

# **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADAS AO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL.**

A. A. T. Souza<sup>1,\*</sup>; B. H. K. Lopes<sup>2</sup>; J. M. Saldanha<sup>2</sup>; S. F. Quirino<sup>2</sup>; M. A. Amaral Junior<sup>2</sup>; M. R. Baldan<sup>2</sup>

1- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos –Prof.Jessen Vidal”  
Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 - CEP.:12247-014 – São José dos Campos-  
SP, Brasil.  
Telefone: (12) 98119-5640 – Email: \*ariane\_aps@hotmail.com

2- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Av. dos Astronautas, 1758 – Jardim da Granja - São José dos Campos/SP, CEP.: 12227-  
010, Brasil.  
Telefone: (12) 3208-6617

**RESUMO:** Neste trabalho foram produzidas fibras de carbono através da matéria prima poliacrilonitrila têxtil e tratamentos térmicos nas temperaturas de 1000, 1500 e 2000°C para servirem como substrato para depósitos de níquel. Para realizar o depósito de níquel, foi utilizado a técnica electroless em solução Eletrolux 16. Os resultados das caracterizações estruturais das fibras de carbono mostram que as diferentes temperaturas de tratamentos influenciaram na diminuição dos defeitos superfícies, apesar das análises morfológicas não mostrarem variações significativas. A técnica de difratometria de raios x mostrou que os depósitos de níquel realizados nas fibras tratadas termicamente em 1500 e 2000°C não apresentaram picos de carbono devido a maior concentração de níquel nas amostras. Os resultados indicaram que os tratamentos térmicos na superfície influenciaram na taxa de deposição de níquel para as amostras tratadas com temperatura acima de 1500°C.

**PALAVRAS-CHAVE:** fibra de carbono; deposição de níquel; espectroscopia raman.

**ABSTRACT:** In this work carbon fibers were produced through the raw material polyacrylonitrile textile and thermal treatments at temperatures of 1000, 1500 and 2000°C to apply as substrate for nickel depositions. In order to perform the nickel deposition, the electroless technique in Eletrolux solution 16 was used. The structural characterization in carbon fibers showed that the different treatment temperatures influenced the reduction of the surface defects, although the morphological analyzes showed no significant variations. The X-ray diffraction technique showed that the nickel deposits in the thermally treated fibers at 1500 and 2000°C did not show carbon peaks due to the higher concentration of nickel in the samples. The results indicated that surface heat treatments influenced the rate of nickel deposition for samples treated with temperature above 1500 °C.

**KEY WORD:** carbon fiber, nickel, raman spectroscopy

## 1. INTRODUÇÃO

As fibras de carbono (FC) são materiais com filamentos constituídos por mais de 90% de carbono e filamentos de 5 a 15 $\mu$ m de diâmetro com alto desempenho devido as suas excelentes propriedades mecânico, físico e químico e também se destacam por sua baixa densidade, seu elevado modulo de elasticidade, sua resistência a espécies químicas em geral e sua alta condutividade elétrica [1]. As FC podem ser obtidas por diversos precursores, entre eles estão, poliacrilonitrila (PAN), piche, piche mesofásico, piche isotrópico, rayon e entre outro [2,3]. Geralmente, as FCs são utilizadas em aplicações de aeronáuticas e aeroespaciais devido seu baixo peso, que influencia diretamente na economia de combustível sem prejudicar a resistência mecânica do avião [1]. Apesar disso, as FCs também estão sendo utilizadas em outras áreas, como transporte, esporte e médica [4,5]. Além disso, compósitos a base de FC e filmes de níquel (Ni) tem sido aplicados nas áreas de absorção de radiação, devido a sua alta condutividade [6], e super-capacitores, por apresentarem uma pseudo capacitância quando combinado com carbono[7].

Assim, este trabalho tem como o principal objetivo produzir um compósito à base de fibra de carbono com níquel (FCN) através da matéria prima PAN têxtil e estudar a influência que os diferentes tratamentos térmicos superficiais realizam no filme de Ni durante o processo de deposição. Para a produção das FCs foi necessário realizar dois procedimentos nas fibra PAN: oxidação e carbonização. Primeiramente, as FCs foram oxidadas para transformar de termoplástico para termorrígida as estruturas das fibras, posteriormente a esse processo foi realizado a carbonização para a produção final da FC. Após a obtenção das primeiras FC foi realizado um tratamento térmico com temperatura final de 1500°C e 2000°C. Em seguida, as amostras foram caracterizadas estruturalmente pelas técnicas de espectroscopia Raman e difratometria de raios X (DRX) e morfologicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Depois das caracterizações estruturais e morfológicas, as fibras foram submetidas ao processo de eletrodeposição de níquel metálico com o objetivo de estudar o processo de deposição de Ni nas amostras com diferentes estruturas superficiais [8]. Para avaliar a estrutura do filme metálico depositado sobre as FCs foi realizado a medidas de DRX, possibilitando assim confirmar se o filme de Ni foi depositado na forma metálica.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Produção da Fibra de Carbono

