

Metalurgia & Materiais

Produção de superfícies seletivas de Ni/NiO por processos químico e eletrolítico em substrato de alumínio

(Production of Ni/NiO selective surfaces by chemical and electrolytic processes over aluminum substrate)

Resumo

Recobrimentos de Ni/NiO em substrato de alumínio têm sido utilizados para se desenvolverem superfícies seletivas com alto desempenho para aplicações fototérmicas. Industrialmente essas superfícies têm sido empregadas em coletores solares. No presente trabalho, amostras de alumínio foram recobertas com Ni/NiO por processos químico e eletrolítico seguidos de tratamento térmico para oxidação. Os filmes foram produzidos em camada dúplice, sendo a primeira constituída de Ni e a segunda de NiO, a camada de anti-reflexão (AR). As espessuras dos filmes depositados têm cerca de 1,0 μ m. As microestruturas das amostras foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Análises de difração de raios X (DRX) identificaram as fases presentes. As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades óticas nas regiões do visível e do infravermelho próximo. A absorptância solar média dos recobrimentos eletrolíticos oxidados atingiu picos de 97,5%, enquanto a refletância no infravermelho distante foi de 12%.

Palavras-chave: Recobrimentos Ni/NiO, superfícies seletivas, processo eletrolítico, absorptância solar.

Abstract

The investigation of Ni/NiO coatings in aluminum substrate has been realized to develop high performance selective surfaces for photothermal applications. These absorber surfaces have been designed for industrial production. The present work describes Ni/NiO coatings in aluminum substrate obtained by chemical and electrolytic processes. Thermal treatments were used for oxidation. The first layer is Ni, the second one is NiO, the layer is an antireflectant (AR). The layer thicknesses are 1.0 μ m. The microstructures of the samples were examined by scanning electronic microscope (MEV). The X-ray diffraction (XRD) was used to identify the present phases. The optical properties, in some regions of visible and near infrared, allowed peaks of 97,5% for solar absorption and reflection of 12% for the electrolytic process oxidation.

Keywords: Ni/NiO coatings, chemical and electrolytic processes, solar absorption.

Wagner Sade

Engenheiro Metalurgista, MSc-REDEMAT
E-mail: wagnersade@hotmail.com

Rogério Antônio Xavier Nunes

Engenheiro Mecânico, DSc-REDEMAT
E-mail: rogerio.xavier@cetec.br

José Roberto Tavares Branco

PhD, Pesquisador Pleno-CETEC
E-mail: jose.branco@cetec.br

1. Introdução

O uso da energia solar térmica coloca-se como mais uma importante alternativa para o Brasil, que pode contribuir para superar dificuldades referentes à sua matriz energética e ao custo da energia para o cidadão. O preparo de superfícies seletivas de Ni/NiO por processo químico, que é uma inovação desse trabalho, e por processo eletrolítico procura atingir os requisitos de qualidade de alta absorvância solar e baixa emitância aliadas à melhor relação custo-benefício.

O recobrimento autocatalítico de Ni químico foi desenvolvido por Brenner, 1954. O processo consiste na redução química, sem a utilização de corrente elétrica, de íons níquel, Ni^{+2} , que são reduzidos a Ni0 e depositados na superfície da peça a partir de banhos químicos aquecidos a 90°C, em solução de sulfato de níquel e hipofosfito de sódio. Os recobrimentos de Ni pelo processo eletrolítico, no qual se faz uso da corrente elétrica, são processados a 50°C. Os tratamentos térmicos são utilizados a fim de se promover a formação de óxidos sobre amostras recobertas. Essas técnicas combinadas, deposição e oxidação ao ar, constituem em alternativas para o desenvolvimento desses compósitos.

2. Materiais e métodos

2.1. Recobrimentos de Ni químico e Ni eletrolítico

Antes de se proceder aos recobrimentos, as superfícies do substrato de alumínio foram texturizadas com lixas de 100, 180, 400, 600 e 1000 mesh. Para os recobrimentos químicos, as amostras foram ativadas em uma solução de HCl a 30%. Em seguida, imergiram-se as amostras em um béquer com agitação mecânica contendo 125ml de solução de sulfato de níquel e de hipofosfito de sódio com pH=10 a 90°C por 15 minutos (ASM Handbook, 1994). Para os recobrimentos eletrolíticos, a limpeza do substrato foi realizada em dois estágios: 1) Imersão por 30 segundos em um banho de zinco constituído de 525g de hidróxido de sódio, 100g de ZnO, 1g de cloreto

fêrrico, 10g de tartarato de sódio/potássio e 0,5l de água destilada; 2) Imersão em solução de 97% de metanol e 3% de ácido nítrico. Posteriormente, realizou-se uma ativação do substrato imergindo-o novamente na solução de zinco durante 5 segundos. Os recobrimentos eletrolíticos foram processados no banho de Watts, utilizado como eletrólito, com voltagens de 3V e densidades de corrente de 0,02A/cm² durante 5 minutos (Molina et al, 2004).

