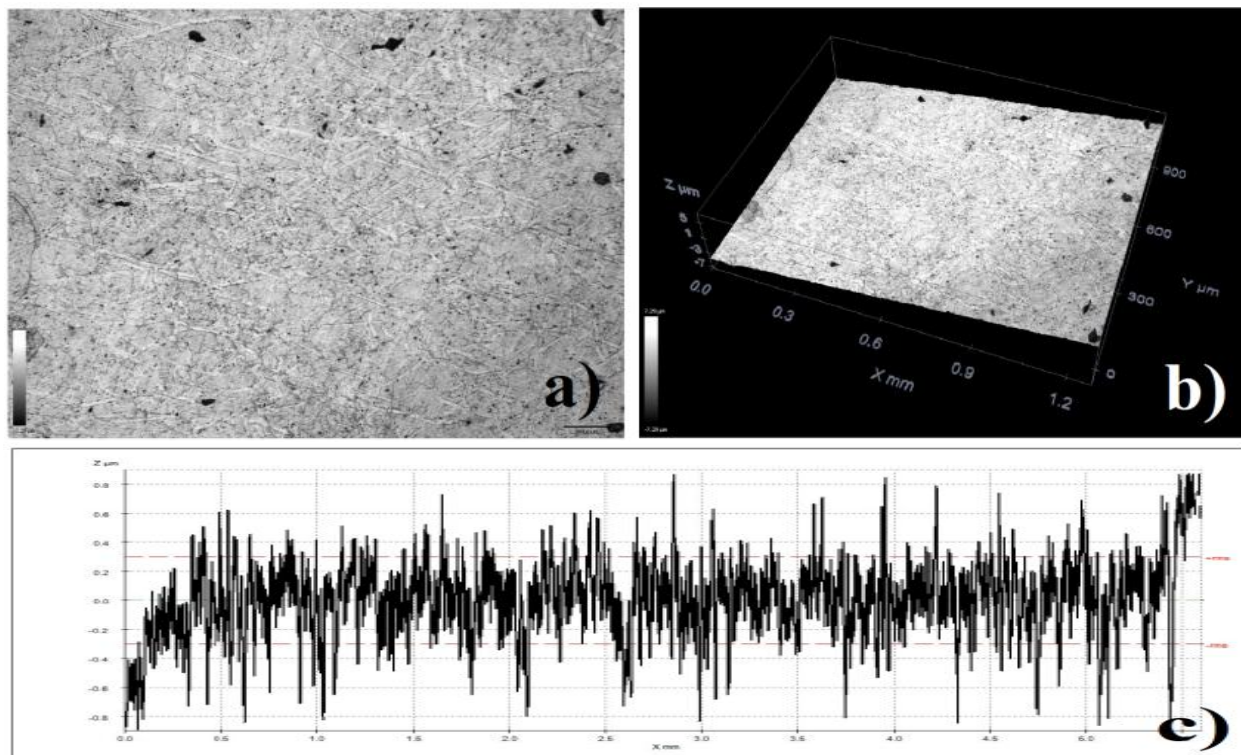
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 26. Amostra com exposição de 7 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

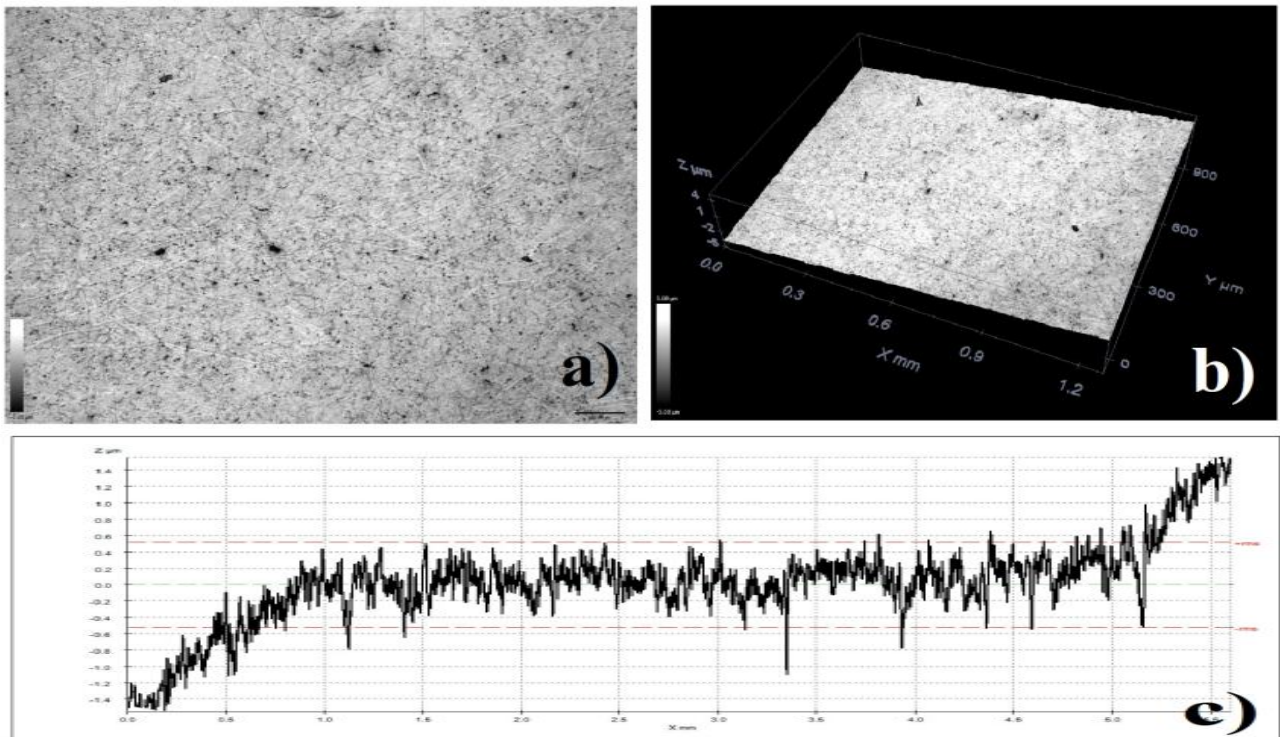
Figura 27. Amostra com exposição de 14 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

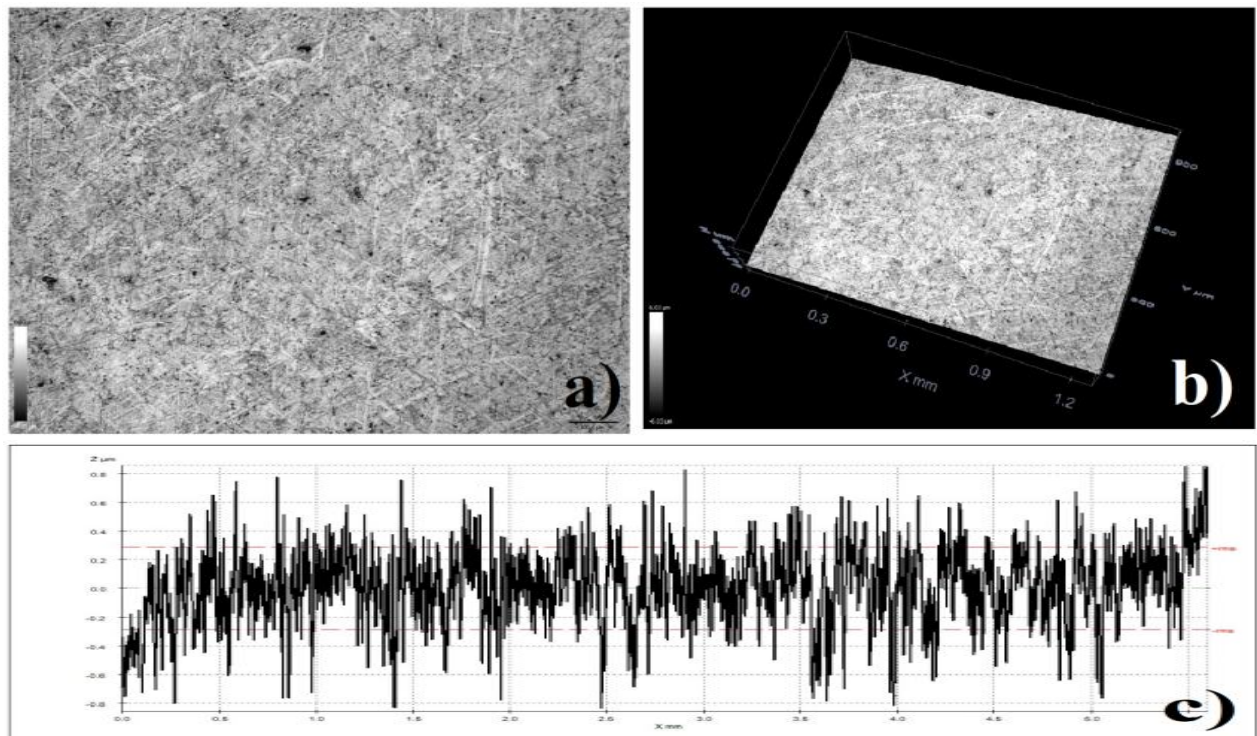


Figura 28. Amostra com exposição de 21 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 29. Amostra com exposição de 29 dias. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

Através dos resultados obtidos, nota-se que o aspecto das imagens microscópicas em 2D e da topografia em 3D obtiveram mudanças no decorrer do crescimento natural de óxido, deixando a superfície mais escurecida de acordo com que o tempo de exposição aumenta, levando em consideração que os óxidos de cobre e zinco são de tons mais escuros comparados ao próprio material puro.

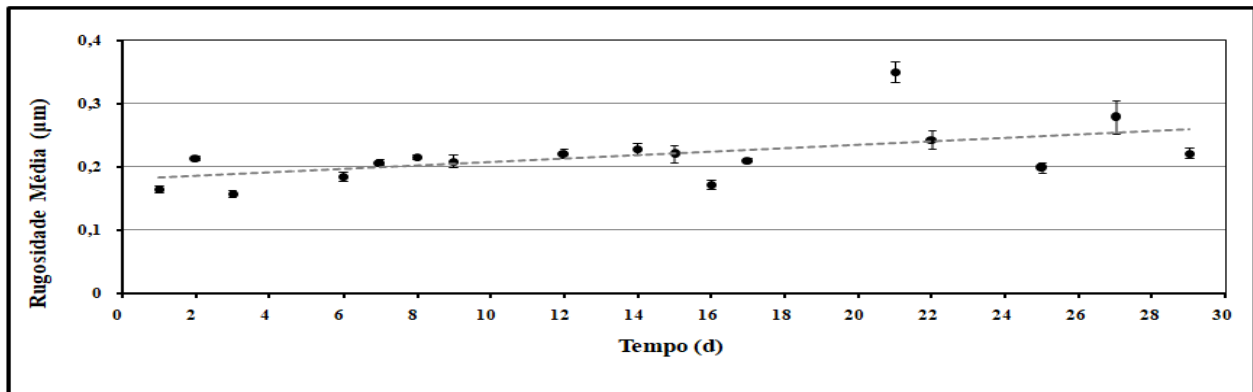
A tabela 3 mostra as medidas de rugosidade média ( $R_a$ ) com base na Norma DIN 4768 / ISO 4288 e o desvio padrão da amostra ao longo da linha central, pelo acompanhamento realizado da liga de cobre e zinco dentre um intervalo de 29 dias, sendo este o tempo em que as medidas aparentam ter estabilizado e não ocorreram maiores variações entre as espessuras medidas pela técnica de elipsometria.

Tabela 3 – Medidas de rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente.

<b>Tempo de exposição (dias)</b>	<b>Rugosidade média – <math>R_a</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	0,165	0,005
2	0,214	0,003
3	0,157	0,005
6	0,185	0,006
7	0,208	0,005
8	0,216	0,003
9	0,21	0,01
12	0,222	0,007
14	0,229	0,009
15	0,22	0,01
16	0,172	0,007
17	0,211	0,003
21	0,35	0,02
22	0,24	0,01
25	0,199	0,008
27	0,279	0,026
29	0,222	0,009

Durante este intervalo de crescimento de óxido natural, a rugosidade média se manteve baixa apesar das pequenas oscilações que ocorreram tendo uma tendência de crescimento, e o desvio padrão de cada dia de exposição foi mínimo e sem grandes discrepâncias, como pode ser visto na figura 30.

