



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEPOSIÇÃO DE FILMES METÁLICOS SOBRE FIBRA DE CARBONO ATIVADA PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO E ELECTROLESS

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/INPE/CNPq)

Janaína Santos de Oliveira (UNIVAP- SJC, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: janaina.oliveira1@hotmail.com.br

Maurício Ribeiro Baldan (ETE/LABAS, Orientador)
E-mail: mauricio.baldan@inpe.br

COLABORADORES

Miguel Angelo do Amaral Junior (ETE/LABAS)
E-mail: miguel.junior.mat@hotmail.com

Edson Luiz Miranda (ETE)

Viviane Cristina Romualdo da Silva

Julho de 2017

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a continuidade ao projeto de Iniciação Científica em andamento desde 2015, que utilizou o processo de eletrodeposição, uma técnica eletroquímica na qual se aplica uma fina camada metálica a um material, esperando como resultado a obtenção de um material compósito que tenha características diferenciadas. Inicialmente, foram obtidas as fibras de carbono através da PAN (poliacrilonitrila) e esta foi oxidada a fim de produzir fibras resistentes. Após o procedimento a obtenção das fibras de carbono, as FC foram colocadas em um forno de alta potência utilizando três temperaturas, uma para cada amostra. O passo seguinte foi limpar as amostras de fibra de carbono e em seguida foi feito o processo de eletrodeposição. O metal escolhido para ser depositado sobre a fibra foi o níquel (Ni) e o processo de eletrodeposição foi feito por meio de banho de Eletrolux 16. Observou-se que há mudança na qualidade da eletrodeposição quando há variação da temperatura. Ao avaliar a fibra que foi ao forno a 2000°C , a deposição mostrou-se mais eficiente enquanto com a diminuição da temperatura (a 1000° e 1500°), ocorre menor quantidade de deposição. Para a análise da eletrodeposição de níquel sobre a superfície da fibra de carbono, foi observada a morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a qualidade estrutural dos eletrodepósitos de Ni pelas técnicas de espectroscopia Raman e difratometria de raios X (DRX).



Sumário

1.0	Introdução.....	4
2.0	Metodologia.....	5
2.1	Fibra de Carbono	5
2.2	Deposição de Níquel.....	5
2.2.1	Limpeza das Amostras	5
2.2.2	Parâmetros da deposição	6
2.3	Técnicas de Caracterização	7
2.3.1	Raman.....	7
2.3.2	Difratometria de Raios X.....	8
2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	9
3.0	Resultados.....	10
4.0	Conclusões.....	13
5.0	Trabalhos Futuros	13
6.0	Referências Bibliográficas.....	14

1.0 Introdução

O uso de radiação eletromagnética vem se tornando frequente em decorrência dos avanços tecnológicos nos setores de telefonia celular, antenas de transmissão e recepção além dos sistemas de comunicação, defesa e de segurança empregados em aeronaves, navios e viaturas tanto civis como militares. As atividades de pesquisa e desenvolvimento vêm se expandindo abrangendo novos materiais que possuam características de absorver ou blindar a radiação incidente, impulsionando avanços tecnológicos significativos nessas áreas (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE), 2010; REZENDE et al, 2000).

Materiais carbonosos, óxidos cerâmicos, ferromagnéticos e polímeros condutores são tradicionalmente chamados de MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética). As fibras de carbono (FC), por exemplo, são utilizadas para aumentar a rigidez e resistência de compósitos leves, devido a sua resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica e baixo coeficiente de expansão térmico e leveza. Assim, os MAREs baseados em fibras de carbono têm sido explorados para melhorar as propriedades de absorção e peso em aeronaves, uma vez que as FC são conhecidas por sua baixa massa específica o que facilita aplicações no setor aeroespacial (LUBIN, 1982).

Além disso, outro material de grande interesse para aplicação MARE e blindagem eletromagnética (Electromagnetic Interference – EMI) são as fibras de carbono revestidas com Níquel (FCN). O Níquel apresenta boa aderência sobre a FC e permite a interação da parte magnética da onda (PIEROZYNSKI, 2012). Para realizar a deposição dos filmes de Ni na FC foi utilizado o processo de eletrodeposição em banho de Eletrolux 16.

