

## CARACTERIZAÇÃO DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADO NA PRESENÇA DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

A.C.Lopes<sup>a</sup>, E.P.Banczek<sup>a</sup>, I.Costa<sup>c</sup>, M.Terada<sup>b</sup>, M.T.Cunha<sup>a</sup>, P.R.P. Rodrigues<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química- Rua Camargo Varela de Sá, 03, Vila Carli - CEP 85040-080-Guarapuava – PR- Brasil. E-mail: amandinacantos@hotmail.com

<sup>b</sup> Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

<sup>c</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP/CCTM.

### RESUMO

*Os metais têm grande aplicação, mas quando suas propriedades não são adequadas estas devem ser melhoradas através de tratamentos para aumentar a resistência à corrosão, mecânica e ao desgaste. A eletrodeposição de metais como níquel é uma das opções de tratamento. O objetivo deste trabalho é desenvolver um revestimento de níquel, na presença e ausência de (NTC), obtido por eletrodeposição sobre a liga de alumínio AA6061. A eletrodeposição do níquel foi realizada com ensaios de voltametria cíclica e cronoamperometria. As amostras foram caracterizadas por meio de curvas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica. A morfologia do filme de níquel foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases. Os resultados obtidos sugerem que o revestimento de níquel pode aumentar a resistência contra a corrosão.*

Palavras-chave: Eletrodeposição, alumínio, níquel, nanotubos de carbono.

### 1 INTRODUÇÃO

Atualmente as indústrias têm promovido e impulsionado pesquisas na área de nanotecnologia, fato que gera uma crescente demanda quanto ao uso de nanomateriais, que possam conferir melhores características aos produtos por elas gerados. Tendo em vista que a política mundial exige industrialmente o aumento da vida útil dos materiais metálicos, para que sejam resistentes à corrosão quando expostos aos ambientes agressivos. Fato que incentiva

muitos estudos aplicados na formação de novos revestimentos utilizados como tratamento de superfícies metálicas.<sup>1-3</sup>

O alumínio é um metal bastante versátil, devido as suas propriedades, como a passivação, fenômeno responsável pela formação natural de uma película protetora de óxido de alumínio que confere alta proteção frente à corrosão. Porém este filme protetor não oferece proteção suficiente em algumas aplicações. Para obter materiais metálicos com alta durabilidade, estes são submetidos a processos de tratamento de superfície.<sup>1,3</sup>

A nanotecnologia empregada no processo de tratamentos superficiais tem sido estudada, já que esta linha de pesquisa apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de novos materiais e novas aplicações. Então, esta área permite o estudo de novas estruturas que confirmam boas características ao material, como o emprego de nanocompósitos na inibição da corrosão. Este trabalho tem como objetivo estudar um novo tratamento de superfície para liga de alumínio da série 6000, o qual consiste em revestir a superfície de alumínio via eletrodeposição de níquel (Ni) e níquel com nanotubos de carbono (Ni+NTC).<sup>4,5</sup>

## **2 METODOLOGIA**

### 2.1. Amostras

As amostras estudadas foram de alumínio AA 6061 (Al), alumínio AA 6061 revestido com níquel (Al+Ni) e alumínio AA6061 revestido com níquel e nanotubos de carbono (Al+Ni+NTC).

### 2.2. Meio Eletrolítico

A composição do eletrólito empregada para as eletrodeposições de níquel: 240 g/L de NiSO<sub>4</sub>, 45 g/L de NiCl<sub>2</sub>, 30 g/L de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e 10 g/L CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OSO<sub>3</sub>Na. Para a obtenção do revestimento de níquel com nanotubos de carbono, foi adicionado a esta solução 1 mgL<sup>-1</sup> NTC. A temperatura de deposição utilizada foi de 50°C.

### 2.3. Eletrodos

O sistema eletroquímico foi composto por três eletrodos: eletrodo de trabalho de AA6061 (0,985cm<sup>2</sup>), acoplado ao contra-eletrodo de platina, e o eletrodo de referência de sulfato mercurioso (ESM).

