



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

IVANA DOS SANTOS ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS  
NANOCOMPÓSITOS DE Ni-GRAFENO COM PROPRIEDADES  
ANTICORROSIVAS**

Recife

2019

IVANA DOS SANTOS ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS  
NANOCOMPÓSITOS DE Ni-GRAFENO COM PROPRIEDADES  
ANTICORROSIVAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Área de concentração:** Engenharia de Materiais e Fabricação.

**Orientador:** Prof.º Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho

**Coorientadora:** Prof.ª Dr.ª. Magda Rosângela Santos Vieira

**Coorientadora:** Prof.ª Dr.ª. Roseana Florentino da Costa Pereira

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

A663c Araújo, Ivana dos Santos.

Desenvolvimento e caracterização de revestimentos nanocompósitos de Ni-Grafeno com propriedades anticorrosivas / Ivana dos Santos Araújo. - Recife, 2019. 74f., il., figs., tabs., abrvs. e silgs.

Orientador: Prof.º Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.

Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira.

Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Roseana Florentino da Costa Pereira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.

Inclui Referências e Anexo.

1. Engenharia Mecânica. 2. Nanocompósito Ni-Grafeno.  
3. Eletrodeposição. 4. Revestimento. 5. Surfactante. 6. Resistência à  
corrosão. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Vieira,  
Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Pereira, Roseana Florentino  
da Costa (Coorientadora). IV. Título.

621 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2019/134

IVANA DOS SANTOS ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS  
NANOCOMPÓSITOS DE Ni-GRAFENO COM PROPRIEDADES  
ANTICORROSIVAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 31/01/2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.º Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof.ª Dr.ª Magda Rosângela Santos Vieira (Co-orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof.ª Dr.ª Nadège Sophie Bouchonneau (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof.º Dr. Edval Gonçalves de Araújo (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais que são o meu grande exemplo de vida, a cada caída a cada dificuldade sempre se tinha uma palavra de fé, que me fazia fortalecer. Aos meus irmãos que sempre estão comigo mesmo distante.

Durante todo esse trabalho, conheci pessoas que graças a Deus só somaram nessa construção e que vou levar para sempre, que se tornaram amigos, em especial Priscila Pereira, Maria Isabel, Karla Cybele e Rafael.

O meu super OBRIGADO!!! Vai para Jedaias que ao longo desse tempo, estive comigo no laboratório, sempre disposto a ajudar e a aprender, desejo todo sucesso do mundo para você meu amigo, que Deus continue ti abençoando.

A minha sogra e cunhados que durante esse tempo me deram suporte junto ao meu filho.

Ao meu orientador e professor Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho que sempre me deu apoio e orientou ao longo deste trabalho.

À Professora Dr.<sup>a</sup> Magda que se tornou mais do que uma co-orientadora e sim uma amiga, um exemplo de profissional que sempre terei como espelho.

À professora Dr.<sup>a</sup> Roseana Florentino da Costa Pereira que me co-orientou ao longo deste trabalho.

Agradeço ao meu marido, pelo amor e dedicação a nossa família em dias de ausência.

A Deus, pela oportunidade de poder concluir mais essa etapa da minha vida.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos nanocompósitos de Ni-Grafeno aplicados em superfície de aço API 5LX810, utilizando o processo de eletrodeposição, com banho eletroquímico com diferentes concentrações de surfactante, visando obter melhores propriedades anticorrosivas. Corpos de prova do aço API 5L X80 com dimensões de 20x20x3 mm foram submetidos aos processos de limpeza e preparação metalográfica, e em seguida, utilizados como substrato para deposição dos revestimentos nanocompósitos. Para o processo de eletrodeposição, foi utilizado um banho preparado com água deionizada constituído de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (110 g/L);  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20g/L);  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (40g/L); grafeno (0,2g/L) e o dodecil sulfato de sódio (SDS), como surfactante. Para avaliar a influência do efeito do surfactante na dispersão de grafeno no banho e sua distribuição no revestimento, foram estudadas 4 concentrações de surfactantes 0,2 ;0,4 ;0,6 e 0,8 g/L, e também sem surfactante. Os eletrodepósitos obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X (EDS). Para avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica para todos os revestimentos e para o substrato. O revestimento de Ni puro apresentou uma distribuição irregular, com grãos grosseiros e depósitos com morfologia de couve-flor. Os revestimentos Ni-Grafeno apresentaram depósitos com morfologia de lamelas sobrepostas e formação de dendritos. As amostras contendo 0,4 g/L de surfactante apresentaram grãos mais refinados. A adição de grafeno influenciou na orientação preferencial dos grãos durante o processo de eletrodeposição, sendo o plano (200) identificado como a orientação preferencial para o nanocompósito Ni-Grafeno. A presença de grafeno nos revestimentos promoveu aumento da resistência à corrosão quando comparado ao revestimento de Ni puro e ao metal de base. Para todos os sistemas contendo grafeno, foram observados valores de potencial de corrosão mais altos ( $E_{\text{corr}}$ ), menor valor de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e módulo de impedância superior ( $|Z|$ ). O teor de surfactante influenciou nos resultados de resistência à corrosão dos nanocompósitos, sendo observado melhor comportamento para os revestimentos obtidos com 0,4 g/L de dodecil sulfato de sódio.

Palavras-chave: Nanocompósito Ni-Grafeno. Eletrodeposição. Revestimento. Surfactante. Resistência à corrosão.

## ABSTRACT

The present work aimed to the development and characterization of Ni-Graphene nanocomposites on API 5LX810 steel surfaces, using the electrodeposition process, electrochemical treatment with different surfactant molecules, in better anticorrosive properties. Test specimens of API 5L X80 steel with dimensions of 20x20x3 mm were submitted to metallographic cleaning and preparation processes and then as a substrate for the deposition of nanocomposite coatings. For the electrodeposition process, a bath with deionized water constituted by  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (110g / L) was used;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 g / l);  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (40 g / l); graphene (0.2 g / L) and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. To evaluate the influence of the surfactant on the graphene dispersion in the bath and in the distribution, 4 surfactant waves 0.2 were studied; 0.4; 0.6 and 0.8 g / L, and also without surfactant. The electrodeposits were characterized by XRD, SEM, X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). The corrosion resistance evaluation was performed in electrochemical linear polarization and spectroscopic electrochemical impedance tests for all coatings and for the substrate. The coating of pure Ni is an irregularity in distribution, with coarse and deposits with cauliflower morphology. Ni-Graphene coatings like processes with overlapping lamellae morphology and dendrite formation. Plants containing 0.4 g / L of surfactant finish off more refiners. The graphene insertion influenced the preferred orientation of the electrodeposition process, with the plane (200) being identified as a preferred orientation for the Ni-Graphene nanocomposite. The presence of graphene in the coatings increased the corrosion resistance when compared to the coating of pure Ni and the base metal. For all systems containing graphene, a higher corrosion potential value ( $E_{\text{corr}}$ ), lower corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) and higher impedance modulus ( $|Z|$ ) were observed. The surfactant content influenced the results obtained in the corrosion of the nanocomposites, with the best behavior of the coatings obtained with 0.4 g / L of sodium dodecyl sulfate.