Devido ao grande potencial de aplicação MARE utilizando as FC e FCN, este trabalho tem como objetivo a produção das fibras através da poliácridonitrila (PAN) cujo precursor é um polímero linear contendo grupo nitrila altamente polar pendurado na sua estrutura principal de carbono. As FC de carbono foram obtidas com três temperaturas finais de trabalho: 1000°C, 1500°C e 2000°C. Após a obtenção do material as amostras foram caracterizadas morfológicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estruturalmente pelas técnicas de espectroscopia Raman e difratometria de raios X (DRX). Em seguida as amostras foram submetidas ao processo de eletrodeposição de Ni com o objetivo de obter filmes de Ni metálico e homogêneo. Para

averiguar a homogeneidade do filme nas amostras produzidas nas três condições térmicas diferentes foram realizadas imagens MEV com aumento de 8k. Além disso, as medidas no DRX foram realizadas com o objetivo de confirmar se o Ni depositado apresenta forma metálica. Por fim, foram medidas em um analisador de rede vetorial (do inglês – vectorial network analyzer – VNA) os parâmetros-S, a fim de avaliar a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas na faixa de frequência de 8,2 à 12,4GHz (BANDA X).

2.0 Metodologia

2.1 Fibra de Carbono

Neste trabalho utilizou-se FC proveniente da matéria prima PAN têxtil com tratamento térmico em atmosfera de argônio da 1000°C. Além disso, foram utilizadas duas amostras com temperatura final de trabalho de 1500 e 2000°C. Essas amostras foram utilizadas como substrato para a deposição do Ni via eletrodeposição.

2.2 Deposição de Níquel

2.2.1 Limpeza das Amostras

Para o processo de limpeza, utilizou as amostras de FC com os três tipos de tratamentos térmicos nas dimensões de 25mm². A primeira etapa da limpeza consistiu em introduzir as amostras em um banho de acetona durante 30 minutos no ultrassom. Em seguida, as amostras foram introduzidas em uma solução de álcool isopropílico também por um período de tempo de 30 minutos. Após os tratamentos, as amostras foram enxaguadas com água deionizada para retirarem os produtos químicos das etapas de limpeza. Por fim, as amostra foram mergulhada em um desengraxante alcalino, o Ridoline, à uma temperatura de 60°C por um período de 5 minutos, Figura 1 (a). O desengraxante tem como finalidade retirar qualquer possível gordura presente nas amostras.

Figura 1: Solução de (a) Ridoline (b) Neoganth



2.2.2 Parâmetros da deposição

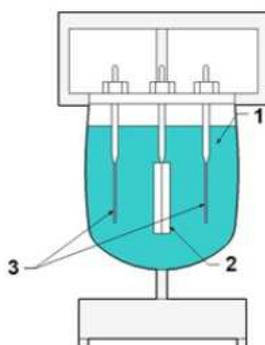
A amostra foi colocada em uma solução com o ativador (Neoganth) a uma temperatura de 40°C, durante 6 minutos, como visto na Figura 1 (b). Após isso, foi utilizado o redutor Neoganth Wa a temperatura ambiente, durante 4 minutos. Por fim, foi realizado o processo de eletrodeposição de Ni em banho da solução Eletro Lux 16, cuja composição química apresenta: Sulfato de Níquel, Cloreto de Níquel, Ácido Bórico, Eletro Lux 16 – Abrilhantador, Eletro Lux 16 - Nivelador, Eletro Lux 16 – Molhador. O banho foi realizado usando a temperatura de 40°C durante o tempo de 20 minutos. A corrente utilizada foi de 0,20 Ampers e 1,60 Volts. A amostra foi então retirada e passou por um processo de secagem a temperatura de 60°C durante 20 minutos.