Figura 30. Tendência de rugosidade da liga com óxidos crescidos naturalmente.

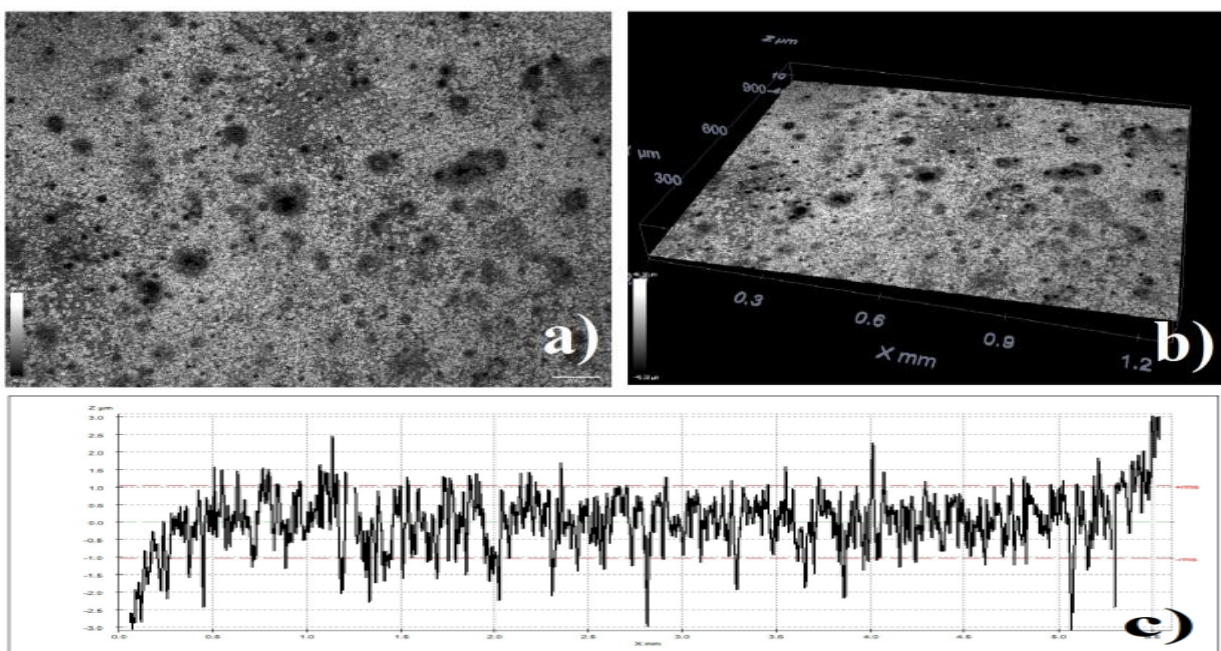


Fonte: (Acervo pessoal).

### 5.2.3 Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa de álcool e cachaça 51®

A análise do crescimento de óxido por meio de exposição da liga de cobre e zinco a soluções aquosas de álcool etílico absoluto com água ultra-pura e cachaça da marca 51 gerou-se resultados de topografia de superfície e rugosidade. Sendo estes comparados variando o tempo de exposição e a concentração das soluções para acompanhamento de seu comportamento em relação às mesmas. As figuras 31 a 36 mostram os resultados de imagem microscópica em 2D, topografia de superfície em 3D e o perfil de uma linha da superfície usada na medida de rugosidade do material ao longo da área central das amostras.

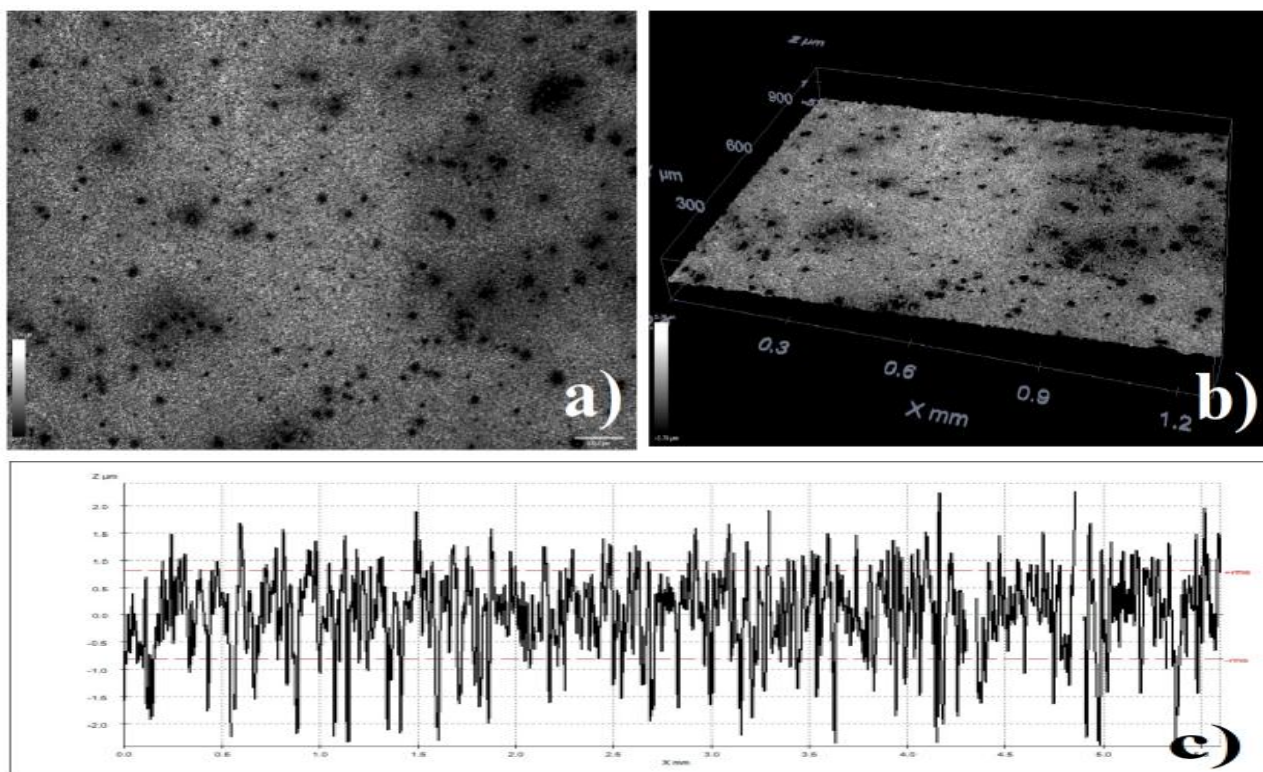
Figura 31. Amostra com exposição de 48h em solução de 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 80% H<sub>2</sub>O. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

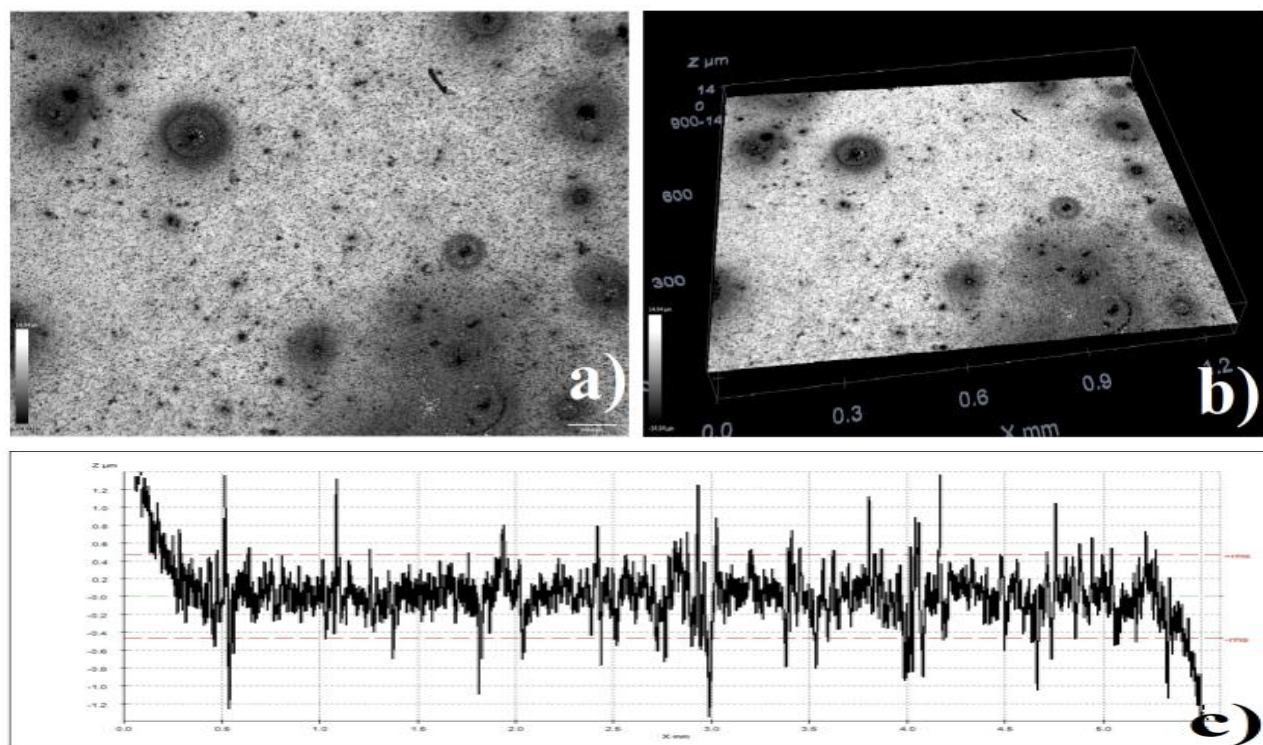


Figura 32. Amostra com exposição de 48h em solução de 30%  $C_2H_5OH$  / 70%  $H_2O$ . a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



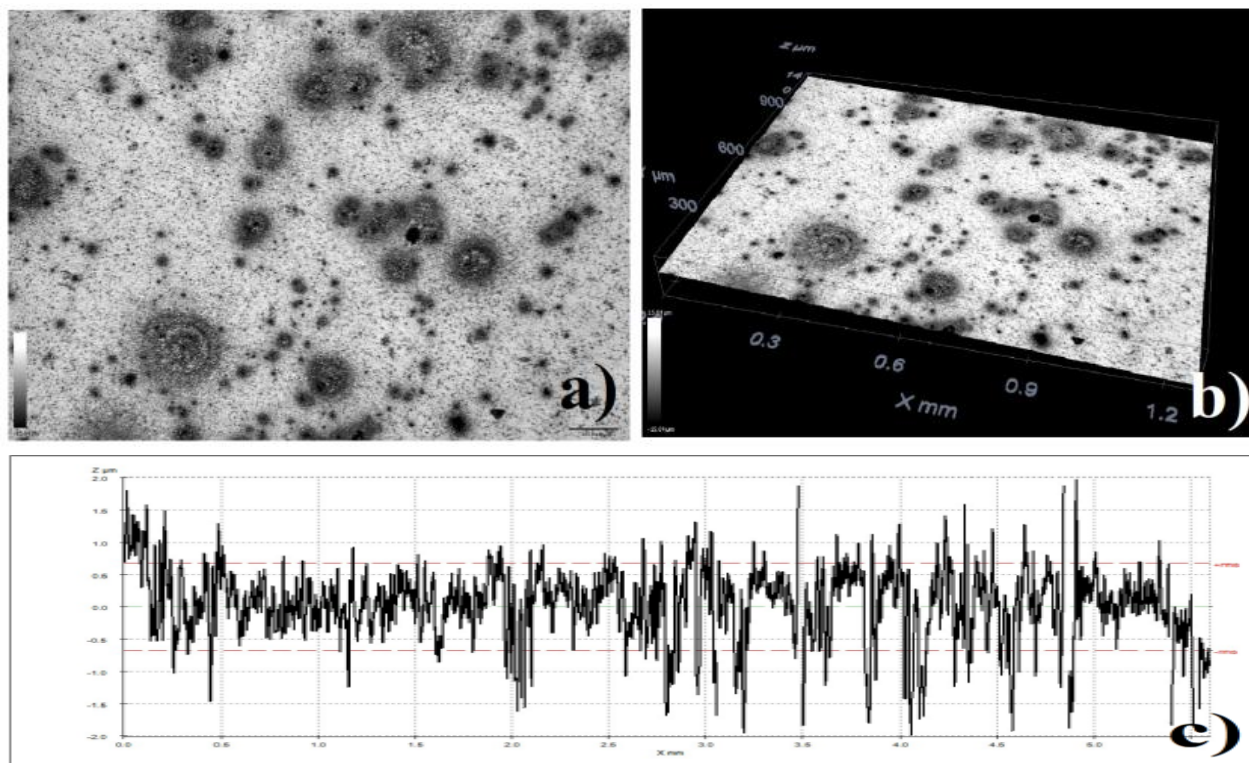
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 33. Amostra com exposição de 48h em solução de 40%  $C_2H_5OH$  / 60%  $H_2O$ . a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