2.2. Oxidação das amostras recobertas

As amostras, depois de recobertas quimicamente e eletroliticamente, com níquel, foram oxidadas ao ar para obtenção da segunda camada, de NiO, conforme Tabela 1, e, posteriormente, resfriadas ao ar.

2.3. Análise metalográfica

As seções transversais dos recobrimentos foram preparadas com lixamento e polimento, ação seguida de ataque químico com HF (ácido fluorídrico) a 1% em volume, para, em seguida, serem observadas ao microscópio óptico (MO). Em um banco metalográfico e utilizando-se uma ocular com recurso para a medição, com aumento de 200X, realizaram-se as medidas de espessuras ao longo da camada preparada.

As microestruturas das amostras foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sinais de elétrons secundários (IES).

2.4. Medidas de refletância e absorvância

As medidas de refletância especular no infravermelho distante (20 a 25µm) foram realizadas a 75° em um espectrofotômetro de infravermelho, FTIR, Bomem, modelo FTLA 2000. Empregou-se um espectrofotômetro da AnalytikJena Specord 210, UV-Vis-IR, para medidas de refletâncias na região do visível/infravermelho próximo (0,4 a 1,1µm) com ângulo

de incidência de 45°. A absorvância, "A", das amostras foi calculada a partir das medidas da refletância, "R", empregando-se a Equação 1, considerando a transmitância "T"=0 para materiais opacos (Callister, 2002).

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

3. Resultados e discussões

3.1 Espessuras dos filmes de Ni/NiO

As espessuras dos filmes preparados pelo processo químico e oxidados foram medidas ao microscópio óptico e têm $1,0 \pm 0,1\mu m$. As espessuras dos filmes preparados eletroliticamente após oxidação têm $1,0 \pm 0,3\mu m$.

3.2 Transformações estruturais dos recobrimentos

3.2.1 Difratomia de raios X

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras recobertas e oxidadas. Os recobrimentos químicos no estado como depositado são basicamente amorfos, enquanto os recobrimentos eletrolíticos são cristalinos. O aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a cristalização. A fase Ni(α) presente na 1ª camada dos filmes com estrutura cúbica de face centrada, CFC, ocorreu para um ângulo de difração $2\theta=45^\circ$. Os picos de NiO da fase presente na 2ª camada ocorrem para $2\theta=37,7^\circ$ e $43,5^\circ$.

Tabela 1 - Parâmetros de oxidação.

Temperatura (°C)	Tempo (h)
350	0,5
400	1,0
450	1,5
500	2,0
550	2,5

3.2.2 Microestrutura dos recobrimentos de Ni/NiO

A Figura 2 apresenta vistas de topo das amostras examinadas ao microscópio óptico (MO). A Figura 2(a) apresenta uma amostra recoberta com Ni químico e a Figura 2(b) apresenta amostra oxidada a 400°C por 1,0h.

A Figura 3 mostra as seções transversais de amostras recobertas com níquel eletrolítico e níquel químico, oxidadas a 500°C por 2,0h.

As imagens dos recobrimentos após oxidação, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), ilustram a microestrutura de Ni da 1ª camada (áreas escuras) e NiO da 2ª camada (áreas claras) (Figura 4). Estruturas morfológicamente análogas a essas foram encontradas por Sasi et al. (2003), que prepararam filmes de NiO por oxidação térmica.

3.3 Espectroscopia de infravermelho

3.3.1 Espectros de refletância na região do infravermelho distante

As amostras recobertas eletroliticamente e oxidadas a 450°C por 1,5h apresentaram a maior refletância, 12%, enquanto as amostras recobertas quimicamente e tratadas nas mesmas condições apresentaram refletância de 8%. Esses valores são de refletância média e foram medidos no intervalo de comprimento de onda de 20 a 25µm. A interação dos raios infravermelhos entre o níquel e oxigênio (Ni-O), em modo de vibração de estiramento, foi registrada para um número de onda de 470cm⁻¹. Experimentos de Liu et al. (2006) com eletrodeposição de NiO registraram 472cm⁻¹. A Figura 5 apresenta as medidas de refletância (%) em função do número de onda (κ) e do comprimento de onda ($\lambda=1/\kappa$).