Figura 2: Potenciostato utilizado para o processo de eletrodeposição



Na Figura 3 é apresentada o esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado. Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando um Potenciostato

Figura 3: Sistema eletroquímico utilizado no processo de eletrodeposição. (1) Solução, (2) feltro e (3) Contra eletrodo.



2.3 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram avaliadas as características estruturais e morfológicas dos materiais produzidos. Para as análises estruturais foram utilizadas duas técnicas, a espectroscopia Raman e a difratometria de raios X (DRX). A microscopia Raman foi empregada para analisar a estrutura da superfície do material, já o DRX para o bulk do material. Para avaliar a morfologia dos materiais produzidos foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu identificar diferenças superficiais, tais como rugosidade.

2.3.1 Raman

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de

energia. O termo "inelástico" denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido. Os espectros foram obtidos usando um equipamento Micro Raman Sistema 2000 da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE.

2.3.2 Difratometria de Raios X

O fenômeno da difração de raios X (DRX) envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom (\AA). A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; porém, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo a qual, quando raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios X e da distância d entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad \text{Equação (1.0)}$$

Essa técnica analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não-destrutiva. É a técnica mais largamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Sendo assim, possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas das intensidades dos picos de difração bem como as orientações cristalográficas (índice de Miller).



Os materiais carbonosos possuem célula unitária do tipo hexagonal. Assim, para calcular os índices de Miller de capa pico foi utilizado o valor da distância interplanar dada pela equação Equação 2.0. Já os depósitos de níquel apresentam célula unitária do tipo cúbica de face centrada (CFC), logo a equação da distância interplanar é dada pela Equação 2.1.

$$d = \frac{a}{4} \sqrt{\frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} + \frac{c^2}{l^2}} \quad \text{Equação (2.0)}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Equação (2.1)}$$

Onde h, k e l os índices de Miller, já a e c são os parâmetros de rede da célula hexagonal.

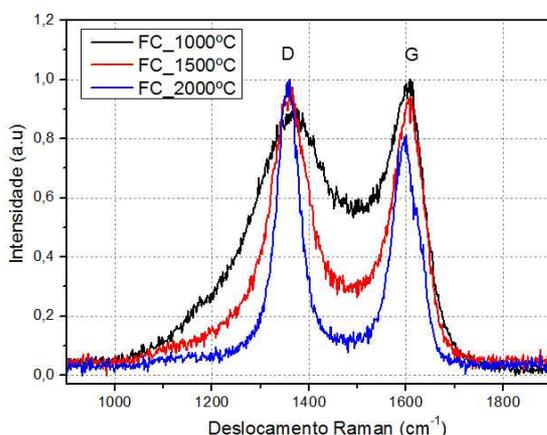
2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A principal função do microscópio de varredura eletrônico (MEV) é na produção de uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É um instrumento muito versátil e usado comumente para análise microestrutural dos materiais, podendo também analisar a seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface. Este equipamento foi utilizado com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais. Neste trabalho, utilizou-se um MEV modelo JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X.

3.0 Resultados

De acordo com a Figura 4, as análises dos espectros Raman das amostras com diferentes condições térmicas sofreram significativa variação no seu espectro. Observou-se que à medida que a temperatura final de trabalho aumenta menos intenso se torna o pico G em relação ao D. Além disso, também foi observado que a largura a meia altura de ambos os espectros diminuía em função do aumento da temperatura.

Figura 4- Espectroscopia Raman das amostras de FC com diferentes tratamentos térmicos.