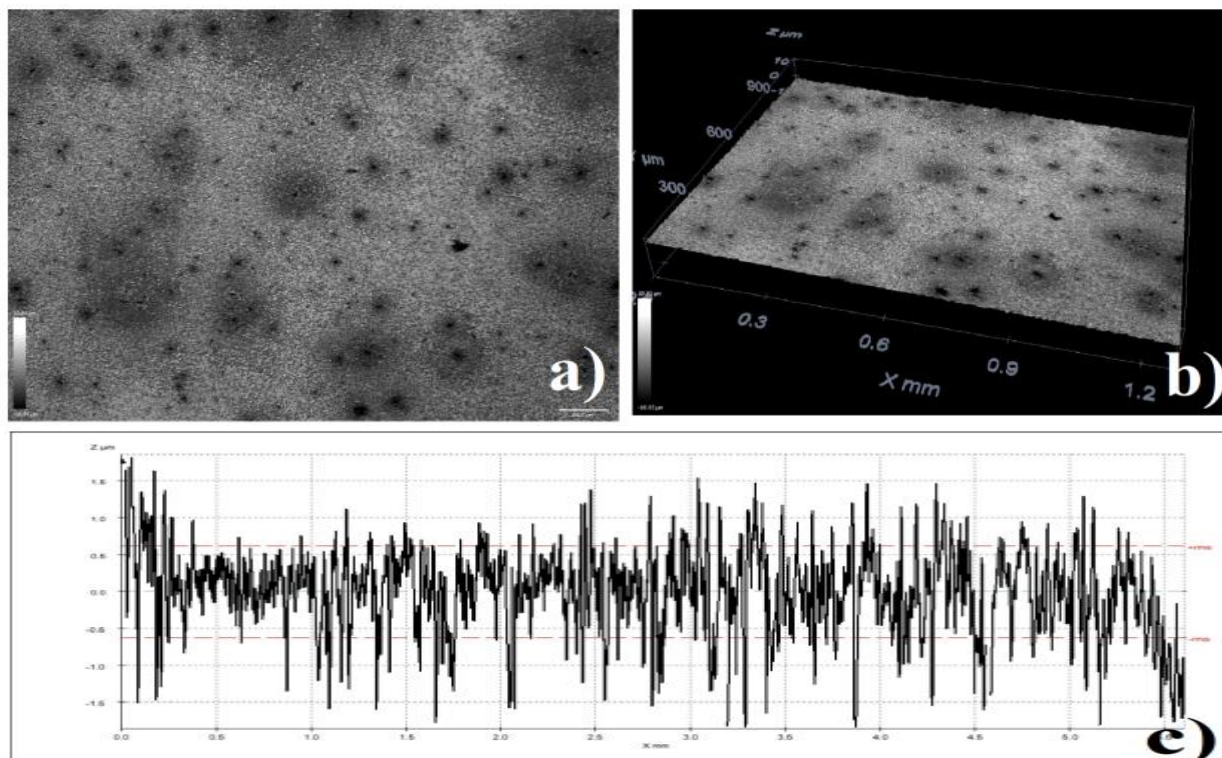
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 34. Amostra com exposição de 48h em solução de 50%  $C_2H_5OH$  / 50%  $H_2O$ . a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

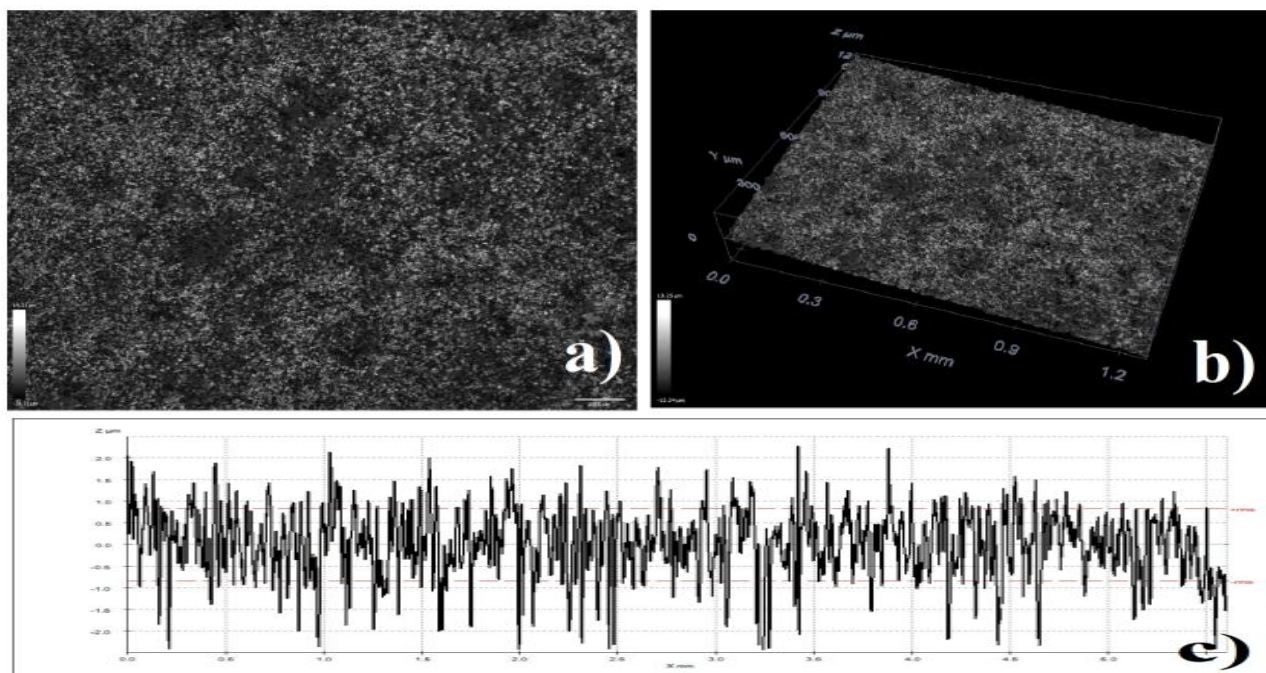
Figura 35. Amostra com exposição de 48h em solução de 100%  $C_2H_5OH$ . a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).



Figura 36. Amostra com exposição de 48h em solução com cachaça da marca 51. a) Imagem microscópica em 2D, b) Topografia de superfície em 3D e c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal).

Os resultados obtidos pela técnica, é possível perceber que o aspecto das imagens microscópicas em 2D e da topografia em 3D obtiveram grandes mudanças no decorrer do crescimento de óxido por exposição a solução aquosa, superando o crescimento natural e deixando a superfície ainda mais escurecida de acordo com que o tempo de exposição aumenta de 1,5h, 8h, 24h até 48h, sendo que por 48h houve a maior variação comparado ao material recém preparado e aos outros tempos de exposição.

As tabelas 4 a 9 mostram as medidas de rugosidade média com base na Norma DIN 4768 / ISO 4288 e o desvio padrão das amostras ao longo da linha central do acompanhamento realizado da liga com variações das concentrações das substâncias utilizadas para realização de exposição a soluções aquosas e do seu tempo de exposição nas mesmas.

Tabela 4 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 80% H<sub>2</sub>O.

Tempo de exposição (horas)	Rugosidade média – R <sub>a</sub> (µm)	Desvio padrão (µm)
1,5	0,217	0,009
8	0,313	0,009
24	0,34	0,01
48	0,68	0,03

Tabela 5 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 30% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 70% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Rugosidade média – R<sub>a</sub> (μm)</b>	<b>Desvio padrão (μm)</b>
1,5	0,158	0,005
8	0,26	0,01
24	0,59	0,02
48	0,48	0,04

Tabela 6 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 40% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 60% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Rugosidade média – R<sub>a</sub> (μm)</b>	<b>Desvio padrão (μm)</b>
1,5	0,18	0,01
8	0,30	0,04
24	0,36	0,04
48	0,32	0,07

Tabela 7 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 50% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 50% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Rugosidade média – R<sub>a</sub> (μm)</b>	<b>Desvio padrão (μm)</b>
1,5	0,241	0,007
8	0,31	0,02
24	0,44	0,02
48	0,43	0,03

Tabela 8 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 100% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

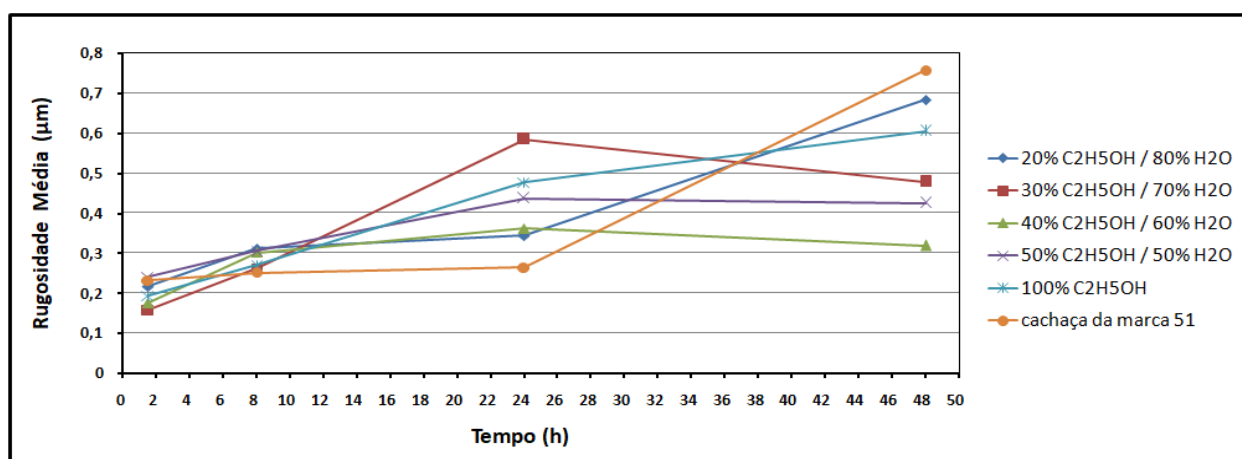
<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Rugosidade média – R<sub>a</sub> (μm)</b>	<b>Desvio padrão (μm)</b>
1,5	0,19	0,02
8	0,27	0,02
24	0,48	0,03
48	0,61	0,02

Tabela 9 - Medidas de Rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição à solução com cachaça da marca 51.