3.3.2 Absortância na região do visível e infravermelho próximo

A absortância solar média dos recobrimentos eletrolíticos oxidados a 450°C por 1,5h é de 97,5%, enquanto a dos recobrimentos químicos é de 95% (Figura 6).

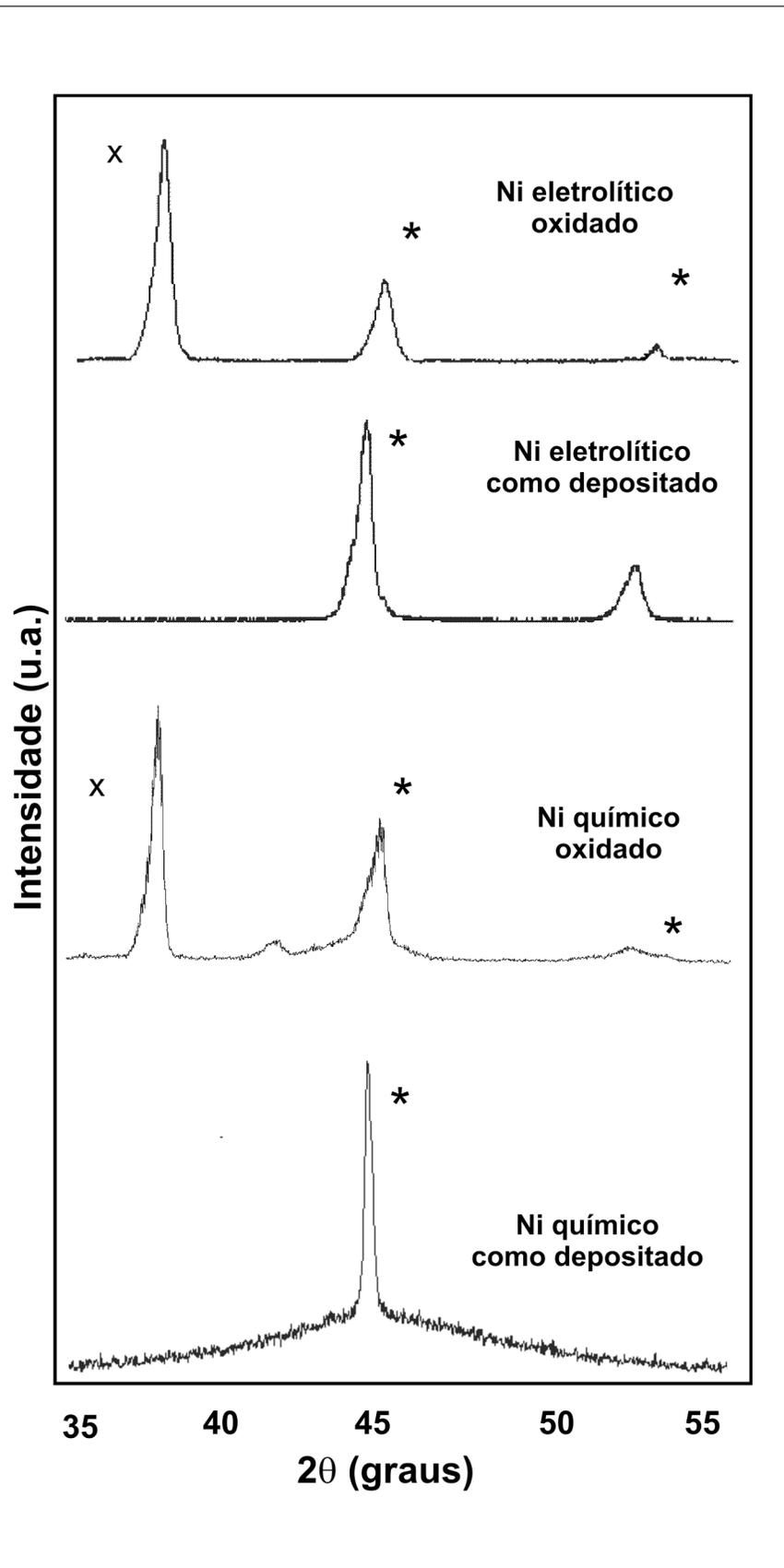


Figura 1- Difratogramas das amostras oxidadas a 350°C por 0,5h: * Ni; x NiO.