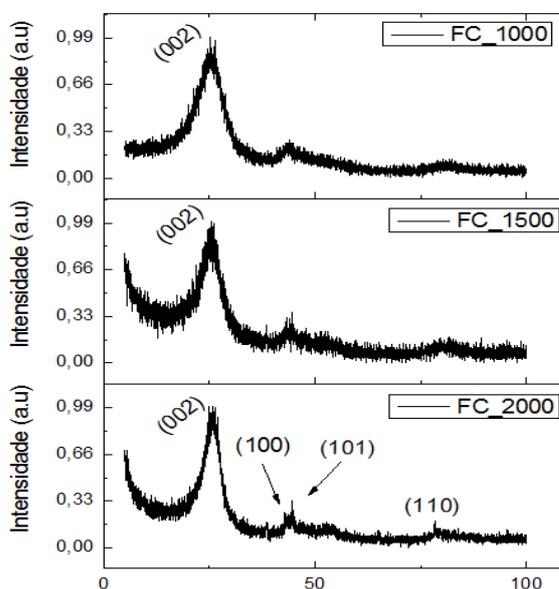


Esses resultados devem-se ao processo de carbonização em atmosfera inerte, que força a organização das estruturas hexagonais do carbono e elimina grupos oxidantes da superfície (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio etc.). Desse modo, quando mais estreito são as bandas D e G significa que menos tipos de defeitos contribuem para o aparecimento delas. Logo, como a espectroscopia Raman é uma técnica superfície, pode-se observar que o tratamento térmico teve influências estruturais na superfície do material.

Além disso, o tratamento térmico também mostrou influenciar estrutura mais profunda do material pela técnica de DRX a qual pode ser vista na Figura 5. Assim, também foi observado que com o aumento da temperatura final mais relevante se tornaram alguns planos cristalinos. Em ambos os tratamentos térmicos foi possível observar o plano (002) mais protuberante, no entanto para temperatura de trabalho final de 1500 e 2000°C também foi possível observar os planos (100) e (101) do carbono. Os picos também

apresentaram um afinamento em comparação com a amostra com temperatura final de trabalho de 2000°C. Isso se dá pelo fato de que a medida que a temperatura de trabalho aumenta, mais grupos funcionais são retirados da superfície, exemplo, ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, ocasionando assim em uma diminuição de “defeitos” na superfície da amostra.

Figura 5- Difratoograma de raios X das FC amostras com fibra de carbono tratadas em 1000, 1500 e 2000°C.



Apesar do tratamento térmico influenciar na estrutura do material, as imagens MEV mostram que não há variação morfológica significativa na superfície das amostras. Isso porque as amostras foram carbonizadas em atmosfera inerte, não havendo atmosfera que pudesse atacar as ligações carbono-carbono da superfície do material e assim retirar material da superfície, que produziriam poros.

Figura 6- Imagens MEV com aumento aproximadamente 8000x para as amostras com tratamento térmico de (a) 1000°C, (b) 1500°C e (c) 2000°C.

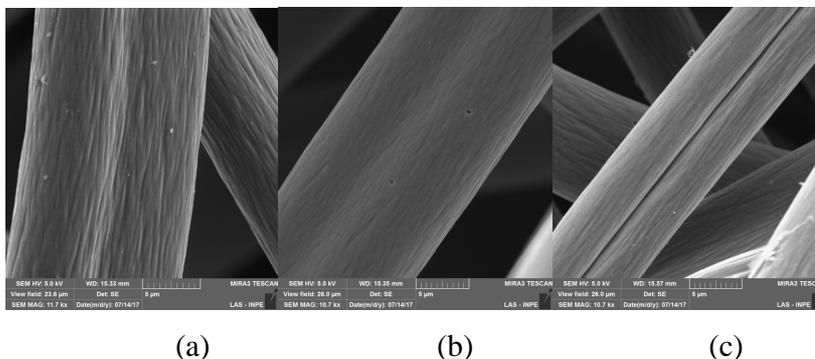
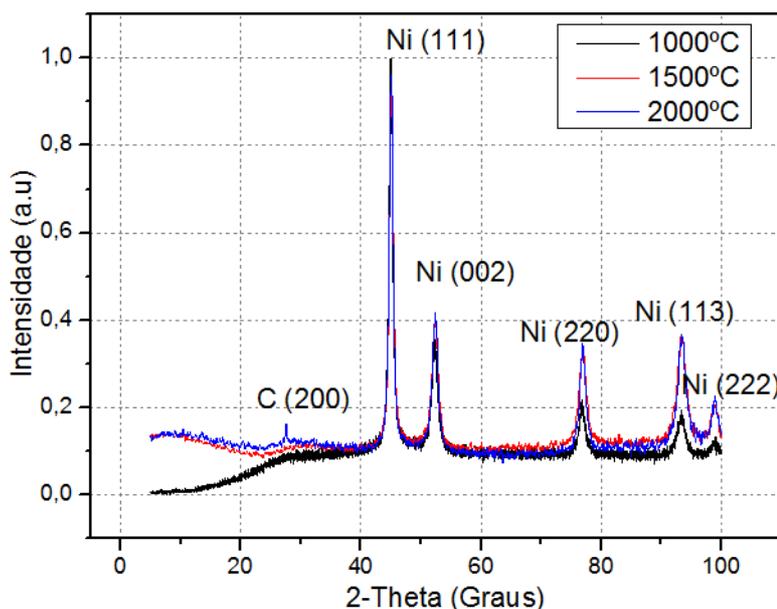