Keywords: Graphene. Nanocomposite. Electrodeposition. Coatings. Corrosion

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Reações de óxido-redução .....	19
Figura 2 -	Estruturas alotrópica do carbono .....	24
Figura 3 -	Comprimento da ligação carbono-carbono .....	25
Figura 4 -	Banda de energia do grafeno .....	26
Figura 5 -	Esquema genérico para eletrodeposição em metais .....	28
Figura 6 -	Mecanismo de deposição .....	29
Figura 7 -	Representação das etapas do modelo de Guglielmi .....	30
Figura 8 -	Representação das etapas do modelo de Celis .....	31
Figura 9 -	Diagrama esquemático da incorporação de partículas em matriz metálica	32
Figura 10 -	Representação de revestimentos compósitos reforçado por partículas (a)condutoras e (b) não condutoras .....	34
Figura 11 -	Representação esquemática de uma molécula tensoativa com as suas partes polar e apolar .....	36
Figura 12 -	Representação da molécula dodecil sulfato de sódio .....	37
Figura 13 -	Ilustração do corpo-de-prova preparado para eletrodeposição e ensaios eletroquímicos .....	40
Figura 14 -	Fluxograma das etapas deste trabalho .....	43
Figura 15 -	Configuração experimental para o ensaio eletroquímico .....	45
Figura 16 -	DRX dos revestimentos a) Ni e b) Ni-Grafeno .....	46
Figura 17 -	Gráfico do tamanho dos cristalitos dos resvetimentos .....	47
Figura 18 -	Gráfico de coeficiente de textura .....	48
Figura 19 -	MEV do revestimento de níquel .....	48
Figura 20 -	MEV dos nanocompósito Ni-Grafeno com diferentes teores de surfactante: (a) S0; (b) S2; (c) S4; (d) S6 e e) S8 .....	49
Figura 21 -	Micrografia dos revestimentos de Ni-Grafeno .....	51
Figura 22 -	Micrografia do revestimento S4 .....	52
Figura 23 -	MEV das seções transversais dos revestimentos: (a) Ni (b) S0; (c) S2; (d)S4; (e)S6 e (f)S8. ....	53
Figura 24 -	Espessuras dos revestimentos .....	54
Figura 25-	Curvas de polarização os revestimentos de Ni e Ni-Grafeno e aço API 5LX80 em NaCl 3,5%.....	55

Figura 26-	Diagrama de Nyquist do aço API 5LX80 e para os revestimentos .....	57
Figura 27-	Gráfico de Bode dos revestimentos e do aço API 5L X80 .....	58
Figura 28-	Circuito equivalente para revestimento de Ni, Ni-Grafeno e aço API 5LX80 em solução de NaCl 3,5% .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos processos de corrosão.....	20
Tabela 2 -	Composição química percentual (%) do aço API 5L X80 .....	39
Tabela 3 -	Nomenclatura adotada para os revestimentos Ni –Grafeno .....	40
Tabela 4 -	Composição do banho eletrolítico .....	41
Tabela 5 -	Parâmetros usado no processo de eletrodeposição .....	42
Tabela 6 -	Composição química dos elementos presentes nos nanocompósitos Ni-Grafeno .....	52
Tabela 7-	Parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização dos revestimentos de Ni-Grafeno, Ni e do aço API 5LX80 .....	56
Tabela 8 -	Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas EIE para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metal base.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
DRX	Difração de raio-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CP	Polarização Potenciodinâmica
CMM	Compósito de matriz metálica
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$j_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$i_{corr}$	Corrente de corrosão
ZCPE1	Capacitância dos poros
ZCPE2	Capacitância da região compacta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	15
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
3.1	OBJETIVO GERAL.....	17
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
4.1	AÇO MICROLIGADO API L X80 .....	18
4.2	CORROSÃO .....	19
4.3	REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA.....	21
<b>4.3.1</b>	Desempenho anticorrosivo de revestimentos funcionais CMM .....	22
4.4	GRAFENO- DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS .....	23
<b>4.4.1.</b>	<b>Características Físicas</b> .....	25
<b>4.4.2</b>	<b>Características Elétrica</b> .....	25
<b>4.4.3</b>	<b>Característica Ópticas</b> .....	26
<b>4.4.4</b>	<b>Característica Anticorrosivas</b> .....	26
4.5	ELETRODEPOSIÇÃO .....	27
<b>4.5.1</b>	<b>Mecanismo</b> .....	28
4.5.1.2	Modelo de Guglielmi .....	30
4.5.1.3	Modelo de Celis et al., .....	31
<b>4.5.2</b>	<b>Parâmetros que afetam a Eletrodeposição</b> .....	32
4.5.2.1	Densidade de Corrente .....	33
4.5.2.2	Efeito da concentração, tipo, forma e tamanho das partículas .....	33
4.5.2.3	Efeito da Agitação .....	35
4.5.2.4	Efeito do pH .....	35
4.5.2.5	Efeito da Temperatura .....	36
4.5.2.6	Efeito do Surfactante .....	36
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	39

5.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS .....	39
5.2	COMPOSIÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO .....	41
5.3	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO .....	42
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....	42
5.4.1	<b>Análise de MEV/EDS</b> .....	42
5.4.2	<b>Análise de DRX</b> .....	43
5.4.3	<b>Ensaio Eletroquímico</b> .....	44
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
6.1	DRX .....	46
6.2	MORFOLOGIA DOS ELETRODEPÓSITOS .....	48
6.3	POLARIZAÇÃO LINEAR .....	55
6.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	57
7	<b>CONCLUSÃO</b> .....	63
8	<b>PERPECTIVAS</b> .....	64
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65
	<b>ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO GRAFENO</b> .....	71

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema frequente que pode ocasionar elevados custos, acidentes e danos ambientais. Diversos setores industriais são atingidos e cada vez mais alternativas eficientes de proteção vêm sendo demandadas. Com o desenvolvimento dinâmico da ciência e da tecnologia, impulsiona-se a pesquisa pela busca de novos materiais mais funcionais. Os revestimentos nanocompósitos têm recebido muita atenção devido às possibilidades de fabricação de novos materiais com propriedades físicas e químicas distintas (JABBAR *et al.*, 2017).

Existem vários métodos para preparar revestimentos nanocompósitos, como deposição a vapor químico; deposição a vapor físico (SONG *et al.*, 2018); revestimento a laser (GAO *et al.*, 2019) ; injeção por fusão a laser (WANG *et al.*, 2017); métodos de brasagem e eletrodeposição; entre todos, a técnica de eletrodeposição merece maior atenção, pois vem se mostrando um método econômico, envolvendo configuração simples e menor produção de resíduos.

A eletrodeposição é uma tecnologia de produção de material que utiliza um potencial aplicado ou corrente fluindo através de uma solução eletrolítica contendo íons metálicos. É uma das técnicas mais importantes para a produção de revestimento com excelentes propriedades mecânicas e químicas. (LIU; FENGHUA; JIZHAO, 2015).

O grafeno é composto por uma única camada compacta de átomos de carbono, formando um plano tridimensional em favo de mel. No grafeno de camada única, os átomos de carbono ligam-se aos átomos de carbono circundantes com a hibridização  $sp^2$ , formando um anel de benzeno, no qual cada átomo doa um elétron desemparelhado.

O grafeno tem todas as propriedades que são necessárias para revestimentos anticorrosivos, incluindo ser leve, impermeável, resistente ao desgaste, inerte na natureza e mecanicamente forte. O grafeno é considerado inerte sob condições em que outros substratos passariam por rápidas reações químicas (KYHL *et al.*, 2014). Estudos indicam que os nanocompósitos com grafeno podem ser obtidos por eletrodeposição com maior resistência à corrosão e também aumentaram as propriedades tribológicas do substrato, como:

Algul *et al.*, (2015) relataram que a adição de grafeno em revestimentos resulta em microdureza, resistência ao desgaste e propriedades tribológicas aprimoradas, devido à resistência mecânica e ao efeito lubrificante do grafeno.