Tempo de exposição (horas)	Rugosidade média – $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )
1,5	0,232	0,005
8	0,25	0,02
24	0,26	0,02
48	0,76	0,09

É possível perceber que as amostras da liga de cobre e zinco após exposição a soluções aquosas de álcool e cachaça 51® alcançaram um resultado de rugosidade ainda maiores comparados com os resultados do material recém preparado e por crescimento natural. E estes valores aumentaram de acordo com o aumento do tempo de exposição, sendo estes de 1,5h, 8h, 24h até o máximo de 48h, onde se obtiveram as maiores rugosidades médias para todas as concentrações utilizadas de álcool etílico absoluto e água ultra-pura, e também da cachaça da marca 51, como mostra a figura 37. Além disso, os valores do desvio padrão continuam muito baixo, o que garante a confiabilidade dos resultados encontrados entre as medidas experimentais.

Figura 37. Tendência de rugosidade da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição a soluções aquosas de álcool e cachaça 51®.



Fonte: (Acervo pessoal).

É possível perceber a partir de outros estudos (BHATTACHARYYA et al., 2004; LIU; QIU; LIU, 2018; POKSINSKI; DZUHO; ARWIN, 2003) que a rugosidade está sempre presente na superfície dos materiais, mesmo que sejam adequadamente preparados ou mesmo pulverizados de maneira controlada. Quando submersas nas soluções, todas as rugas da superfície aumentam e esse efeito não é proporcional à concentração da solução. Portanto, não há uma relação clara entre variação de rugosidade e concentração.

## 5.3 Caracterização por Elipsometria Espectroscópica

### 5.3.1 Liga de cobre e zinco recém preparada

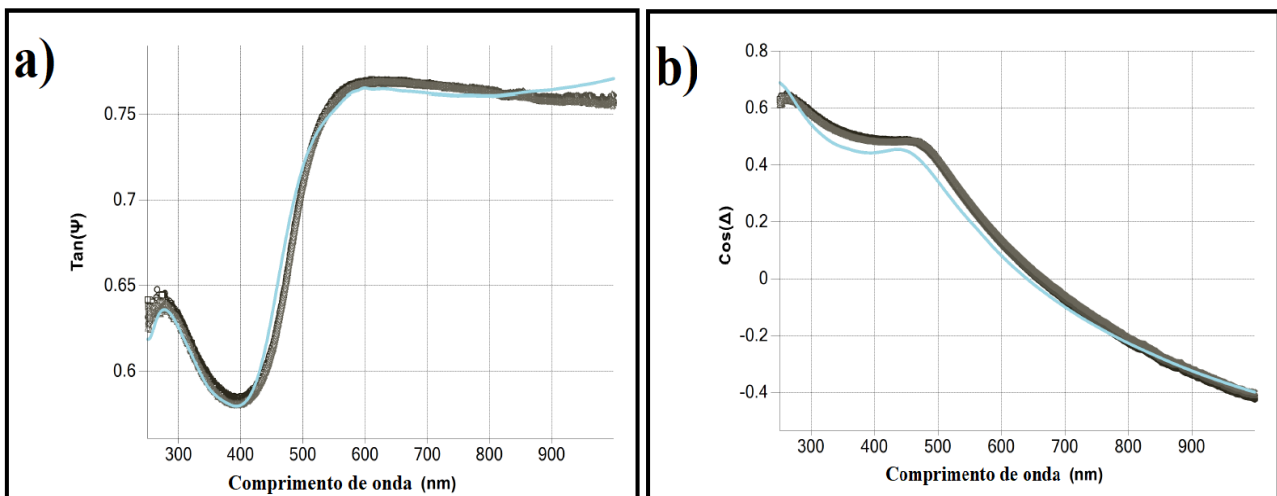
Os resultados da técnica de elipsometria espectroscópica podem ser dividido em três seções para a liga de cobre e zinco recém preparada, sendo estas as de comportamento de curvas teóricas e experimentais, a de espessura da camada de óxidos nativos, além das propriedades ópticas do substrato.

#### 5.3.1.1 Comportamento de curvas teóricas e experimentais

As amostras da liga de cobre e zinco recém preparadas quando foram analisadas mediante a técnica de elipsometria, obtiveram-se os parâmetros elipsométricos conhecidos como  $\Psi$  e  $\Delta$ . Sendo que por meio dos dados experimentais em comparação com os modelos teóricos implementados por meio da computação, notou-se uma boa concordância entre os ajustes das curvas de  $\tan \Psi$  e o  $\cos \Delta$  em função do comprimento de onda para cada uma das amostras, assim como mostram as figuras 38 a 42.

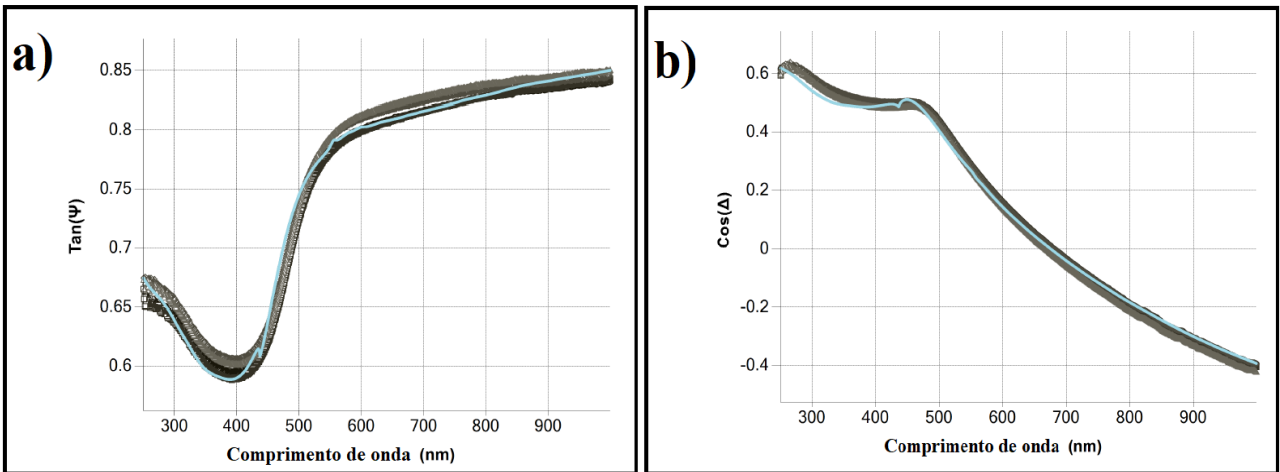
Onde as curvas mais espessas com tons escuros mostram cinco medidas experimentais para cada uma das amostras, fornecendo maior confiabilidade e evitando possíveis erros, e a curva mais fina na tonalidade de azul claro, descreve o modelo teórico gerado após implementação computacional. O modelo utilizado para modelagem foi uma camada de substrato, uma camada de óxido nativo, sendo representada por leis de dispersão que descreve seu comportamento, sendo estas as leis de Drude e Lorentz, e uma faixa de rugosidade na superfície composta pelo material e ar, representada por EMA (FUJIWARA, 2007).

Figura 38. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 1. a)  $\tan \Psi$ . b)  $\cos \Delta$ .



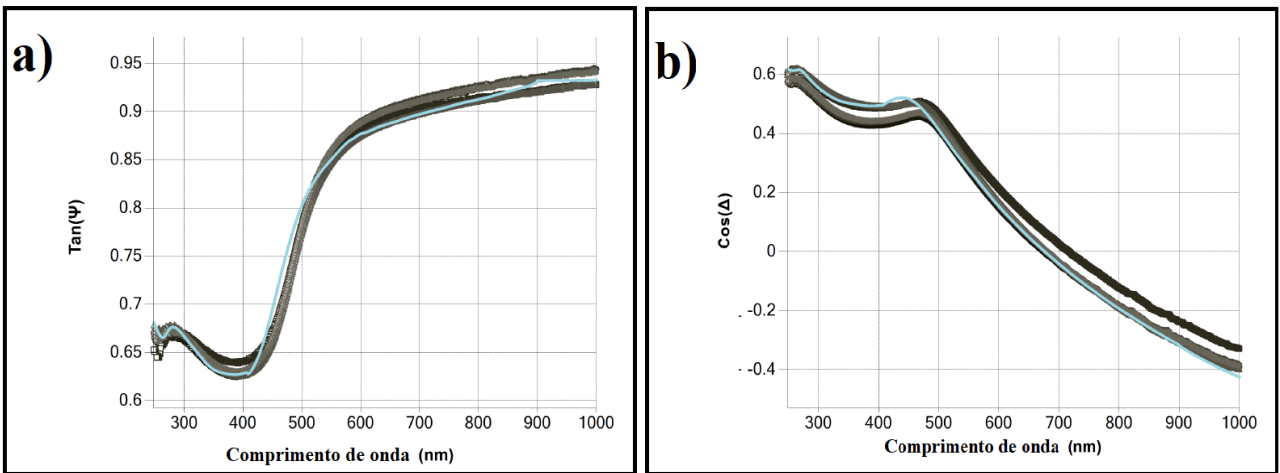
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 39. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 2. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



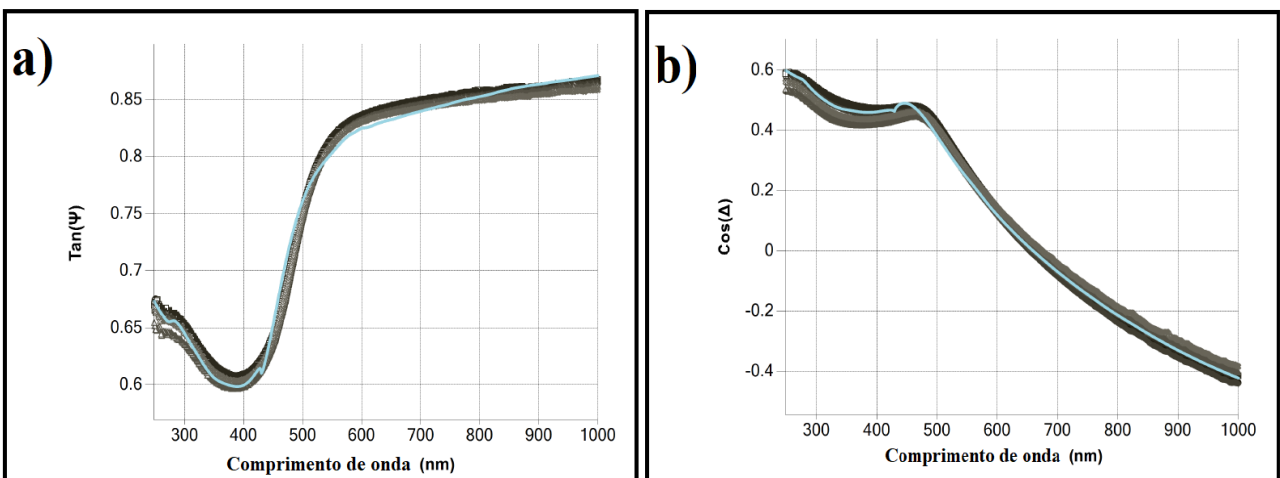
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 40. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 3. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



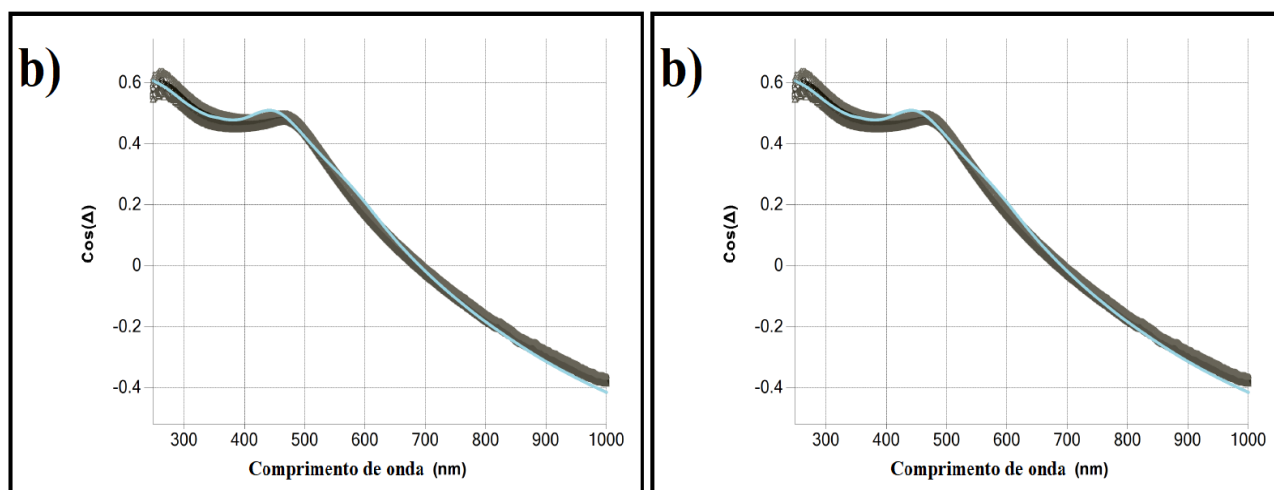
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 41. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 4. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 42. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra 5. a) Tan  $\Psi$ . b) Cos  $\Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

Essa conformidade sucedeu a um bom parâmetro estatístico  $R^2$  e um baixo erro RMSE dos dados de tan  $\Psi$  e cos  $\Delta$  em correlação ao comprimento de onda empregado, conforme a tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros estatísticos  $R^2$  e RMSE para cada amostra de liga de cobre e zinco recém preparada.