## 2.4. Caracterização da superfície

Para verificar a morfologia do substrato e dos revestimentos foi por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A determinação das fases presentes foi realizada empregando-se a difração de raios-X, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1.541Å).

## 2.5. Técnicas Eletroquímicas

Foram levantadas curvas de voltametria cíclica, com velocidades de varredura de  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Medidas de cronoamperometria foram realizadas no eletrólito de níquel e os dados obtidos foram usados para o cálculo de massa depositada e espessura do eletrodeposição.

Os ensaios de potencial de circuito aberto (ECA) foram realizados até a estabilização. A polarização potenciodinâmica anódica (PPA) foi realizada com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a partir do potencial de estabilização até 1,5 V vs ESM. Uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , tamponado com biftalato de potássio e hidróxido de sódio  $\text{pH} = 4,0$ , foi utilizada como eletrólito.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 3.1. Obtenção dos Revestimentos

Para a determinação do potencial de redução do níquel, na solução eletrolítica, curvas de voltametria cíclica das amostras de alumínio foram obtidas e os resultados são apresentadas na Figura 1.

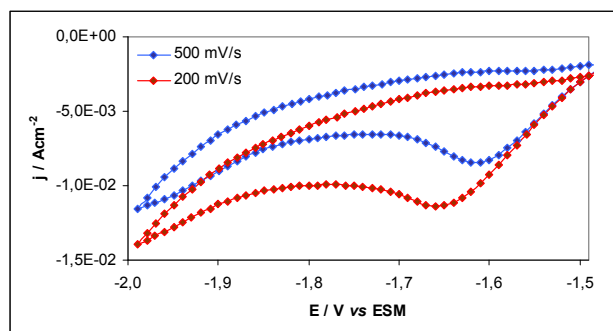


Figura 1: Voltamograma do alumínio na solução eletrolítica de níquel.

A partir da análise da Figura 1, nota-se que há um pico nos voltamogramas, em potenciais de aproximadamente  $-1,65 \text{ V vs ESM}$ , referente ao processo catódico de eletrodeposição do níquel. A partir da determinação, aplicou-se o potencial de  $-1,65 \text{ V}$  para a eletrodeposição do níquel, durante um

período de 1200 segundos e os resultados são apresentados nas cronoamperometrias da Figura 2.

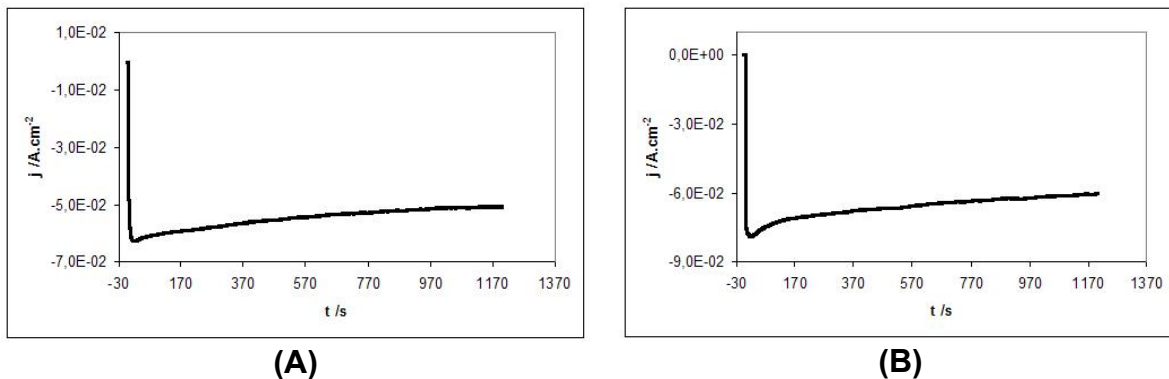


Figura 2. Curvas de cronoamperometria do alumínio na (A) solução de Ni e (B) na solução de Ni+NTC.

Na Figura 2 nota-se um aumento na densidade de corrente, sugerindo que houve a eletrodeposição representada pela reação  $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$ .