Jiang *et al.*, (2014) estudaram a co-deposição de revestimentos compostos de Ni-grafeno em aço carbono por processo de eletrodeposição. Eles relataram que os

revestimentos compósitos Ni-grafeno aumentaram a microdureza e melhoraram a resistência à corrosão do aço, mais do que os revestimentos de níquel puro.

Chen *et al.*, (2011) demonstraram que o grafeno pode proteger o cobre da oxidação e relataram o bom desempenho dos revestimentos de grafeno como uma camada de passivação.

Dada a grande viabilidade da utilização do grafeno como reforço em nanocompósitos, visando o aumento da resistência à corrosão, o estudo de revestimentos de metais Ni, (CHRONOPOULOU *et al.*, 2018) Co, (LIU; FENGHUA; JIZHAO, 2015) Cu, (HUANG *et al.*, 2016) e Sn (PENG; DENG, 2015), entre outros, associados ao grafeno mostra-se como uma alternativa relevante para a proteção de substratos suscetíveis ao intenso processo de corrosão, como é o caso do aço carbono.

Na eletrodeposição, são utilizados banhos com nanopartículas, como é o caso do grafeno. Geralmente é necessário adicionar surfactantes ao banho para evitar a aglomeração das nanopartículas e, conseqüentemente, evitar a redução das propriedades dos revestimentos obtidos (GOMES *et al.*, 2011).

No presente estudo foram utilizadas partículas nanométricas de grafeno para obtenção de revestimentos nanocompósito Ni/grafeno por eletrodeposição aplicada em aço API X80, com diferentes concentrações de dodecil sulfato de sódio como surfactante. A estrutura, morfologia e resistência à corrosão dos nanocompósitos foram avaliadas para comparar com o revestimento de níquel puro e o substrato.

## 2 JUSTIFICATIVA

A deterioração de materiais, particularmente o aço API 5L X80, sob a ação da corrosão eletroquímica, que prejudica a sua durabilidade e seu desempenho, é um dos problemas da indústria petrolífera. A redução dos processos de corrosão e a prevenção de problemas futuros exigem um conhecimento detalhado desses processos e das estratégias para evitá-los.

Neste contexto, os revestimentos funcionais são apontados como uma alternativa promissora pois podem apresentar uma ou mais funcionalidades adicionais, como proteção contra corrosão, resistência mecânica aprimorada, resistência à abrasão e/ou condutividade / isolamento térmico ou elétrico, além de suas propriedades decorativas ou de proteção. Esses revestimentos são geralmente usados para modificar a superfície de um substrato, produzindo materiais com propriedades otimizadas ou até mesmo novas, comparadas àquelas apresentadas pelo próprio substrato (MOHAMMADI; APOORVA; RAVISHANKAR, 2015).

Os revestimentos nanocompósitos de matriz metálica são exemplos de revestimento funcionais, e são constituídos de uma matriz metálica e uma segunda fase dispersa representando um reforço composto de um material polimérico, metálico ou cerâmico.

O método de produção mais utilizado para obtenção desses revestimentos é a codeposição eletroquímica, também conhecida como eletrodeposição. O processo de eletrodeposição é uma tecnologia de aplicação de revestimentos metálicos que utiliza uma célula eletrolítica, constituída por um anodo (que pode ser do metal a ser depositado ou um material inerte), um catodo (substrato a ser revestido), um eletrólito (constituído de sais iônicos do metal a ser depositado sobre o substrato) e uma fonte geradora de corrente. Com este aparato simples, é possível desenvolver revestimentos metálicos e nanocompósitos, este último por meio da inserção de nanopartículas ao banho, como óxidos, carbetos, nitretos, sulfetos, grafite, grafeno, entre outros. A fase de reforço pode ser incorporada à matriz metálica, formando materiais com propriedades físicas e/ou químicas superiores (JAYAKRISHNAN, 2012)

Os revestimentos nanocompósitos de matriz metálica reforçado com grafeno tem gerado muito interesse, pois este permite melhorar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, devido às suas propriedades únicas, como: monocamada de carbono, baixa densidade, impermeabilidade, resistência ao desgaste, inércia química e elevadas

propriedades mecânicas. O grafeno é considerado inerte sob condições em que outros substratos passariam por rápidas reações químicas; suas nanofolhas funcionam como barreiras impermeáveis, que contribuem para o aumento da resistência à corrosão (CHEN *et al.*, 2011).

Diante do que foi exposto, o estudo da produção de revestimentos nanocompósitos de Ni-grafeno em aço microligados, usando a técnica de eletrodeposição é de alta relevância e mostra-se como uma alternativa interessante para proteção anticorrosiva de materiais susceptíveis à corrosão, como o aço microligados

### 3 OBJETIVOS

Os objetivos gerais e específicos foram definidos de acordo com o propósito que se desejou alcançar durante o trabalho.

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

A presente pesquisa teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos nanocompósitos de matriz de níquel reforçado com grafeno, aplicados sobre aço microligado API 5L X80, visando obter propriedades anticorrosivas superiores.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter nanocompósitos de Ni-Grafeno por meio de processo de codeposição pelo método galvanostático;
- Estudar diferentes concentrações de surfactante no banho eletrolítico e seus efeitos nas propriedades dos revestimentos obtidos;
- Avaliar a morfologia e composição dos nanocompósitos, respectivamente, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Determinar a estrutura cristalina, orientação preferencial e tamanho de grãos dos revestimentos obtidos por meio das análises de Difração de Raios-X (DRX);
- Investigar a resistência à corrosão dos revestimentos quando expostos a solução de NaCl 3,5% (m/v) através das técnicas eletroquímicas: Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo descreve a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento deste trabalho, abordando aspectos relativos ao aço API 5L X80, à corrosão: definição e problemas na indústria petrolífera, revestimento nanocompósitos de matriz metálica como um método de proteção anticorrosiva, grafeno: definição, estrutura e características e eletrodeposição como a técnica para fabricação de revestimentos nanocompósitos.

### 4.1 AÇO MICROLIGADO API 5L X80

O uso dos aços microligados de alta resistência e baixa liga é comum no campo das aplicações estruturais, navais e petrolíferas e se deve basicamente a propriedades de tenacidade, aliado a uma boa resistência mecânica, boa soldabilidade e baixo custo comparação aos materiais tratados termicamente.

O aço microligados apresenta em sua composição química baixos teores de C (carbono) e adições dos elementos Nb (Nióbio), V (Vanádio) e Ti (Titânio) na ordem de 0,1% em massa. Sua microestrutura originalmente é constituída por uma microestrutura típica de ferrita-perlita. Além do efeito proporcionado pela adição de elementos de liga, grãos extremamente refinados e precipitados finamente dispersos são características desse material que também incrementam tenacidade e resistência mecânica (RAMÍREZ *et al.*, 2012).

Os aços para tubulações na indústria do petróleo são geralmente classificados, segundo a norma API (*American Petroleum Institute*) em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os aços utilizados especificamente na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API 5L (*Specification for Line Pipe Steel*). Para o aço API 5L X80, os dois últimos dígitos após a letra X especificam o limite de escoamento mínimo do material igual a 80 ksi (550 MPa) (FERNANDO, 2011)

Apesar do emprego de aço microligados em tubos de gasodutos, diversos são os fatores que comprometem seu desempenho; dentre eles, o trincamento induzido por hidrogênio e a corrosão.