#### 2.1.1. Oxidação

A fibra PAN têxtil comercial 200ktex e 5dtex foi oxidada termicamente em uma escala laboratorial com forno regulado, visando a produção de fibras resistentes. O processo de oxidação foi realizado em duas etapas, de 200°C e 300°C com tempo total de 50 minutos para cada etapa. Depois disso, a PAN foi utilizada como matéria prima para a produção da FC tendo 200 g/m<sup>2</sup>. Durante o processo de carbonização, a PAN oxidada perde aproximadamente cerca de 50% da sua massa e 10% do seu tamanho. O encolhimento é um parâmetro importante e deve ser controlado, resulta em propriedades mecânicas pobres fazendo com que a fibra não possa ser manuseada. Assim, para evitar este efeito, as amostras foram cortadas em pedaços de 0,7 X 0,25m e colocadas em um suporte especial que pode controlar o encolhimento das amostras em duas dimensões.

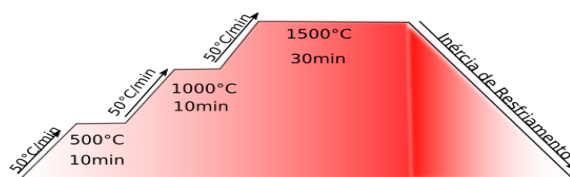
### 2.1.2. Carbonização

As fibras foram introduzidas em um forno elétrico. Ambas as extremidades do tubo de forno foram fechadas por flanges, que permitem a inserção e a purga de processamento de gás para proporcionar uma situação atmosfera necessária para a carbonização e ativação. A carbonização foi realizada em atmosfera de argônio a uma temperatura final de 1000°C usando uma taxa de aquecimento de 30min. O processo do tempo em temperatura máxima foi de 20 minutos até completar o processo de carbonização.

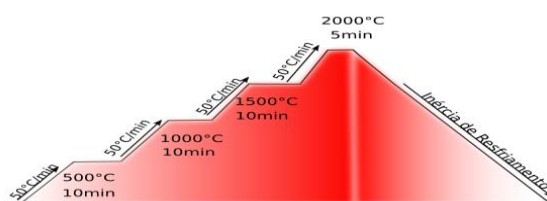
### 2.1.3. Tratamento Térmico

Após os dois processos de obtenção da FC, foram realizados dois tratamentos térmicos nas amostras com temperatura final de 1500°C e 2000°C. As amostras foram introduzidas ao forno elétrico modelo 1000-2560-FP24 (Figura 1), passaram por vácuo dentro da câmara três vezes, para garantir que não haja impurezas ao longo do tratamento térmico. Em seguida, foi introduzido o gás hélio ao forno, temperaturas acima de 1500°C não podem ser trabalhadas com o gás argônio, garantindo então que as amostras estão em atmosfera inerte.

Nas Figuras 2 e 3 são mostrados o diagrama do tratamento realizado nas amostras. Para as amostras da Figura 2, o forno sai da temperatura ambiente e chega a 500°C com uma rampa de 50°C/min e em seguida permanece nessa temperatura por 10min. Novamente, com uma rampa de 50°C/min, as fibras são expostas a uma temperatura final de 1000°C e permanecem por mais 10minutos. No último seguimento, com a mesma rampa, a amostras sofrem uma exposição a temperatura de 1500°C por cerca de 30min. Após o término, o forno é desligado automaticamente e inicia-se o processo de resfriamento. Na Figura 2, a amostra passa pelo mesmo processo, mas a temperatura final de trabalho chega a 2000°C, no entanto o tempo é reduzido para 5min pois os equipamentos de resfriamento não suportam essa temperatura à longo prazo.



**Figura 2.** Diagrama esquemático do tratamento térmico realizado com temperatura final de (a) 1500°C por 30min



**Figura 3.** Diagrama esquemático do tratamento térmico realizado com temperatura final de (a) 2000°C por 5 minutos

## 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 25mm<sup>2</sup>. 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 amostras foram mergulhadas em um desengraxante alcalino, o Ridoline, para retirar qualquer tipo de gordura na amostras à uma temperatura de 60°C por um período de 5 minutos.

### 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. Após isso, foi utilizado o redutor NeoganthWa a temperatura ambiente, durante 4 minutos. Por fim, foi realizado o processo de eletrodeposição de Ni em banho da solução Eletrolux 16, cuja composição química apresenta: Sulfato de Níquel, Cloreto de Níquel, Ácido Bórico. O banho foi realizado usando a temperatura de 40°C durante o tempo de 20 minutos. A corrente aplicada foi de 0,20mA com voltagem de 1,60V. A amostra foi então retirada e passou por um processo de secagem a temperatura de 60°C durante 20 minutos.

## 2.3. Técnicas de Caracterização

### 2.3.1 Raman

Neste trabalho as amostras de FC foram submetidas as análises estruturais através dos espectros Raman, modelo Renishawmicroscopy 2000 acoplado a um laser de argônio com comprimento de onda de 514,5 nm e 6 mW de potência. A varredura do espectro foi realizado no intervalo de 800 a 1800 cm<sup>-1</sup>, onde se encontram os picos D, D' e G de primeira ordem do carbono. Um cristal de diamante puro (1332 cm<sup>-1</sup>) foi utilizado para calibrar o equipamento. Para focar o laser na amostra foi utilizado uma lente de ampliação de 50X com um diâmetro de laser de aproximadamente 0,45 µm.