Em presença de NTC (Figura 2(B)) a curva cronoamperométrica indica valores de densidade de corrente maiores, sugerindo que em presença de NTC a resposta eletroquímica é maior. Tal resultado pode ser relacionado ao aumento da condutividade devido ao NTC.

Tabela 1: Massa e espessura de eletrodepósito de níquel.

Amostra	Massa ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	Espessura
Ni	0,0362	4,1 $\mu\text{m}$
Ni + NTC	0,0167	1,9 $\mu\text{m}$

A tabela 1 mostra os valores de massa para os eletrodepósitos de Ni, os quais demonstram que a camada de Ni possui uma massa maior que a camada na presença de NTC. Isto se deve a influência promovida pelo NTC no processo de difusão que inibe a eletrodeposição de níquel metálico. Os resultados de espessura colaboram com os resultados de massa obtida, pois para uma menor massa uma menor espessura deve ser medida.

### 3.2. Caracterização superfície

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura são apresentados por meio das micrografias da superfície apresentadas na Figura 3.

A Figura 3(A) representa a morfologia da superfície do alumínio puro, nota-se que há a presença de pontos pretos que são os precipitados presentes na microestrutura da liga.

A Figura 3(B) apresenta as micrografias da superfície com Ni eletrodepositado. Percebe-se alteração superficial do metal base, sendo agora uma morfologia arredondada que não é uniforme, visto que há a presença de vacâncias neste revestimento.

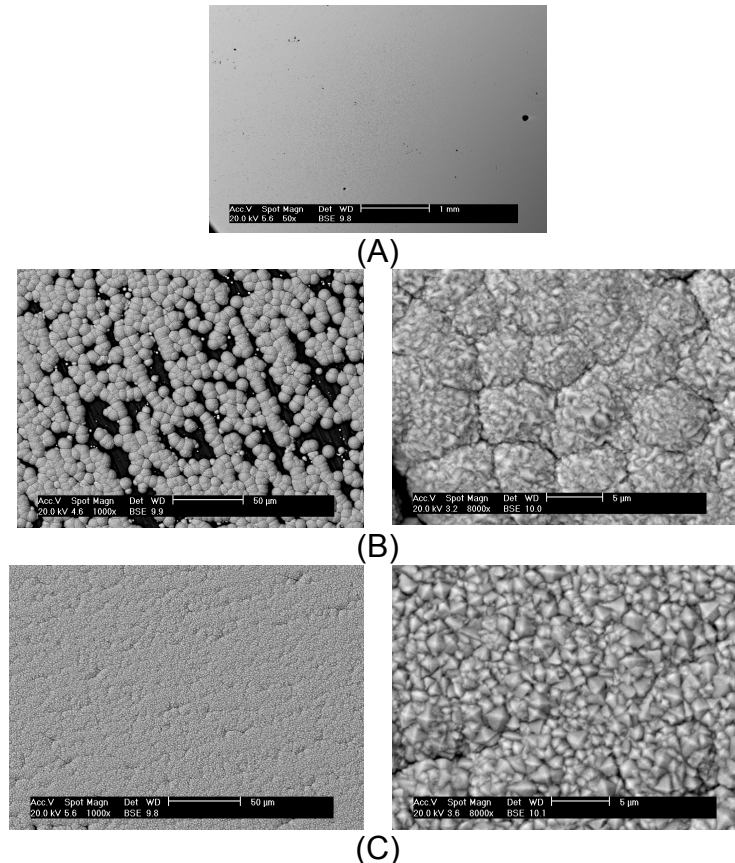


Figura 3. Micrografia MEV do Al AA 6061 (A), Al AA 6061+Ni e C) Al AA 6061+Ni+NTC.

A adição de NTC promove a formação de um eletrodepósito mais homogêneo, Figura 3 (C). Os núcleos passaram para formato prismático.

O revestimento de níquel e as vacâncias relatadas na Figura 3(B) foram analisadas por EDS, e os resultados são apresentadas na Figura 4.