**Tabela 1-** Características dos processos de corrosão

<b>Processo Corrosivo</b>	<b>Características</b>
<b>Corrosão Eletroquímica</b>	Presença de água no estado líquido
	Temperatura abaixo do ponto de orvalho
	Formação de pilhas ou células eletroquímicas
<b>Corrosão Química</b>	Ausência de água no estado líquido
	Temperatura acima do ponto de orvalho
	Interação direta entre o metal e o meio corrosivo

Fonte: A Autora, 2019

O processo corrosivo tem relação direta com o meio, logo fatores como salinidade, pH, temperatura, esforços mecânicos, radiação, condições climáticas, ações microbiológicas entre outros, podem influenciar diretamente no processo corrosivo.

Na indústria de petróleo (extração e operações de refino), os equipamentos em todas as etapas da produção do óleo e gás e, no seu transporte e estocagem, sofrem ataques constantes da corrosão. A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos. A corrosão que mais prejudica a indústria petrolífera é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção, entre outros. Esses constituintes são os sais, os gases dissolvidos e micro-organismos, aliados à temperatura e pressão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014)

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) estão presentes na produção de petróleo e, junto com a água, são os maiores responsáveis por problemas decorrentes da corrosão em tanques e dutos de petróleo, pois causam aumento na acidez e a corrosão (THOMAS, 2004) e (VIEIRA, 2008)

Considerando que o processo de corrosão ocorre na superfície do metal afetando o seu desempenho, devido a influência do ambiente de exposição, técnicas ou método de proteção anticorrosivo como os revestimentos constituem uma importante ferramenta de prevenção contra a corrosão. Os principais tipos de revestimentos anticorrosivos são: revestimentos orgânicos, revestimentos não-metálicos inorgânicos e revestimentos metálicos. Dentre esses, os revestimentos compósitos de matriz metálica surgem como uma opção promissora aos revestimentos tradicionais

### 4.3 REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Um material compósito é constituído de dois ou mais materiais com diferentes composições químicas e estruturas, que quando combinados, adquirem propriedades superior ao dos componentes individuais. As fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. As propriedades do material compósito dependem da combinação dos materiais constituintes, podem ser completamente diferentes das propriedades dos componentes individuais e, idealmente, combinam o melhor dos dois componentes (CALLISTER, 2016).

Normalmente, os materiais compósitos são formados por duas fases: a matriz, que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica, geralmente, é contínua e frequentemente presente em maior quantidade; e o material de reforço, que pode ser metálico, cerâmico, ou polimérico e tem as partículas em forma laminar ou fibrosa, sendo esta incorporada na matriz.

Compósitos com matriz de metal (CMM) são obtidos dispersando-se um material de reforço em uma matriz de metal ou liga. Os revestimentos CMMs combinam as propriedades vantajosas de cada material individual, o que não é possível só com o filme metálico. CMMs são amplamente utilizados em aplicações industriais na área da produção de automóveis, eletrônicos e na produção de energia, uma vez que combinam diferentes propriedades para cumprir os requisitos de aplicações específicas. Os revestimentos CMMs apontam boa resistência ao desgaste, maior dureza, condutividade, estabilidade térmica e resistência à corrosão (THURBER, MOHAMED e GOLDEN, 2016).

Revestimentos compósitos com matriz de metal (CMMs) geralmente consistem em um metal ou liga reforçada com:

- óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.);
- carbonetos ( $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , etc.);
- nitretos ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{BN}$ , etc.);
- sulfuretos ( $\text{MoS}$ ,  $\text{WS}_2$ , etc.);
- diamante;
- grafeno, PTFE e PS.

Uma grande quantidade de pesquisas foi dedicada ao exame de CMMs à base de cobre e de níquel, visando melhorar as propriedades dos metais isolados.

Zheng *et al.* (2008) demonstraram que as propriedades anticorrosivas e a dureza dos revestimentos compostos de Zn-Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram melhoradas significativamente em comparação à liga de Zn-Ni.

Benea e Jean-Pierre (2016) ao aumentarem a quantidade de nanopartículas de TiC no eletrólito, observaram que houve também o aumento da incorporação das nanopartículas na matriz de níquel. O compósito híbrido Ni/nano-TiC obtido apresentou camadas com rugosidade e dureza superior; portanto, os autores evidenciaram sua aplicação como superfícies super-hidrofóbicas para aplicação especial e também para atividades que necessitem de superfícies mais resistentes ao desgaste do que as camadas de Ni.

Huang *et al.* (2016) relataram que as propriedades elétricas e térmicas do compósito Cu/grafeno foram aumentadas em comparação com o filme de Cu.

#### 4.3.1 Desempenho anticorrosivo de revestimentos funcionais CMM

O acervo de trabalhos na literatura sobre revestimentos funcionais de CMM com propriedades anticorrosivas é relativamente menor do que aqueles trabalhos que lidam com propriedades mecânicas. Como o desempenho anticorrosivo desses sistemas de revestimento/substrato CMM depende diretamente dos parâmetros de deposição, os revestimentos também devem ser quimicamente, morfológicamente e estruturalmente caracterizados para estabelecer uma relação entre as respostas obtidas a partir dessas análises e a proteção anticorrosiva gerada pelo revestimento (REZENDE *et al.*, 2016).

Existem pesquisas que compararam o desempenho anticorrosivo de revestimentos metálicos e CMM para vários sistemas de partículas e/ou nanopartículas incorporadas em matriz metálica na presença de diferentes meios corrosivos. A maioria dos resultados afirma que a presença das partículas aumenta a resistência à corrosão do sistema de revestimento CMM/substrato, embora seja importante mencionar que os valores ótimos de conteúdo de partículas na matriz metálica para produzir um revestimento com bom desempenho anticorrosivo dependem diretamente da interação do sistema de metal / partícula e dos parâmetros de eletrodeposição. (REZENDE *et al.*, 2016)

Yasin *et al.* (2018) relatam que revestimentos eletrodepositados de nanocompósitos Ni/grafeno em forma de esfera apresentam excelente resistência à corrosão, deslocando a curva de Tafel para potenciais mais positivos.

Kanagalasara *et al.* (2011) avaliaram as propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos eletrodepositados de Zn e Zn-ZrO<sub>2</sub> por meio de curvas de polarização linear, utilizando solução NaCl (3,5%) como eletrólito. Os resultados foram analisados e demonstraram a superioridade do composto de Zn-ZrO<sub>2</sub> sobre o revestimento de Zn, sendo observados potenciais de corrosão mais nobres e menor valor de densidade de corrente anódica.

Ghazanlou *et al.* (2013) relataram que a incorporação de partículas SiO<sub>2</sub> na matriz de níquel-cobalto por meio de eletrodeposição resultou em revestimentos com alta microdureza, baixo coeficiente de atrito, menor perda de massa por desgaste e melhores propriedades de resistência à corrosão

Ramalingam *et al.* (2013) prepararam revestimentos de nanocompósitos Cu-CeO<sub>2</sub> pelo método de eletrodeposição e verificaram as propriedades de resistência à corrosão através das técnicas de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os pesquisadores relataram que os revestimentos nanocompósito de Cu-CeO<sub>2</sub> apresentaram maior resistência à corrosão quando comparados ao revestimento de cobre puro, em solução de NaCl a 3-5%.