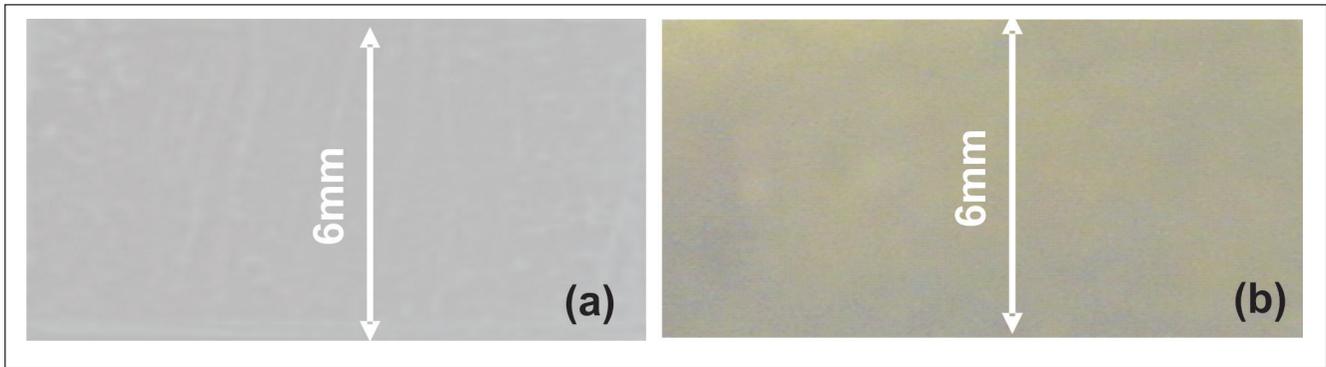


Figura 2 - Vista de topo dos recobrimentos com Ni químico: (a) como depositado; (b) oxidado a 400°C por 1,0h. Macrografia óptica.

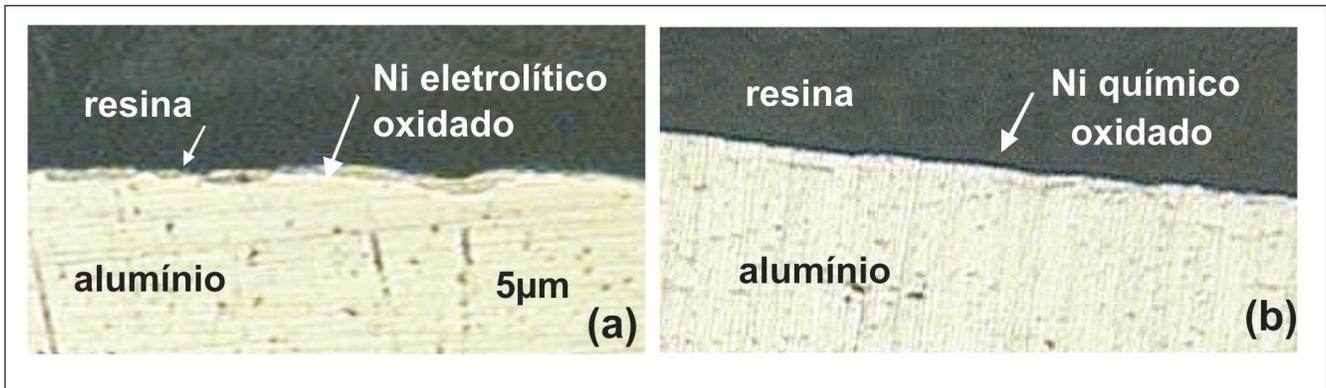


Figura 3 - Fotomicrografias ópticas das seções transversais das amostras oxidadas a 500°C por 2,0h: (a) Ni eletrolítico; (b) Ni químico.