### 2.3.2 Difratometria de Raios X

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.

$$d = \frac{a}{4} \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} + \frac{c^2}{l^2}} \quad (1)$$

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

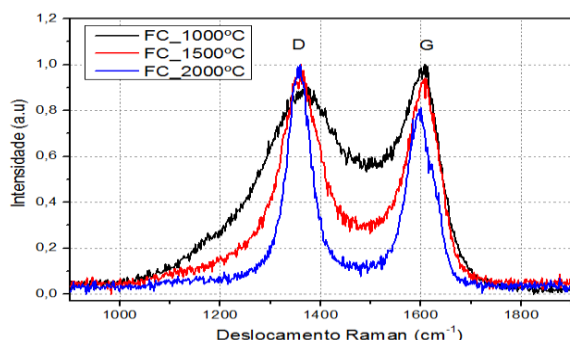
onde h, k e l os índices de Miller, já a e c são os parâmetros de rede da célula hexagonal.

### 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.RESULTADOS

De acordo com a Figura 3, 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 as larguras a meia altura de ambos os espectros diminuam em função do aumento da temperatura.

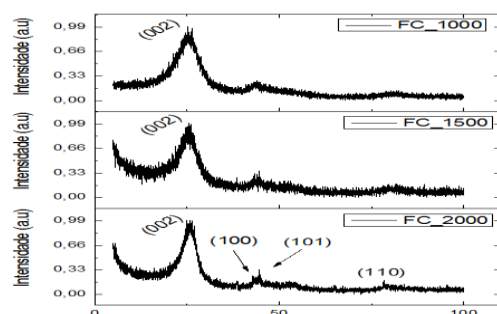


**Figura 3.** espectroscopia Raman das amostras de FC com diferentes tratamentos térmicos.

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.

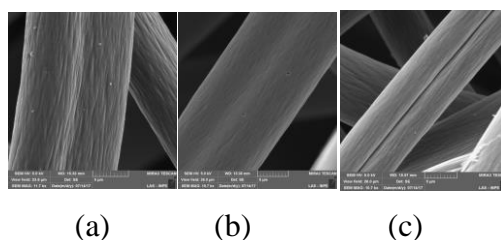
Além disso, o tratamento térmico também mostrou influenciar estrutura mais profunda do material pela técnica de DRX a qual pode ser vista na Figura 4. Assim, também foi observado que com o aumento da temperatura final mais relevante se tornaram alguns planos cristalinos. Em ambos os tratamentos térmicos 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.



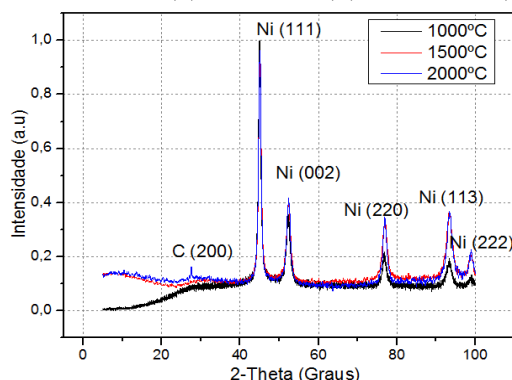


**Figura 4.** Difratoograma de raios X das FC amostras com fibra de carbono tratadas em 1000, 1500 e 2000°C.

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



**Figura 6.** Difratoograma de raios X das FC com depósito de níquel para as amostras com tratadas termicamente em 1000, 1500 e 2000°C.

Na Figura 6 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 o depósito 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. Conclusão

Este trabalho apresentou importante contribuição para da influência do tratamento térmico nas fibras de carbono originadas da poliacrilonitrilae 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. Referências

- [1] LUBIN, George. Handbook of composites. Springer Science & Business Media, 2013
- [2] MILLER, G. C. et al. Melt-spinnable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers. **Polymer**, 2017.
- [3] HWANG, Sookhyun et al. Carbon nanotubes radially anchored on carbon fibers formed by polyacrylonitrile. **Materials Research Bulletin**, 2017.
- [4] ODIAN, George. Principles of polymerization. John Wiley & Sons, 2004.
- [5] DENG, Wenjin et al. Poly (acrylonitrile-co-1-vinylimidazole): A new melt processable carbon fiber precursor. **Polymer**, v. 52, n. 3, p. 622-628, 2011.
- [6] LI, Jun et al. Effects of three-dimensional reduced graphene oxide coupled with nickel nanoparticles on the microwave absorption of carbon fiber-based composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 717, p. 205-213, 2017.
- [7] XIE, Yingxi et al. Hierarchically nanostructured carbon fiber-nickel-carbon nanotubes for high-performance supercapacitor electrodes. *Materials Letters*, v. 186, p. 70-73, 2017.
- [8] PIEROZYNSKI, Boguslaw. Electrodeposition of nickel onto 12K carbon fibre tow in a continuous manner. *Croatica Chemica Acta*, v. 85, n. 1, p. 1-8, 2012.