Amostras	$R^2$	RMSE
1	0,99323	0,00758
2	0,99440	0,00760
3	0,99346	0,00830
4	0,99587	0,00761
5	0,99532	0,00995

### 5.3.1.2 Espessura da camada de óxidos nativos

A camada de óxido nativo também foi obtida por elipsometria e é mostrada na tabela 11. Os valores estão de acordo com a espessura.

Tabela 11- Espessuras de filmes nativos de amostras recém preparadas.

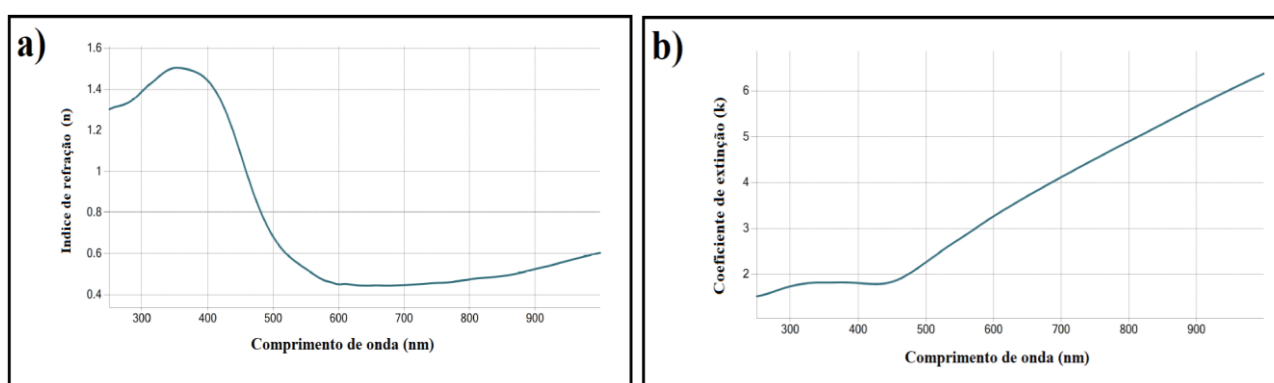
Amostras	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1	4,016
2	4,661
3	4,671
4	4,297
5	5,006

Os resultados da Tabela 11 estão muito próximos dos obtidos por Ijima et al. (2006) para oxidação nativa de cobre.

### 5.3.1.3 Propriedades ópticas do substrato da liga de Cu-Zn

Nesta seção são apresentadas as propriedades ópticas da liga de cobre e zinco recém preparada por meio das medidas elipsométricas, sendo o índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) nas regiões cujo comprimento de onda são de 250 nm a 1000 nm, conforme exhibe a figura 43.

Figura 43. Curvas de propriedades ópticas do substrato da amostra de cobre e zinco recém preparada. a) Índice de refração ( $n$ ). b) Coeficiente de extinção ( $k$ ).



Fonte: (Acervo pessoal).

As curvas do índice de refração e coeficiente de extinção pelo comprimento de onda do substrato da liga de cobre e zinco seguem o mesmo comportamento e com valores bem próximos conforme encontrado por Satta et al. (2003) em seu trabalho.

### 5.3.2 Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente

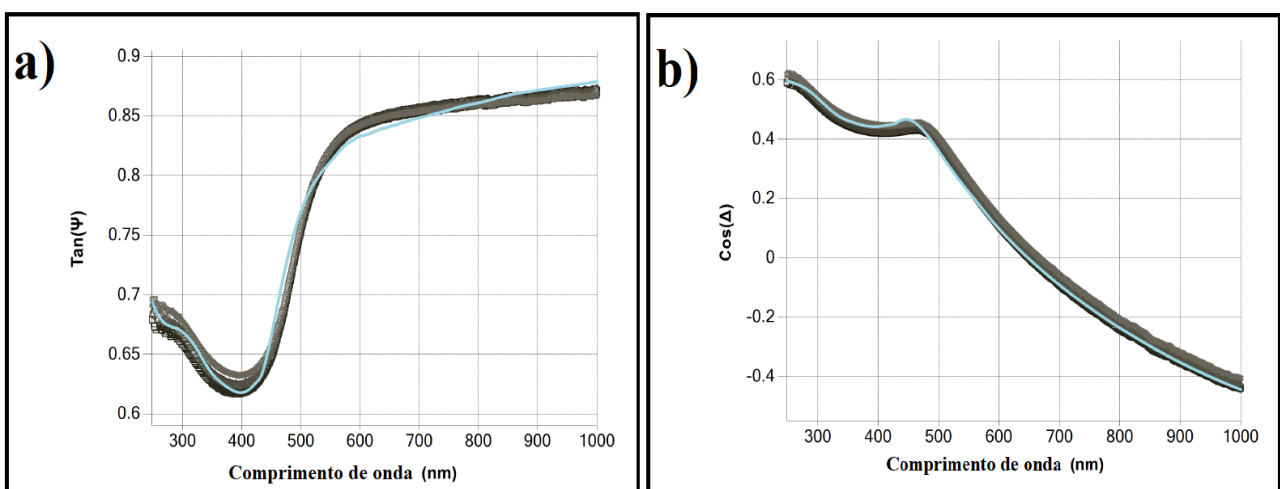
Os resultados da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente, a seção é dividida pelo comportamento de curvas teóricas e experimentais, além de espessura da camada de óxidos crescidos naturalmente por exposição à atmosfera gasosa, ou seja, o ar.

#### 5.3.2.1 Comportamento de curvas teóricas e experimentais

Assim como no material recém preparado, as amostras da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente quando foram analisadas mediante a técnica de elipsometria, obtiveram-se os parâmetros elipsométricos conhecidos como  $\Psi$  e  $\Delta$ . Sendo que por meio dos dados experimentais em comparação com os modelos teóricos implementados por meio da computação, notou-se uma boa concordância entre os ajustes das curvas de  $\tan \Psi$  e  $\cos \Delta$  em função do comprimento de onda para a amostra com distintos tempos de exposição, como mostram as figuras 44 a 48.

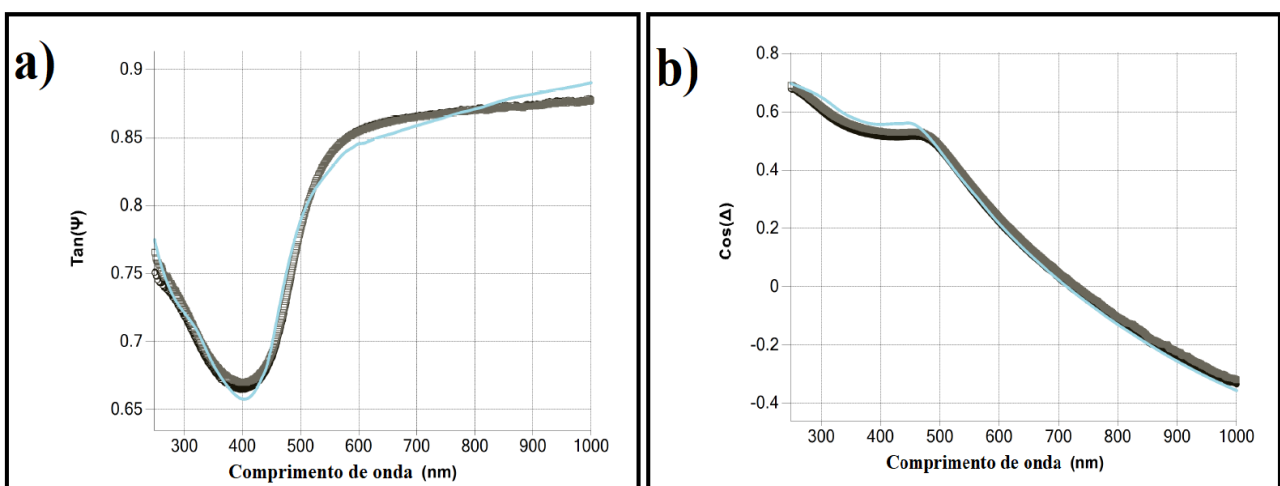
Onde as curvas mais espessas com tons escuros mostram cinco medidas experimentais para cada tempo, fornecendo maior confiabilidade e evitando possíveis erros, e a curva mais fina na tonalidade de azul claro, descreve o modelo teórico gerado após implementação computacional. O modelo utilizado para modelagem foi uma camada de substrato, uma camada composta pelo óxido crescido, sendo representada por leis de dispersão que descreve seu comportamento, sendo estas as leis de Drude e Lorentz, e também foi adicionada uma faixa de rugosidade na superfície composta pelo material e ar, representada com o modelo EMA (FUJIWARA, 2007).

Figura 44. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 1 dia de exposição. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

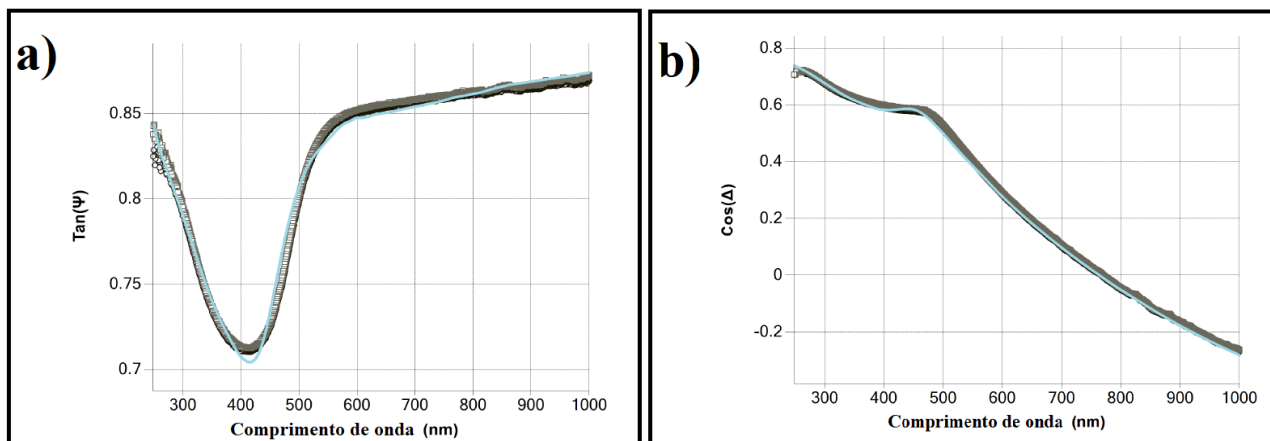
Figura 45. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 7 dias de exposição. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