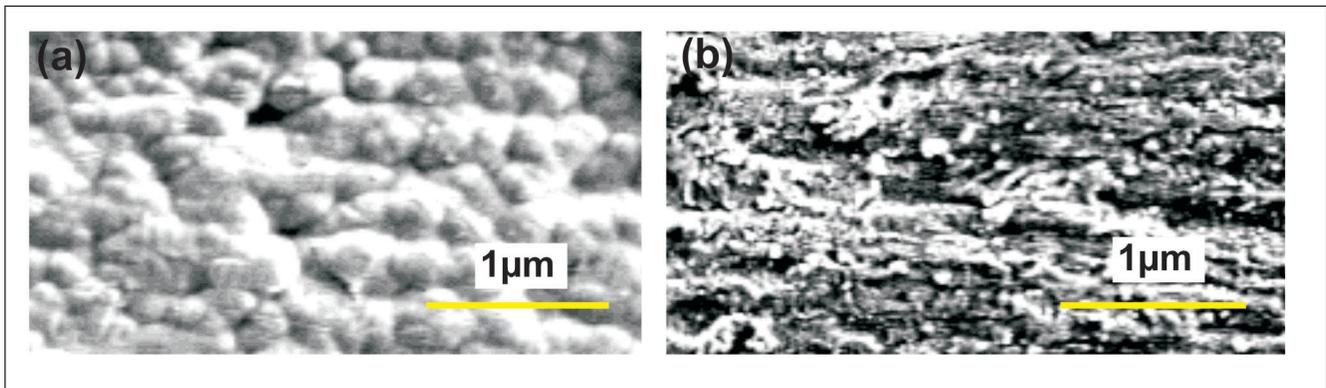


Figura 4 - Microestrutura dos recobrimentos após oxidação a 450°C por 1,5h, vista de topo: (a) Ni eletrolítico; (b) Ni químico. IES-MEV.

Os recobrimentos químicos oxidados são, basicamente, amorfos e, por isso, apresentam menor absorção de calor (Guo et al., 2003). Esse fato foi constatado através dos difratogramas de raios X. A estrutura amorfa favorece o espalhamento dos fônons, as vibrações do retículo, diminuindo a absorção e a condução de calor (Callister, 2002). Além disso, os filmes químicos apresentam espessuras mais uniformes do que a dos filmes eletrolíticos. Esse fato foi obser-

vado ao microscópio óptico. A espessura mais uniforme dos filmes químicos favorece a reflexão e diminui a absorção de calor (Roriz, 2007).

4. Conclusões

A combinação de deposição química, deposição eletrolítica e oxidação ao ar permite o preparo de filmes Ni/NiO com elevada absorptância. Entre as condições

examinadas, a que apresentou melhor resultado aquela em que a oxidação foi feita a 450°C por 1,5h.

As espessuras dos filmes preparados quimicamente e oxidados são mais uniformes, o que resulta em maiores valores de refletância na faixa de 5%.

A microestrutura dos recobrimentos eletrolíticos após oxidação é cristalina e mais absorvedora de calor, possi-

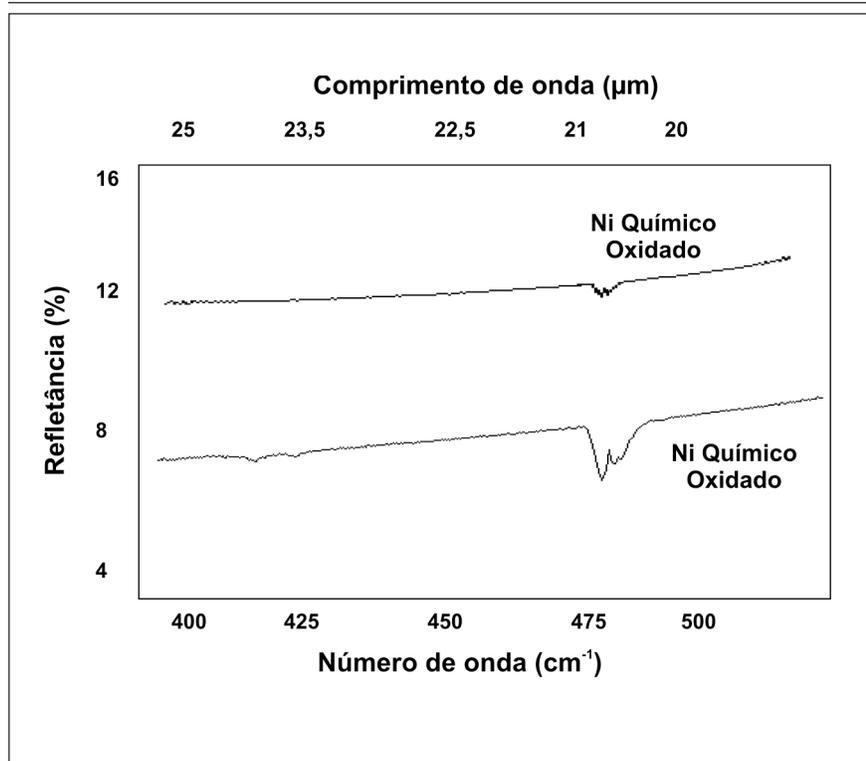


Figura 5 - Espectros de refletância dos recobrimentos eletrolíticos e químicos oxidados a 450°C por 1,5h.