Li *et al.* (2017) relataram que nanocompósitos de Ni-W/ SiC foram preparados pelo método de codeposição eletroquímica, e que a incorporação de nanopartículas de SiC alterou a composição química do Ni-W, aumentando a microdureza dos revestimentos compósitos e melhorando, significativamente, o comportamento anticorrosivo e a resistência ao desgaste dos revestimentos.

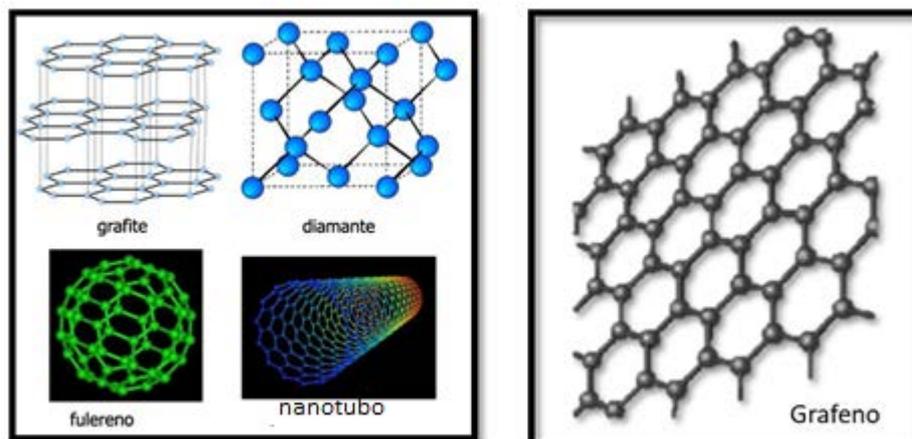
Ahmadiyeh *et al.* (2018) estudaram as propriedades anticorrosivas de revestimentos Ni-B/SiC por meio das técnicas de potencial de circuito aberto, polarização linear e espectroscopia impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que a presença da fase de SiC no revestimento pode resultar na diminuição das regiões ativas eletroquímicas promovendo assim, aumento na resistência à corrosão dos revestimentos compósitos. Os revestimentos nanocompósitos de matriz metálica reforçado com grafeno tem gerado muito interesse, pois este permite melhorar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, devido às suas propriedades únicas.

#### 4.4 GRAFENO – DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS

O carbono é um elemento químico bastante versátil. Ele está presente em diversos tipos de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta versatilidade deve-se as suas três diferentes hibridações sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> (ZHEN; ZHU 2017). A Figura 2 ilustra cinco

estruturas formadas por átomos de carbono em hibridização  $sp^2$  de diferentes dimensionalidades.

**Figura 2-** Estruturas alotrópicas do carbono



Fonte: [https://www.crq4.org.br/qv\\_variedades\\_alotropicas\\_carbono](https://www.crq4.org.br/qv_variedades_alotropicas_carbono)

Dentre estas estruturas, a que mais vem se destacando recentemente é o grafeno. Pesquisas sobre grafeno têm crescido exponencialmente desde 2004, quando o grafeno foi isolado, caracterizado e utilizado pela primeira vez por Geim e Novoselov, que receberam o prêmio Nobel de Física em 2010 (SEGUNDO *et al.*, 2016). Desde esta descoberta, o grafeno tem atraído enorme atenção da comunidade acadêmica devido à particularidade de suas propriedades mecânica e eletrônica.

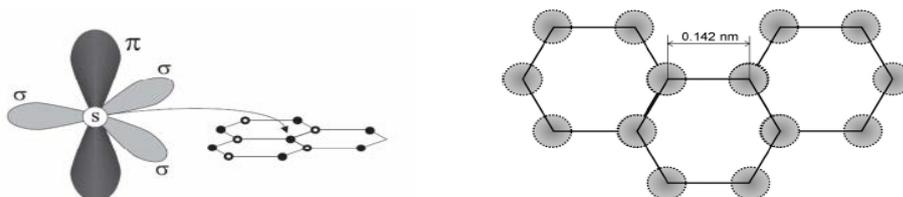
O termo grafeno foi adotado em 1962, a partir da junção grafite com o sufixo -eno, devido à dupla ligação existente. Antes de ser descoberto, o grafeno era considerado um material puramente teórico, que só servia para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono. (ZHEN; ZHU, 2017)

O grafeno, por definição é um alótropo do carbono, na forma de uma rede hexagonal bidimensional, feita inteiramente de átomos de carbono onde cada vértice tem hibridização  $sp^2$ . A hibridização  $sp^2$  entre um orbital  $s$  e um orbital  $p$  conduz a uma estrutura planar trigonal com a formação de ligações  $\sigma$  entre átomos de carbono separados por uma distância  $a = 1,42 \text{ \AA}$ . As ligações  $\sigma$  são responsáveis pela robustez da estrutura cristalina do grafeno (ERICK *et al.*, 2014).

Em outras palavras, o grafeno é composto de uma única camada compacta de átomos de carbono, formando um plano reticulado 2D em favo de mel. No grafeno de camada única, os átomos de carbono ligam-se aos átomos de carbono circundantes com a hibridização  $sp^2$  formando um anel de benzeno no qual cada átomo doa um elétron

desemparelhado. O comprimento da ligação carbono-carbono (parâmetro de rede) é de 0,142nm (1,42 Å) conforme Figura 03 e a distância entre planos (camadas) é de 0,335 nm. Existem três ligações  $\sigma$  em cada rede com conexões fortes formando uma estrutura hexagonal estável. A condutividade elétrica do grafeno é principalmente atribuída a partir da ligação  $\pi$  localizada verticalmente ao plano da rede (ZHEN; ZHU, 2017) .

**Figura 3-** Ligação carbono-carbono



Fonte: (ZHEN; ZHU, 2018)

#### 4.4.1 Característica Físicas

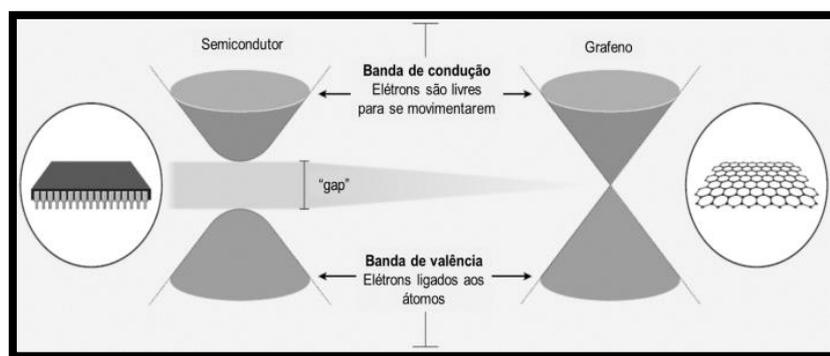
O grafeno é um material leve, que possui densidade planar de 0,77 mg/m<sup>2</sup>. Sua estrutura é um anel de carbono hexagonal com área de 0,052 nm<sup>2</sup>. A espessura do grafeno é de apenas 0,35 nm, que é 1/200.000 do diâmetro de um fio de cabelo humano, sendo considerado o material mais fino do mundo. Essa característica deve-se a sua constituição 2D com a espessura de um átomo.

#### 4.4.2 Características Elétrica

É o material mais condutivo do mundo, essa propriedade se dá aos devido átomos de carbono terem um hibridação sp<sup>2</sup> que resulta em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p.