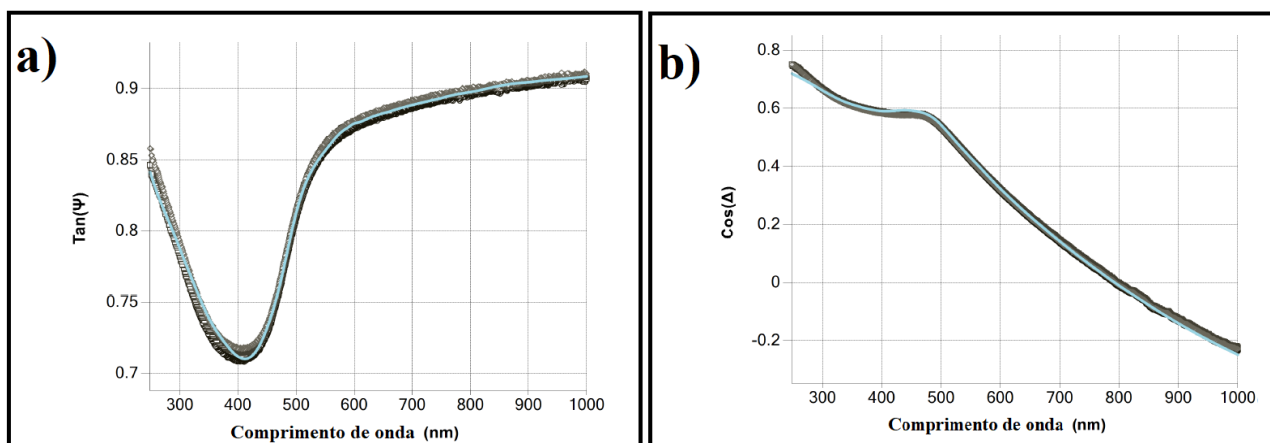


Figura 46. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 14 dias de exposição. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



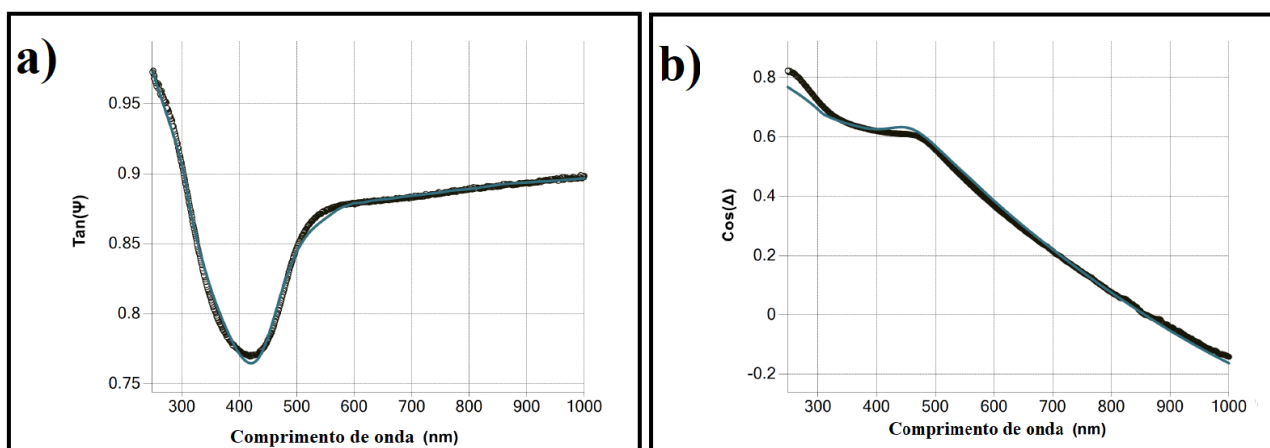
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 47. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 21 dias de exposição. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 48. Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 29 dias de exposição. a)  $\text{Tan } \Psi$ . b)  $\text{Cos } \Delta$ .



Fonte: (Acervo pessoal).

Essa conformidade de resultados sucedeu a um bom parâmetro estatístico  $R^2$  e um baixo erro RMSE dos dados de  $\tan \Psi$  e  $\cos \Delta$  em correlação ao comprimento de onda empregado, como mostra a tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros estatísticos  $R^2$  e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos naturalmente.

<b>Tempo de exposição (dias)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>RMSE</b>
1	0,99522	0,00732
2	0,99573	0,00597
3	0,99536	0,00597
6	0,99484	0,00610
7	0,99413	0,00699
8	0,99487	0,00496
9	0,99539	0,00593
12	0,99218	0,00732
14	0,99523	0,00394
15	0,99577	0,00643
16	0,99941	0,00372
17	0,99807	0,00324
21	0,99830	0,00315
22	0,99715	0,00549
25	0,99602	0,00461
27	0,99690	0,00326
29	0,99748	0,00348

### 5.3.2.2 Espessura da camada de óxidos crescidos naturalmente

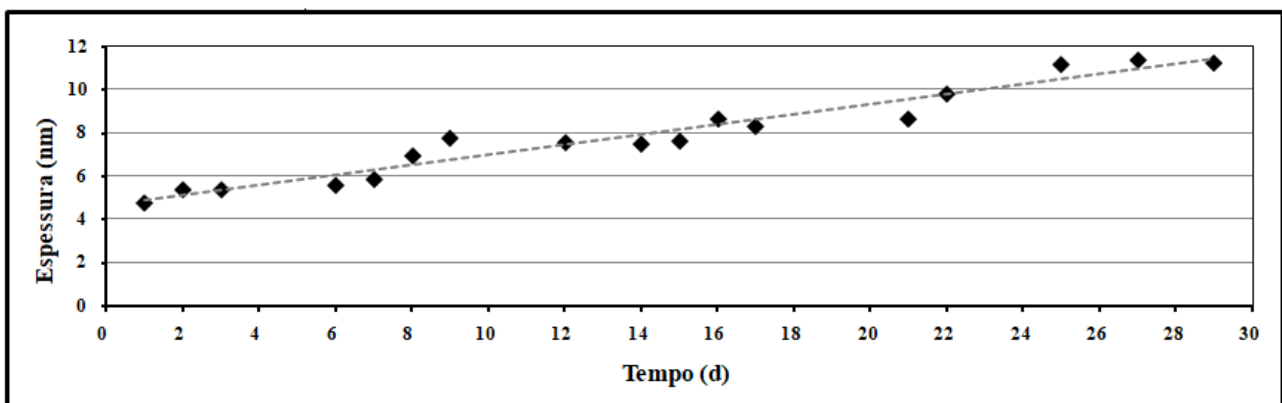
A técnica de Elipsometria proporcionou a medição da espessura da camada de óxidos crescidos naturalmente sobre a superfície do substrato da liga de cobre e zinco. Assim, foi analisada a influência do tempo de exposição da liga a atmosfera gasosa e sua oxidação natural devido a este fenômeno até o momento que o crescimento se estabiliza, conforme mostra a tabela 13.

Tabela 13 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos naturalmente.

Tempo de exposição (dias)	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1	4,755
2	5,376
3	5,392
6	5,585
7	5,855
8	6,902
9	7,720
12	7,544
14	7,469
15	7,609
16	8,664
17	8,323
21	8,648
22	9,769
25	11,175
27	11,358
29	11,196

Os resultados experimentais de espessura de óxidos da liga de cobre e zinco apresentaram valores coesos de um crescimento linear, pois houve uma correlação entre o aumento dos filmes finos de óxidos formados de acordo com o incremento do tempo de exposição. Essa correlação pode ser vista na figura 49, onde foi possível traçar uma linha de tendência de acordo com os métodos dos mínimos quadrados com os valores encontrados e expostos pela tabela 13.

Figura 49. Tendência de crescimento natural de óxidos da amostra de liga de cobre e zinco.



Fonte: (Acervo pessoal).

A tendência de crescimento da camada de óxido ao longo do tempo de exposição à temperatura ambiente também foi evidenciada por Iijima et al. (2006). Iijima et al. (2006) obteve valores mais baixos de espessuras do óxido crescido quanto para a espessura do filme de Cu depositado por feixe de íons. Fujita et al. (2013), em um estudo cuidadoso, relataram a taxa de crescimento de óxido a várias temperaturas por muitos autores. Em seu artigo, considerando a teoria de Cabrera-Mott (1949), eles explicam muitos aspectos teóricos do processo de crescimento de óxidos e apresentam a taxa de crescimento esperada em dada faixa de temperatura e tempo, e discutem alguns resultados. Considerando nossos dados, três leis de crescimento citadas que relacionam espessura e tempo (em horas) à temperatura ambiente foram testadas em todos os intervalos de tempo: a linear óbvia, a lei do inverso do logaritmo e a cúbica.

$$x = A t + B \quad (16)$$

$$\frac{1}{x} = A \log(t) + B \quad (17)$$

$$x = At^3 + Bt^2 + Ct + D \quad (18)$$

O linear tem o maior parâmetro  $R^2$ : 0,97, com os coeficientes  $A = 0,23$  nm/h e  $B = 4,6$  nm. A lei do logaritmo inverso possui o parâmetro  $R^2$  igual a 0,93 com os parâmetros  $A = -0,11$  (1/nm) e  $B = 0,39$  (1/nm). Finalmente o ajuste cúbico apresenta  $R^2$  igual a 0,95, com os parâmetros  $A = 1 \times 10^{-8}$  nm/h<sup>3</sup>,  $B = -9,2$  nm/h<sup>2</sup>,  $C = 0,01$  nm/h e  $D = 4,6$ nm. Portanto, parece que a lei linear é a mais adequada, o que concorda com Rauh e Wibmann (1993) e Derin e Kantarli (2002), apesar de estudarem óxido de cobre a 105°C e 125°C, respectivamente.

Neste mecanismo de crescimento testado representado pelas leis,  $x$  é a espessura no tempo  $t$ , onde dados de espessura de óxidos e do tempo de exposição utilizados foram exibidos na tabela 13. Assim segue a representação matemática da linear óbvia, lei do inverso do logaritmo e cúbica, na equação 16 a 18, respectivamente (CABRERA; MOTT, 1949; IJIMA et al., 2006).

Satta et al. (2003) usaram uma fase de vapor de álcool etílico para remover óxidos de cobre dos filmes de Cu na superfície a 200°C e 300°C. Eles mostraram a presença de  $Cu(OH)_2$  e  $CuCO_3$  no filme a 200°C. Essas substâncias, como argumentam, podem ser formadas em condições ambientais. Então é necessária uma caracterização mais detalhada do filme para ser conclusivo na lei de crescimento esperada.

### 5.3.3 Liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição às soluções aquosas de álcool e cachaça 51®

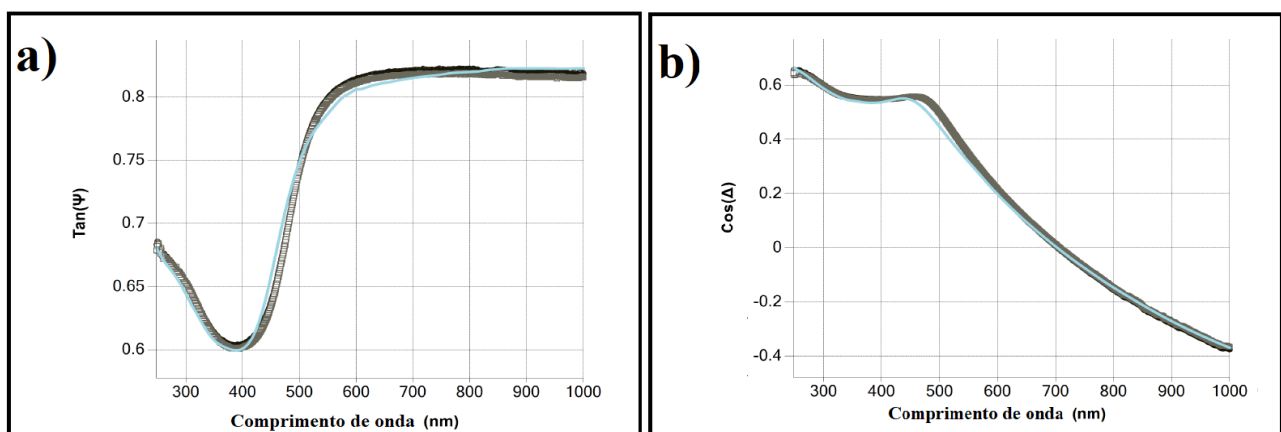
Os resultados da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição às soluções, as seções também são de comportamento de curvas teóricas e experimentais, além de espessura da camada de óxidos crescidos, neste caso por exposição às soluções aquosas de álcool e cachaça 51®.