Figura 7: Difratoograma de raios X das FC com depósito de níquel para as amostras com tratadas termicamente em 1000, 1500 e 2000°C.



Na Figura 7 são mostrados os difratogramas das amostras de FCN para os substratos com diferentes tratamentos térmicos. Nos três tratamentos térmicos é possível observar que o Ni depositado está na forma metálica, devido à existência dos picos de difração nos planos (111), (002), (220), (113) e (222). Os perfis estreitos dos picos do DRX ainda comprovam que os depósitos apresenta estrutura cristalina. Assim é possível dizer com máxima precisão que o depósito de níquel se encontra na forma metálica e não na sua forma oxidada. Também é possível observar que as amostras que sofreram tratamento

térmico de 1500 e 2000°C apresentaram uma camada mais espessa de níquel, porque o pico do carbono em aproximadamente 25° desaparece por completo, o que já não é observado para amostra de 1000°C. A melhora na deposição do níquel pode estar relacionado com a melhora na condutividade do material, já que a espectroscopia Raman e DRX apresentaram uma estrutura menos defeituosa. Outro fator pode estar relacionado com a remoção dos hetero-átomos na superfície da fibra durante os tratamentos térmicos com temperaturas acima de 1500 e 2000°C, no entanto não pode-se concluir isso antes de uma análise qualitativa/quantitativa.

4.0 Conclusões

Através deste trabalho foi possível descobrir a influência do tratamento térmico e a qualidade da deposição de Níquel nas fibras PAN tratadas. Por meio das imagens MEV, observou-se que não houve variação morfológica na superfície em função do aumento da temperatura. No entanto, o mesmo não foi visto para as análises de caracterização estruturais. A combinação das análises estruturais Raman e DRX mostrou que houve influência do tratamento térmico na estrutura do material. Assim, com a espectroscopia Raman foi observado que com o aumento da temperatura final de trabalho menos tipos de defeitos eram observados pelos espectros Raman, o que permite concluir que a estrutura do material se torna menos amorfa. A mesma conclusão pode ser tirada dos espectros do DRX, só que com uma profundidade maior. O material se torna mais cristalino à medida que novos planos são observados nos espectros do DRX, o que está relacionado com a organização das estruturas hexagonais do carbono.

5.0 Trabalhos Futuros

A primeira etapa do trabalho que teve como objetivo a produção das fibras de carbono com diferentes tratamentos térmicos e deposição de níquel nas fibras, foi concluída. A segunda etapa é a produção de materiais absorvedores de radiação utilizando tanto o Ni como outras matérias primas que possam ser capazes de atenuar a radiação na faixa de frequência de 8-12GHz.

6.0 Referências Bibliográficas

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). 2010. Acesso em: 22 de maio de 2017.

LUBIN, G. **Handbook of Composites**. — Ed Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1982.

PIEROZYNSKI, B. Electrodeposition of nickel onto 12k carbon fiber tow in a continuous manner. **Croatica Chemica Acta**, v. 85, n. 1, p. 1–8, 2012.