A Figura 4(A) mostra a presença de três picos característicos de níquel, que indicam a presença deste elemento na camada eletrodepositada. A Figura 4(B), foi obtida da análise das vacâncias do mesmo revestimento, e indica predominância de alumínio acompanhada de menor intensidade dos picos de níquel.

As fases presentes no substrato e nos revestimentos foram investigadas por difração de raios-X e os difratogramas são apresentados na Figura 5.

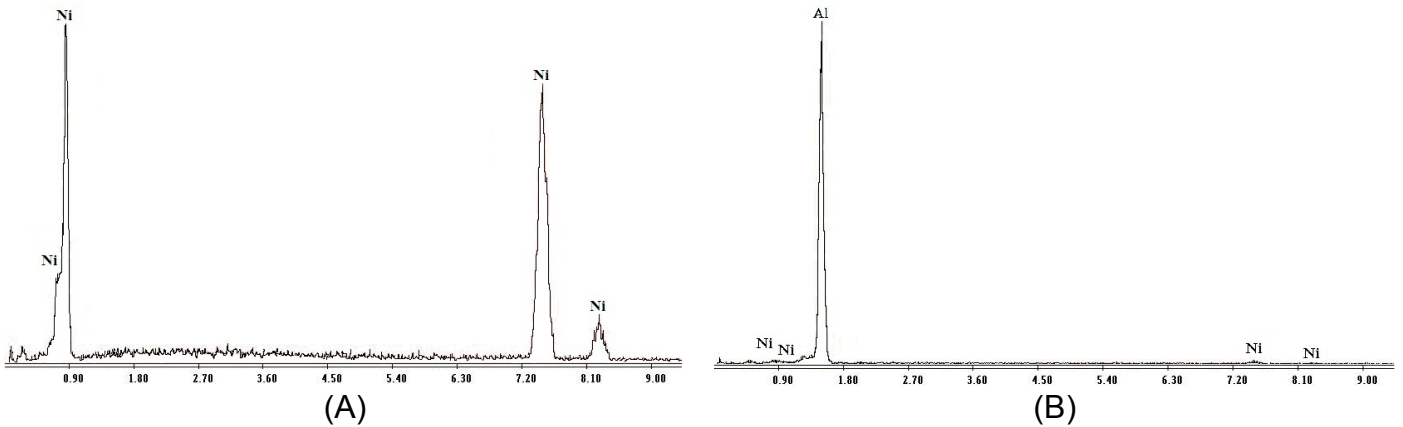


Figura 4. Espectro de EDS para (A) níquel e (B) vacância da camada de níquel.

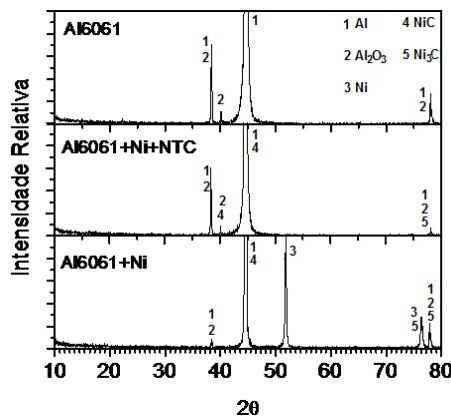


Figura 5. Difratogramas de raios-X para as amostras de alumínio.

Os eletrodepósitos de Ni foram caracterizados por difração de raios-X determinando-se as fases presentes. Os difratogramas são apresentados na Figura 5 e são característicos de Ni com as seguintes fases principais: Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni, NiC e Ni<sub>3</sub>C. As fases Al e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram determinadas, pois aparecem devido a influência do substrato metálico. As fases Ni, NiC e Ni<sub>3</sub>C são características do revestimento de níquel com ou sem presença de NTC.

### 3.3. Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico das amostras foi avaliado por medidas de potencial de circuito aberto. Foi considerado uma variação inferior a ± 5 mV durante 30 minutos. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. ECA das amostras, em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5mol.L<sup>-1</sup>, pH=4.