#### 5.3.3.1 Comportamento de curvas teóricas e experimentais

Da mesma forma em que o material recém preparado e com crescimento natural de óxidos, as amostras da liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por exposição às soluções foram analisadas mediante a técnica de elipsometria e obtiveram-se os parâmetros elipsométricos conhecidos como  $\Psi$  e  $\Delta$ . Sendo que por meio dos dados experimentais em comparação com os modelos teóricos implementados por meio da computação, notou-se uma boa concordância entre os ajustes das curvas de  $\tan \Psi$  e o  $\cos \Delta$  em função do comprimento de onda para as amostras com distintas composições das soluções e do tempo de exposição, como mostram as figuras 50 a 55.

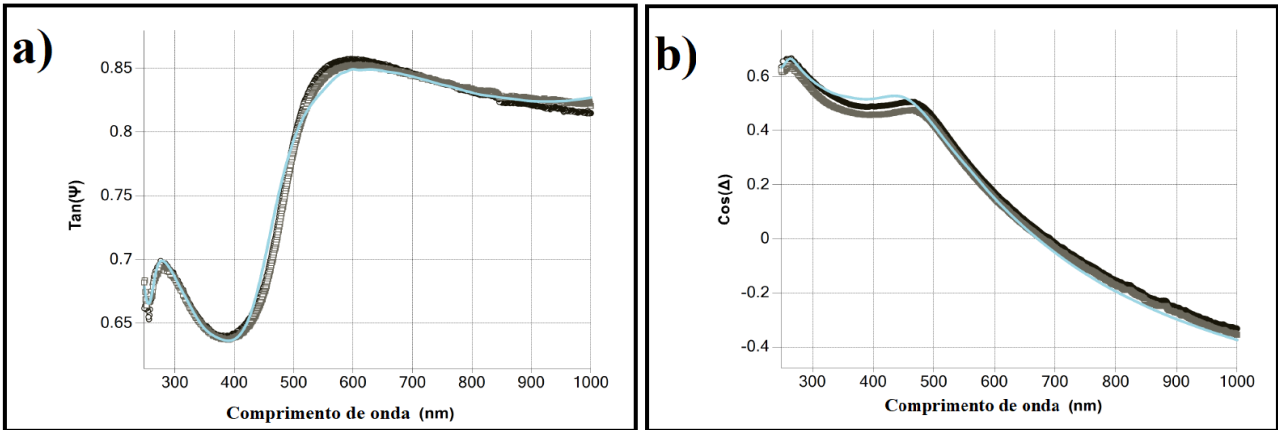
Onde as curvas mais espessas com tons escuros mostram cinco medidas experimentais para cada tempo, fornecendo maior confiabilidade e evitando possíveis erros, e a curva mais fina na tonalidade de azul claro, descreve o modelo teórico gerado após implementação computacional. O modelo utilizado para modelagem do óxido crescido por exposição às soluções aquosas foi semelhante ao do crescimento natural, sendo uma camada de substrato, uma camada composta pelo óxido, sendo representada por leis de dispersão que descreve seu comportamento, sendo estas as leis de Drude e Lorentz, e também foi adicionada uma faixa de rugosidade na superfície composta pelo material e ar, utilizando o modelo EMA para modelagem (FUJIWARA, 2007).

Figura 50. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 20%  $C_2H_5OH$  / 80%  $H_2O$ . a)  $\tan \Psi$ . b)  $\cos \Delta$ .



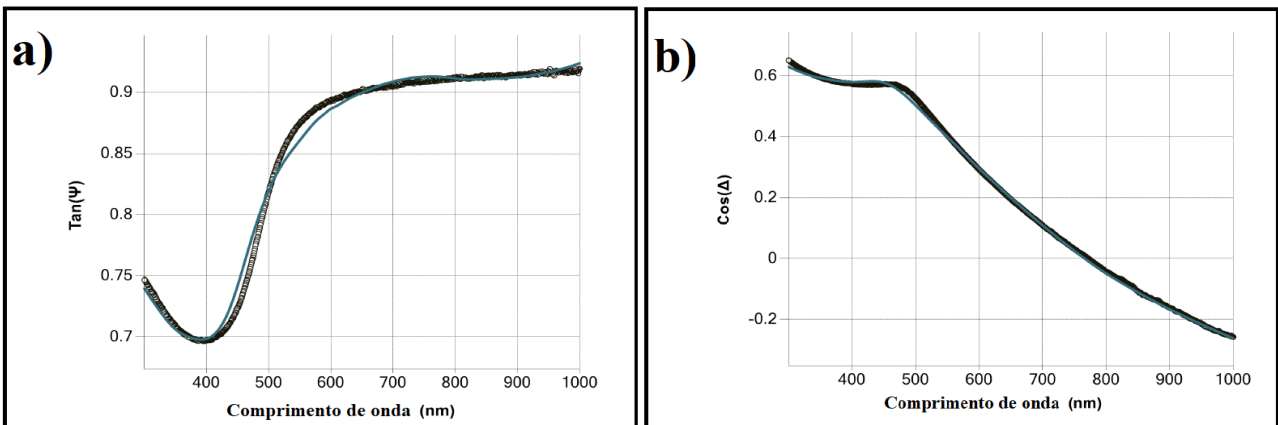
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 51. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 30%  $C_2H_5OH$  / 70%  $H_2O$ . a)  $Tan \Psi$ . b)  $Cos \Delta$ .



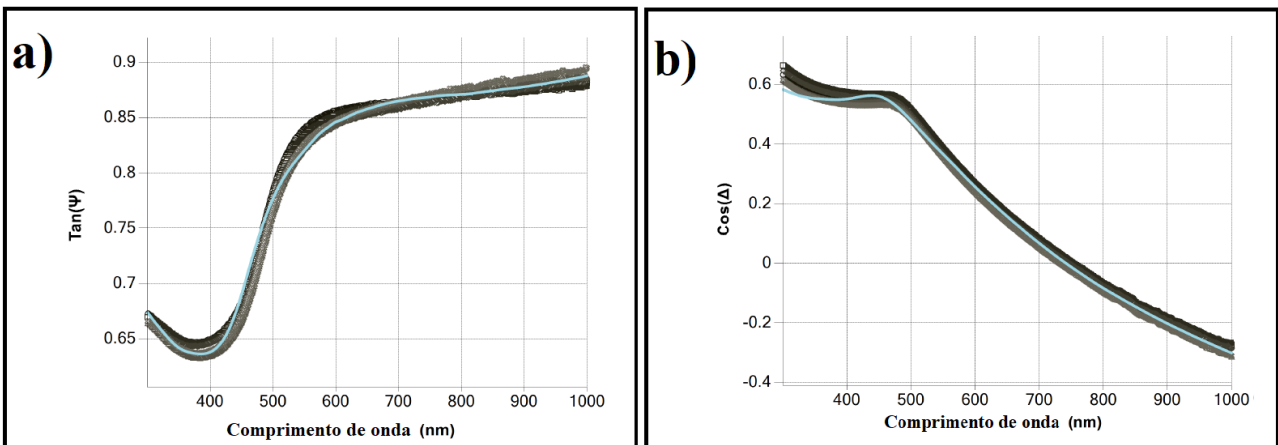
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 52. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 40%  $C_2H_5OH$  / 60%  $H_2O$ . a)  $Tan \Psi$ . b)  $Cos \Delta$ .



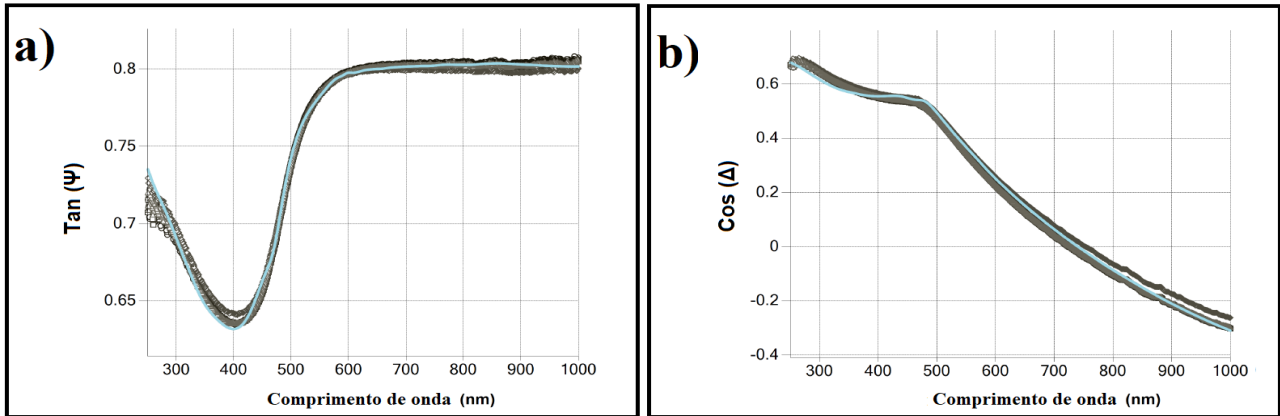
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 53. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 50%  $C_2H_5OH$  / 50%  $H_2O$ . a)  $Tan \Psi$ . b)  $Cos \Delta$ .



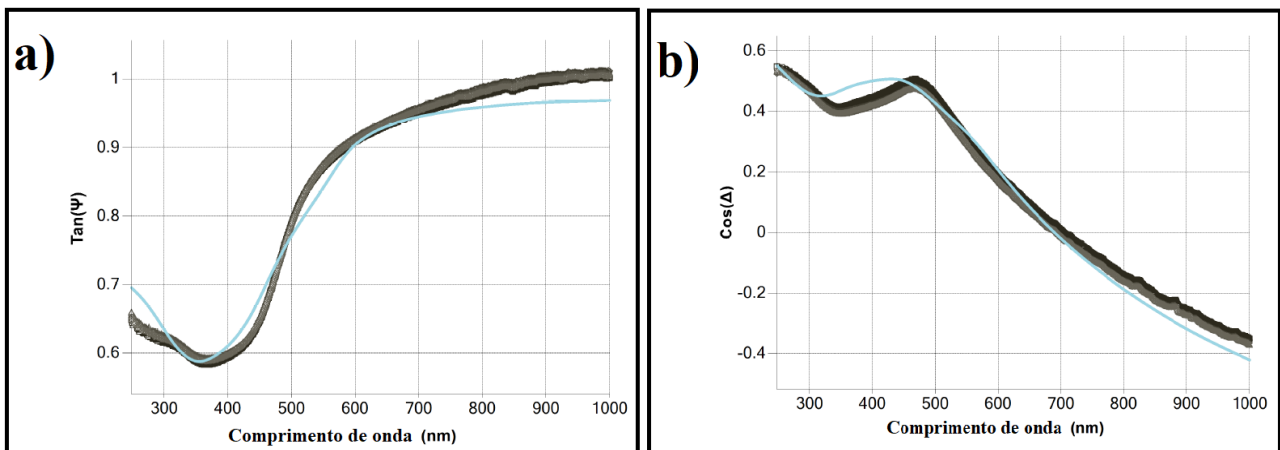
Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 54. Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução aquosa de 100% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. a) Tan Ψ. b) Cos Δ.



Fonte: (Acervo pessoal).

Figura 55 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em solução de cachaça da marca 51. a) Tan Ψ. b) Cos Δ.



Fonte: (Acervo pessoal).

Essa conformidade de resultados sucedeu a um bom parâmetro estatístico R<sup>2</sup> e um baixo erro RMSE dos dados de tan Ψ e cos Δ em correlação ao comprimento de onda empregado, como mostram as tabelas 14 a 19.

Tabela 14 - Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 80% H<sub>2</sub>O.