A condutividade elétrica é de até 2.10<sup>4</sup> S/cm e a mobilidade eletrônica de 2.10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/V.s, o que é mais de 100 vezes superior à do silício.

Uma vez que a estrutura eletrônica de uma monocamada de grafeno sobrepõe dois pontos cônicos na zona de Brillouin, em um isolante ou semicondutor , um elétron ligado a um átomo pode se “libertar” somente se ele recebe energia suficiente para pular o “gap”, mas no grafeno a diferença é infinitesimal, os elétrons de uma camada de grafeno comportam-se como uma partícula sem massa, deslocando com uma velocidade de aproximadamente 10<sup>6</sup> m/s (SEGUNDO *et al.*, 2016). A Figura 4 mostra uma representação da banda de energia do grafeno.

**Figura 4 - Banda de energia do grafeno**

Fonte: (SEGUNDO *et al.*, 2016)

#### 4.4.3 Características Ópticas

Em relação às propriedades ópticas, o grafeno apresenta uma transparência quase total. Pode absorver uma fração de 2,3% da luz. Suas propriedades ópticas estão fortemente relacionadas às suas propriedades eletrônicas bem como à sua estrutura eletrônica de baixa energia, onde bandas cônicas encontram-se no ponto de Dirac (DATORA *et al.*, 2015)

#### 4.4.4 Características Anticorrosivas

O potencial total do grafeno como camada de proteção pode ser entendido com base em suas propriedades físicas e químicas únicas. Primeiro, as superfícies dos alótropos de carbono  $sp^2$  formam uma barreira de difusão natural, proporcionando assim uma separação física entre o metal e o reagente.

O grafeno tem uma excepcional estabilidade térmica e química, em um ambiente inerte, é estável a temperaturas extremamente altas (acima de 1500 °C) e também sob muitas condições onde outros substratos passariam por rápidas reações químicas. Combinadas, estas duas propriedades (impermeabilidade e estabilidade térmica/química) sozinhas tornaria o grafeno um excelente candidato para uma nova camada de proteção. Além disso, o grafeno tem vários benefícios exclusivos (KIRKLAND *et al.*, 2012).

Sete anos após a concessão do Prêmio Nobel de Física, o interesse mundial por esse “surpreendente material” ainda está aumentando, como pode ser constatado a partir do número de publicações por ano. A lista de aplicações potenciais inclui compósitos de alta qualidade (PAPAGEORGIU *et al.*, 2015), sistemas eletromecânicos (HUI MA, *et*

*al.*, 2017), eletrônicos (KI SEOK KIM *et.al*, 2016), supercapacitores (SHAIKH *et al.*, 2018), células solares (TAHMINEH MAHMOUDI *et.al.*, 2018) entre outros.

Os revestimentos MMCs podem ser produzidos por: laser, imersão a quente, revestimento de arco transferido por plasma, metalurgia do pó, deposição química e eletrodeposição, esta última é uma técnica proeminente para produzir novos materiais para aplicações em ciências e engenharia. A eletrodeposição também oferece baixo custo, capacidade de trabalhar em baixas temperaturas e facilidade de aplicação a geometrias complexas.

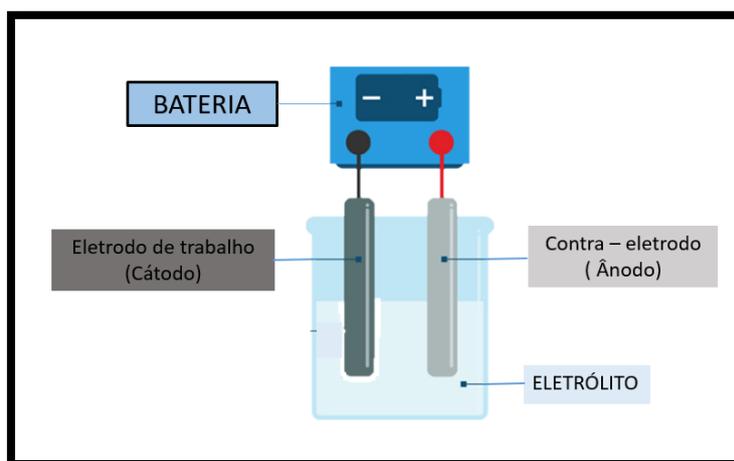
#### 4.5 ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um método convencional de modificação de superfície bem conhecido para melhorar as características da superfície, decorativa e funcional, de uma ampla variedade de materiais. A eletrodeposição está emergindo como uma técnica versátil e aceita para a preparação de nanocompósitos (JAYAKRISHNAN, 2012).

A deposição eletrolítica ou eletrodeposição é um método em que um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. A deposição pode ser feita em superfícies condutoras (metais e ligas metálicas; aço carbono e ligas metálicas) ou não condutoras (plásticos, couro, madeira).

A deposição eletrolítica ou eletrodeposição consiste essencialmente na imersão de um objeto a ser revestido em uma célula eletrolítica contendo um eletrólito e um contra eletrodo, seguido de uma conexão entre os dois eletrodos para uma fonte de energia externa, tornando o fluxo de corrente possível, conforme mostrado na Figura 5. O objeto a ser recoberto, conhecido como cátodo, é conectado ao terminal negativo da fonte alimentadora, de tal maneira que os íons metálicos são reduzidos a átomos metálicos que, eventualmente, formam o depósito na superfície. Quando mais de um elemento é depositado, este processo passa a ser chamado eletrodeposição ( FERREIRA, 2012).

A eletrodeposição é um dos métodos mais eficientes para formação de camadas metálicas devido ao fato de ser um processo simples e estável de muito uso industrial.

**Figura 5** - Esquema genérico para eletrodeposição em metais

Fonte: A Autora, 2019

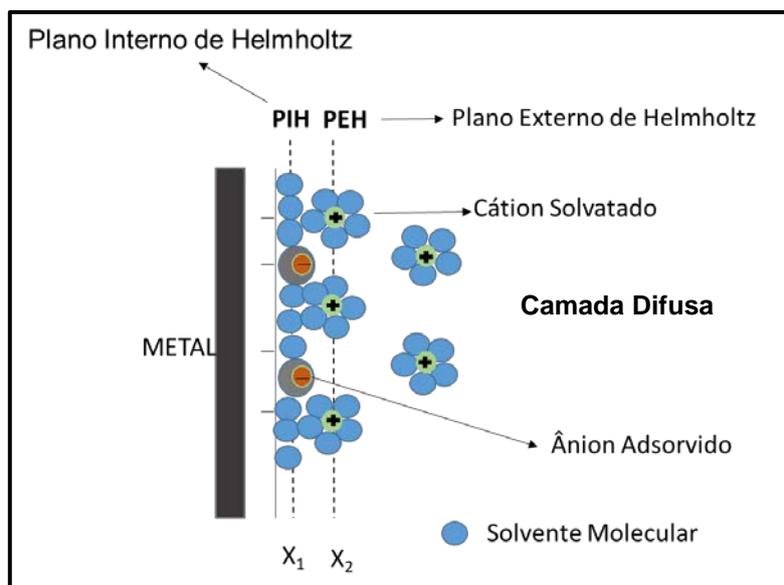
A eletrodeposição ocorre pela utilização de uma célula eletrolítica contendo um eletrólito, constituído de sais iônicos do metal a ser depositado, também conhecido como banho eletrolítico. Os banhos mais utilizados em eletrodeposição são os inorgânicos, como os de cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, bem como os de metais nobres (ouro, prata, ródio, platina, etc.) e ligas metálicas.