Amostra	E <sub>estabilização</sub>
Al	-995mV ± 2mV
Al+Ni	-888mV ± 3mV
Al+Ni+NTC	-900mV ± 5mV

Potenciais de estabilização que tendem para valores mais positivos sugerem maior nobreza superficial, sendo assim o alumínio revestido com níquel possui maior nobreza, seguido do revestimento que contém nanotubos de carbono e depois do alumínio somente polido.

A Figura 6 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras estudadas.

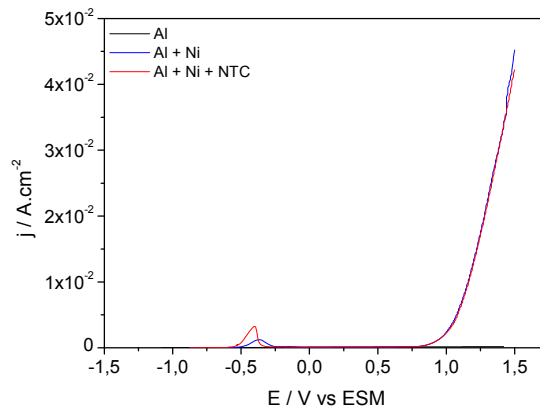


Figura 6. Curvas de PPA em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol.L}^{-1}$ .

Na análise das curvas da Figura 6 é possível observar que densidades de corrente, “j”, são próximas. Porém, nota-se que as mostras apresentam uma estabilidade nos valores de j ao longo do gráfico. Observa-se na região de -0,4V vs ESM, um pico relacionado à dissolução anódica do níquel. Este pico não aparece para o alumínio sem revestimento. Tal comportamento sugere que o níquel eletrodepositado pode atuar como um metal de sacrifício, em detrimento das corrosão do alumínio.

O alumínio revestido com níquel na presença NTC, apresentou maiores valores de j em relação ao revestimento de níquel, somente. Acredita-se que isto se deva à boa condutibilidade, característica dos NTC, que consequentemente geram maiores correntes.

Desta forma, em ambientes agressivos, a primeira camada a ser rompida são os revestimentos de Ni e Ni+NTC, fazendo com que o alumínio esteja protegido, portanto para aplicações industriais, do ponto de vista da corrosão, este tratamento de superfície é viável.

#### 4. CONCLUSÕES

- Foi observado que a presença de NTC contribui positivamente para o processo de eletrodeposição, pois proporcionou uma maior homogeneidade ao revestimento e diminuiu as vacâncias.
- Os revestimentos de níquel sobre a superfície de alumínio protegem o metal base, os resultados sugerem que os revestimentos comportam-se como um metal de sacrifício.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GENTIL, V., Corrosão. Rio de Janeiro, RJ, 1987.
- 2 RODRIGUES, Paulo R. P. – (O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Tese Doutorado (Doutor em físico-química) - IQUSP - SP, São Paulo, 1997.
- 3 GEMELLI, E.; Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2001.
- 4 MAESTRO, L. F.; Aperfeiçoamentos na obtenção de nanotubos de carbono com parede simples (NTCPS) e possíveis aplicações na estocagem de energia. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2005.
- 5 BONORA et. al. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings, National Technical University of Athens, 2005.

#### NICKEL COATING ELECTROPLATED CHARACTERIZATION WITH AND WITHOUT CARBON NANOTUBES (CNT)

##### ABSTRACT

*The metals have great application, but when their properties are not suitable they should be improved through treatments to increase corrosion resistance, mechanical and wear. The metals electrodeposition such as nickel is one of treatment options. This study aims the development a nickel coating with and without (CNT), obtained by electrodeposition on aluminum alloy AA6061. The nickel electrodeposition was performed with cyclic voltammetry and chronoamperometry. Open circuit potential and anodic polarization curves were carried out samples characterization. The microstructure and the chemical composition of the M<sub>x</sub>O<sub>z</sub> coating were studied using the scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction. The results indicated that the nickel coating improve the corrosion resistance of aluminum in the presence of CNT.*

Keywords: Electrodeposition, aluminum, nickel, carbon nanotubes.