Tempo de exposição (horas)	R <sup>2</sup>	RMSE
1,5	0,9945	0,01109
8	0,99241	0,0102
24	0,98435	0,00596
48	0,99523	0,00633

Tabela 15 - Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 30% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 70% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
1,5	0,99399	0,0083
8	0,99616	0,00487
24	0,99482	0,0118
48	0,99206	0,01917

Tabela 16 - Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 40% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 60% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
1,5	0,99046	0,00847
8	0,99127	0,00809
24	0,98897	0,0110
48	0,99611	0,00538

Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 50% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 50% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
1,5	0,9923	0,00948
8	0,99521	0,00719
24	0,99487	0,00602
48	0,99668	0,00616

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução aquosa em concentração de 100% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
1,5	0,99454	0,00944
8	0,99952	0,00265
24	0,99761	0,00378
48	0,99389	0,00885



Tabela 19- Parâmetros estatísticos R<sup>2</sup> e RMSE para amostra de liga de cobre e zinco com óxidos crescidos por solução de cachaça da marca 51.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>RMSE</b>
1,5	0,98642	0,02157
8	0,99405	0,01464
24	0,96650	0,03166
48	0,98539	0,01685

### 5.3.3.2 Espessura da camada de óxidos crescidos por exposição às soluções aquosas de álcool e cachaça 51®

A técnica de elipsometria também proporcionou a medição da espessura da camada de óxidos crescidos por exposição às soluções sobre a superfície do substrato da liga de cobre e zinco. Desta forma, foi analisada a influência da composição das soluções e do tempo de exposição da liga, conforme mostram as tabelas 20 a 25.

Tabela 20 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 80% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	6,129
8	13,066
24	14,762
48	20,461

Tabela 21 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 30% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 70% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	5,692
8	16,469
24	22,425
48	25,042

Tabela 22 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 40% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 60% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	3,301
8	8,676
24	18,295
48	20,23

Tabela 23 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 50% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / 50% H<sub>2</sub>O.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	5,191
8	5,372
24	19,54
48	20,682

Tabela 24 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução aquosa com concentração de 100% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	5,049
8	6,10
24	18,997
48	29,458

Tabela 25 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à solução de cachaça da marca 51.

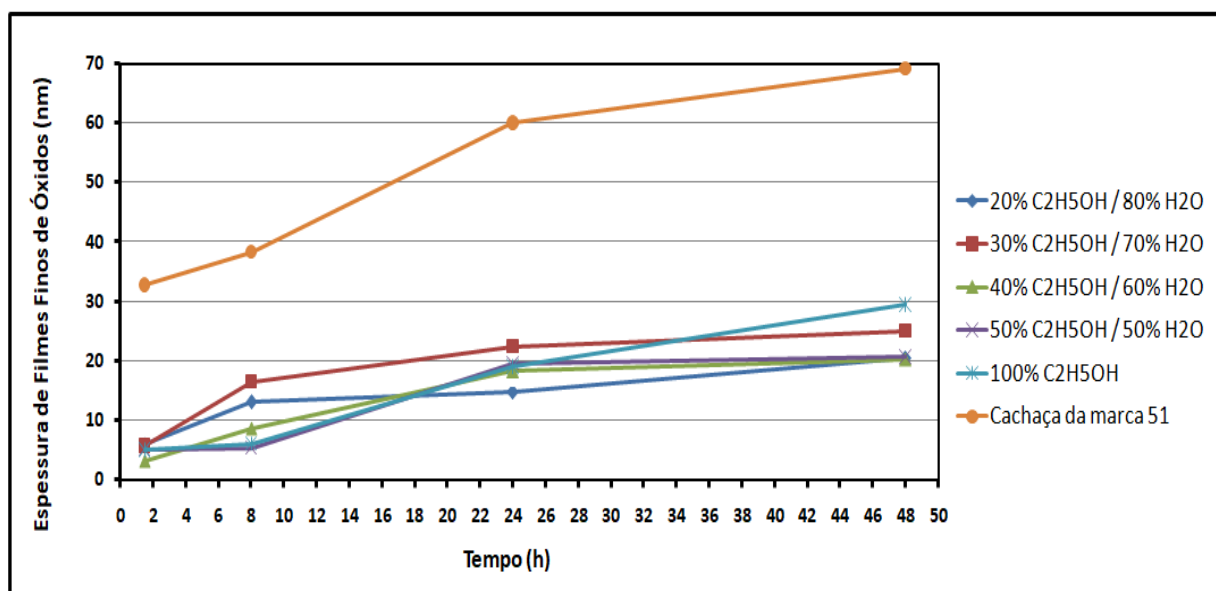
<b>Tempo de exposição (horas)</b>	<b>Espessura de filmes finos de óxidos (nm)</b>
1,5	32,774
8	38,331
24	60,012
48	69,105

Os resultados experimentais de espessura de óxidos da liga de cobre e zinco apresentaram valores coesos de um crescimento linear em todas as composições específicas da exposição às

soluções aquosas. Foi evidenciada uma correlação entre o aumento dos filmes finos de óxidos formados de acordo com o incremento do tempo de exposição das amostras nas soluções propostas, sendo mais baixos no tempo de 1,5h e mais altos no tempo de 48h, assim como mostra a figura 56.

Além disso, foi observado que os valores de espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por exposição à cachaça 51® com 39% de teor alcoólico obtiveram-se valores maiores comparados as outras soluções que continham até mesmo maior teor de álcool, isto pode ser justificado devido aos compostos orgânicos, aldeídos, ésteres e ácidos formados durante o processo de fermentação da cachaça, agindo como um facilitador para o crescimento de óxidos sobre a liga.

Figura 56. Tendência de crescimento de óxidos da amostra de liga de cobre e zinco por exposição às soluções aquosas de álcool e licor de cana-de-açúcar.



Fonte: (Acervo pessoal).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi proposta a análise superficial de ligas de cobre e zinco por exposição a soluções aquosas de álcool e cachaça 51®, utilizando principalmente a técnica de elipsometria espectroscópica e microscopia confocal. Foi possível determinar a espessura de filmes finos de óxidos cultivados naturalmente e também daqueles cultivados com influência das soluções.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia foram satisfatórios para determinar a composição da liga de latão, que era aproximadamente 70% de cobre e 30% de zinco. A análise por microscopia confocal mostrou que as amostras recém preparadas, com óxidos nativos e apresentaram baixos valores de rugosidade aceitáveis para a análise elipsométrica. As rugosidades dos óxidos formados naturalmente apresentaram uma tendência de crescimento, que parece linear. As superfícies com contato em soluções aquosas de álcool e cachaça 51® apresentaram os melhores valores finais de rugosidade.

A técnica de elipsometria foi aplicada com sucesso para medir as espessuras de óxidos da liga de cobre e zinco em várias condições. O crescimento da espessura do filme fino de óxido em função do tempo à temperatura ambiente e umidade de 40% aumentou seguindo aparentemente uma taxa linear. Quando em contato com soluções aquosas de álcool e cachaça 51®, a espessura do óxido também aumentou e as imagens do microscópio confocal sugerem que a superfície foi mudando de maneira significativa.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, C. S.; HUGHES, I. G. **Optics F2f: From Fourier to Fresnel**. 1. ed. Oxford University Press, 2019.

ALVAREZ, A. C. et al. Corrosion of Aluminum, Copper, Brass and Stainless Steel 304 in Tequila. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 7877–7887, 2012.

ARTIGAS, R. 3D Measuring Microscope Combines Confocal and Interferometry Techniques: A Marriage of Two Technologies. **Science Lab**, 2008.

ASHBY, M. F. **Seleção de Materiais no Projeto Mecânico**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engineering Materials: An Introduction to Properties, Applications and Design**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

ASPINES, D. E. Spectroscopic ellipsometry — Past, present, and future. **Thin Solid Films**, v. 571, p. 334–344, 2014.

ASTM E3-95: AN AMERICAN NATIONAL STANDARD. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. 1995.

BAROODY, H. A.; JERKIEWICZ, G.; EIKERLING, M. H. Modelling oxide formation and growth on platinum. **The Journal of Chemical Physics**, v. 146, n. 14, p. 144102, 14 abr. 2017.

BEREK, M. **Grundlagen der Tiefenwahrnehmung im Mikroskop**. Berlin O. Elsner Verlagsges, 1927.

BHATTACHARYYA, D. et al. Investigation of Mo/Si and W/Si interfaces by phase modulated spectroscopic ellipsometry and cross-sectional transmission electron microscopy. **Vacuum**, v. 76, n. 1, p. 31–36, out. 2004.

CABRERA, N.; MOTT, N. F. Theory of metal oxidation. **Reports on Progress in Physics**, v. 12, p. 163–184, 1949.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9th. ed. John Wiley Sons, 2013.

CAMARGO, A. L. P. et al. Roughness measurement of oriented surface by depolarization of scattered light. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 112, p. 87–92, jan. 2019.

CHOUDHARY, S. et al. Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 055114, maio 2018.

CSERMELY, Z. et al. **Spectroscopic Ellipsometry Analyzer: User's Reference Manual** Semilab, 2012.

DAVIS, J. R. (ED.). **Copper and copper alloys**. Materials Park, OH: ASM International, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**.

ediPUCRS, 2007.

DEMIRCIOGLU, Ö. et al. Influence of Cu-Zn disorder in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> absorbers on optical transitions: A spectroscopic ellipsometry study. **Optical Materials**, v. 93, p. 93–97, 2019.

DERIN, H.; KANTARLI, K. Optical characterization of thin thermal oxide films on copper by ellipsometry. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 75, n. 3, p. 391–395, 1 set. 2002.

DUARTE, L. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

FRANCIS, R. **The corrosion of copper and its alloys: a practical guide for engineers**. Houston, Tex: NACE International, 2010.

FUJITA, K. et al. New model for low-temperature oxidation of copper single crystal. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 347–358, jul. 2013.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. John Wiley & Sons, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**. 9. ed. [s.l.] LTC, 2012. v. 4

HECHT, E. **Optics**. 5. ed. Boston: Pearson Education, 2017.

HINRICHS, K.; EICHHORN, K.-J. (EDS.). **Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 52

HU, Y. Z.; SHARANGPANI, R.; TAY, S.-P. Kinetic investigation of copper film oxidation by spectroscopic ellipsometry and reflectometry. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 18, n. 5, p. 2527, 2000.

IJIMA, J. et al. Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2825–2829, 2006.

IRENE, E. A.; GONÇALVES, D. Fundamentals and Applications of Spectroscopic Ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 794–800, 2002.

ISO 4288. Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade. . 2008.

JEROME, W. G.; PRICE, R. L. **Basic Confocal Microscopy**. 2. ed. Springer, 2018.

LEI N<sup>o</sup> 8.918. Disposição sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. . 1994.

LIU, Y.; QIU, J.; LIU, L. Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces. **Optics Express**, v. 26, n. 13, p. 16560, 25 jun. 2018.

LOSURDO, M.; HINGERL, K. **Ellipsometry at the nanoscale**. New York: Springer, 2013.

MATĚJOVSKÝ, L. et al. Study of Corrosion of Metallic Materials in Ethanol–Gasoline Blends: Application of Electrochemical Methods. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 10, p. 10880–10889, 19 out. 2017.

NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of nano-optics**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. 2. ed. Springer, 2016.

POKSINSKI, M.; DZUHO, H.; ARWIN, H. Copper Corrosion Monitoring with Total Internal Reflection Ellipsometry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 11, p. B536, 2003.

RAUH, M.; WIBMANN, P. The oxidation kinetics of thin copper films studied by ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 228, p. 121–124, 1993.

SATTA, A. et al. The Removal of Copper Oxides by Ethyl Alcohol Monitored In Situ by Spectroscopic Ellipsometry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 5, p. G300–G306, 2003.

TOMPKINS, H. G.; HILFIKER, J. N. **Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization**. Momentum Press, LLC, 2016.

URBAN, F. K.; BARTON, D. Numerical ellipsometry: High accuracy modeling of thin absorbing films in the  $n$ - $k$  plane. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 49–55, 2014.

YANG, G.; SUN, J.; ZHOU, J. Optical dielectric behaviors of copper zinc alloy thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 073103, 2012.