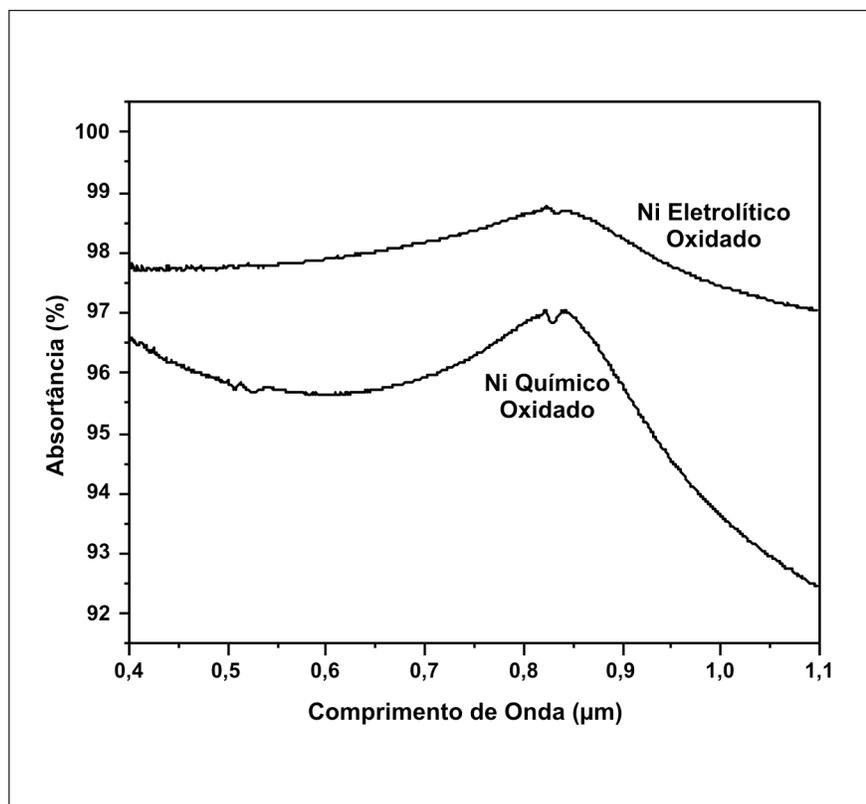


Figura 6 - Espectros de absortância solar dos recobrimentos eletrolíticos e químicos oxidados a 450°C por 1,5h.

velmente por ser essa estrutura sujeita ao menor espalhamento de fônons. Contudo deve-se ressaltar que os custos de produção dos recobrimentos eletrolíticos, por consumirem energia elétrica, poderão ser maiores do que aqueles dos recobrimentos químicos.

5. Referências bibliográficas

- ASM HANDBOOK COMMITTEE, Electroless nickel-plating. *Metals Handbook, Surface Engineering*, American Society for Metals, v.5, p.291, 1994.
- BRENNER, G.E., RIDDELL, A. J. Electroless plating comes of age. *Metals Fishing*, v. 52, p. 68-76, 1954.
- CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência Engenharia de Materiais - uma introdução*, Editora LTC, 2002.
- GUO, Z., KEONG, K.G., SHA, W. Crystallization and phase transformation behavior of electroless nickel phosphorus plating during continuous heating. *Journal of Alloys and Compounds*, UK, v.358, p. 112-119, 2003.
- LIU, M.X., ZHANG, G.X., FU, Y.S. Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors. *Materials Research Boletim*, China, v. 41, p.620-627, 2006.
- MOLINA, J.M.O., SARAVANAN, R.A., NARCISO, J., LOUIS, E. Surface modification of 2014 aluminum alloy - Al₂O₃ particles composites by nickel electrochemical deposition. *Materials Science and Engineering*, Spain, A 383, p. 299-306, 2004.
- RORIZ, V.F., DORNELLES, K.A., RORIZ, M. *Fatores determinantes da absortância solar de superfícies opacas*. In: ENCONTRO LATINO, 5. 2007.
- SASI, B., GOPCHANDRAN, K. G., MANOJ, P. K., KOSHY, P., RAO, P. P., VAIDYAN, V.K. *Preparation of transparent and semiconducting NiO films*. Vacuum, Kerala, Índia, 68, p. 149-154, 2003.

Artigo recebido em 07/03/2007 e aprovado em 08/05/2009.