#### 4.5.1 Mecanismo

Após um certo tempo de deposição, quando o equilíbrio entre as reações de oxidação-redução é atingido, a taxa de redução (reação catódica) equivale à taxa de oxidação (reação anódica). A interface eletrodo/solução pode ser representada conforme Figura 6.

Nesse modelo podem ser observados os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram cercados por uma bainha de solvatação. Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução, que se assemelha a de um capacitor, é denominada de Dupla Camada.

**Figura 6 - Mecanismo de deposição**



Fonte: A Autora, 2019

A primeira linha, tracejada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz, PIH. A segunda linha tracejada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz, PEH. A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta (BARD; FAULKNER 2001)

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no interior da solução, é denominada de Camada Difusa. A maior concentração dos cátions nas proximidades da superfície do metal, deve-se à existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga e a da superfície do metal. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos no interior da solução. (KANANI, 2006)

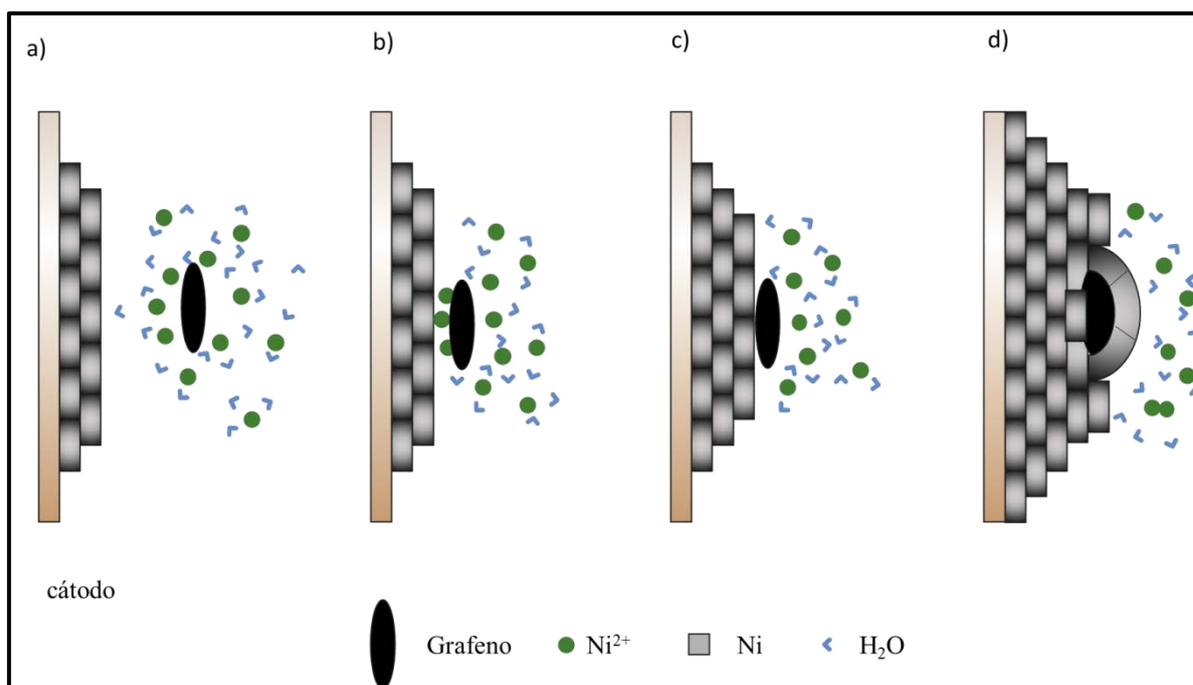
Durante a eletrodeposição, o eletrodo de trabalho é polarizado negativamente em relação ao eletrodo de referência, de forma que os íons metálicos de carga positiva presentes na solução eletrolítica são atraídos em direção ao substrato metálico e reduzidos à sua forma metálica na superfície do eletrodo. O resultado é a formação de um filme compacto, denso e fortemente aderido ao substrato, sendo que sua espessura pode ser monitorada pela quantidade de carga consumida .

#### 4.5.1.2 Modelo de Guglielmi

O modelo de Guglielmi o processo de eletrodeposição ocorre em duas etapas. Na primeira, as partículas cercadas por uma nuvem de íons adsorvidos e moléculas de eletrólitos aproximam-se da superfície do cátodo e são frouxamente adsorvidos em sua superfície (etapa de adsorção fraca). Durante esse processo, não há contato real entre as partículas e o cátodo, conforme pode ser observado nas figuras 7a,7b e 7c .

Na segunda etapa, as partículas inertes, que no caso seriam o grafeno, sob a ação do campo elétrico, perdem a nuvem eletrônica das espécies adsorvidas, devido à redução dos íons e são fortemente adsorvidos na superfície catódica (etapa de adsorção forte). Finalmente, as partículas fortemente adsorvidas são incorporadas no depósito em crescimento (LEKKA, 2018), conforme pode ser visualizado na Figura 7d, tomando como exemplo o revestimento Ni/Grafeno.

**Figura 7-** Representação das etapas do modelo de Guglielmi



Fonte: A Autora, 2019

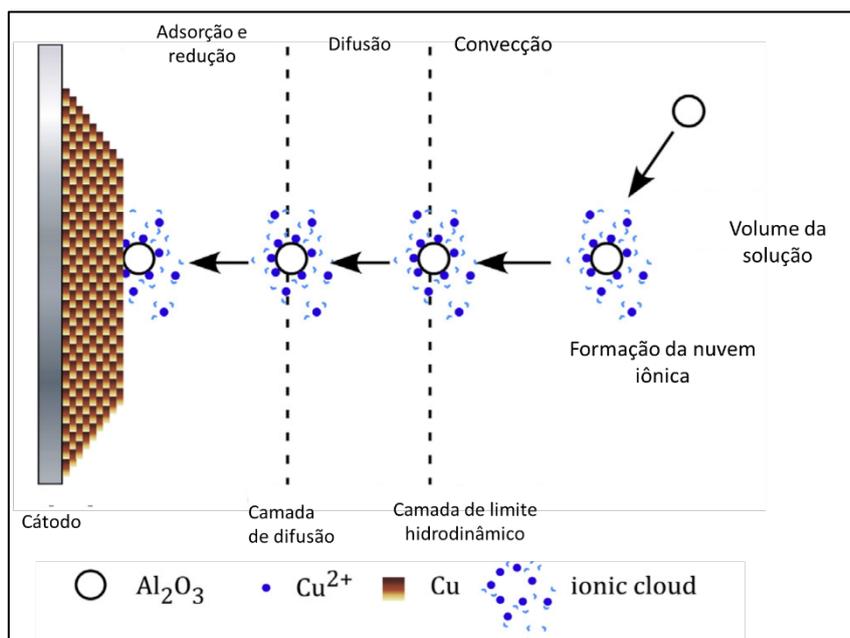
A principal desvantagem deste modelo é que parâmetros importantes como a composição do eletrólito, o pH, a temperatura, a hidrodinâmica, o tamanho e o tipo de partículas, bem como a ação dos aditivos aniônicos ou catiônicos são levados em consideração apenas empiricamente através das constantes  $k$ ,  $V_o$ ,  $i_o$ ,  $A$  e  $B$ . Mesmo que não seja o modelo mais completo, ele ainda é usado por muitos pesquisadores (LEKKA, 2018).

#### 4.5.1.3 Modelo de Celis et al.,

Em 1977, os pesquisadores Celis e Roos validaram experimentalmente o modelo de Guglielmi, através de um revestimento compósito de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em uma matriz de Cu (LOSEY *et al.*, 2017). Em suas pesquisas, afirmaram que a deposição é caracterizada por 3 etapas: transferência das partículas do eletrólito para a superfície do cátodo devido à agitação mecânica e adsorção de cátodos na superfície; adsorção de partículas no cátodo devido a forças eletrostáticas e redução de íons metálicos e a codeposição das partículas na matriz do metal.

Com base nessas etapas, em 1987, o grupo desenvolveu uma nova teoria baseada em vários estudos de mecanismos de codeposição de diferentes banhos e partículas, que teve como suposição básica, a existência de cinco passos para ocorrência das etapas listadas, os quais são descritos a seguir e ilustrados na Figura 8.

**Figura 8** - Representação das etapas do modelo de Celis



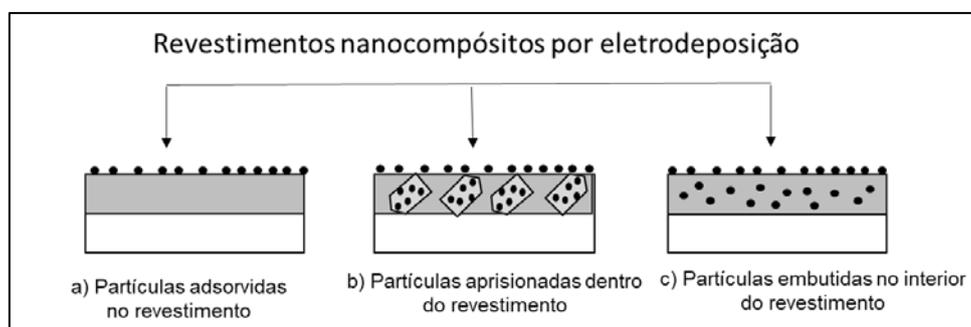
Fonte: LEKKA,2018

- 1- Formação das nuvens iônicas nas partículas;
- 2- Transferência de massa das partículas por convecção em direção ao cátodo (substrato);
- 3- Transferência de massa das partículas para a superfície do cátodo por difusão através de uma camada limite hidrodinâmica;
- 4- Adsorção dos íons livres e íons eletroativos adsorvidos sobre as partículas no cátodo e, finalmente;

5-Eletrorredução dos íons adsorvidos acompanhado da incorporação das partículas durante o crescimento da matriz metálica.

A forma como as partículas são incorporadas à matriz metálica depende principalmente dos parâmetros do processo de deposição eletrolítica. Alguns dos principais parâmetros incluem a densidade de corrente aplicada, a velocidade de agitação do banho e a composição do eletrólito. (MALATJI; POPOOLA, 2016) Um diagrama esquemático da incorporação ou aprisionamento de partículas em uma matriz metálica é mostrado na Figura 9.

**Figura 9** - Diagrama esquemático da incorporação de partículas em matriz metálica



Fonte: (MALATJI; POPOOLA 2015) Adaptação da Autora

A qualidade dos depósitos resultantes tem dependência com a forma com que as partículas inertes são depositadas. Revestimentos que contém partículas uniformemente distribuídas e verdadeiramente incorporadas (Figura 9(c)) exibem propriedades superiores às outras formas de incorporação (Figura 9 (a) e (b)).

#### 4.5.2 Parâmetros que afetam a Eletrodeposição

As propriedades dos compósitos eletrodepostos estão relacionadas à presença de duas fases distintas e suas interações, a nucleação e o mecanismo de crescimento. Durante a deposição, a presença de partículas na superfície catódica e sua incorporação na matriz metálica em crescimento, pode causar mudanças importantes no mecanismo de nucleação e crescimento do depósito no metal. As propriedades finais dependem assim não apenas da presença das partículas e suas propriedades intrínsecas, mas também das modificações microestruturais do metal matriz. A codeposição de partículas depende de muitos parâmetros de processo relacionados à natureza das partículas (concentração de partículas, tipo, forma, tamanho e carga superficial),

densidade de corrente, pH do banho, temperatura do banho e a adição de surfactante (GÜLER, 2016)

#### 4.5.2.1 Densidade de Corrente

A densidade de corrente é a razão entre a corrente elétrica fornecida pelo sistema e a área do eletrodo de trabalho, existindo uma para o catodo e outra para o anodo.

Um aumento na densidade de corrente resulta em uma deposição mais rápida da matriz de metal e menos partículas são incorporadas no revestimento. Para obter uma deposição uniforme, a densidade de corrente deve ser mínima, de modo que a taxa de incorporação de partículas no metal em crescimento exceda a adsorção no cátodo.

O reforço de nanopartículas em matriz de metal não só restringe o crescimento de grãos, mas também reduz a deformação plástica da matriz de metal pelo efeito combinado de refino de grãos e fortalecimento de dispersão, resultando em aumento significativo na dureza de revestimentos compósitos ( POPOOLA, *et al.*, 2016).

WANG *et al.*, (2019) relatam que a microestrutura, a resistência à corrosão, a microdureza e o coeficiente de textura na orientação (111) de revestimentos compósitos de óxido de grafeno-níquel (Ni-GO) eletrodepositados em banho de dióxido de carbono foram melhorados quando se aplicou a densidade de corrente de 2 a 6 A / dm<sup>2</sup>.

Uma variedade de técnicas galvanostáticas pode ser utilizada, incluindo:

a) Técnica de corrente contínua: baseia-se no conceito de que a incorporação de nanopartículas ocorre simultaneamente com a reação de redução de uma espécie iônica para formar a superfície do metal;

b) A corrente contínua pulsada: alternar duas ou mais correntes catódicas em vários tempos de deposição. Isso permite a incorporação de concentrações mais altas de nanopartículas, além de produzir uma gama mais ampla de composições e propriedades de depósito;

c) Corrente reversa pulsada: A técnica de corrente reversa de pulso garante refinar a microestrutura da superfície, aumentar a taxa de incorporação de nanopartículas no depósito de metal e o tamanho uniforme de captura seletiva de partículas (ODETOLA, *et al.*, 2016).

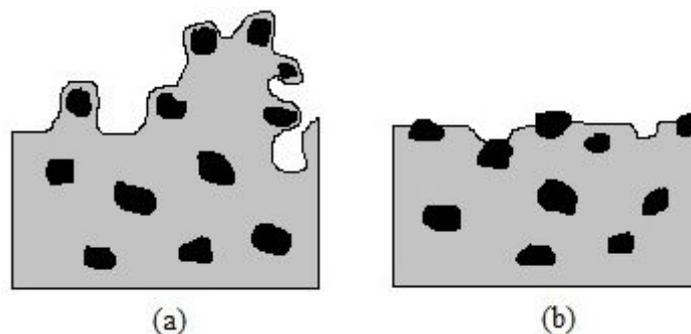
#### 4.5.2.2 Efeito da concentração, tipo, forma e tamanho das partículas

Se a quantidade de partícula for aumentada no banho eletrolítico, a mesma vai ser aumentada no depósito até certo ponto. O tipo de partícula atua como um parâmetro

importante na formação de depósitos. Dois tipos de partículas merecem destaque: as partículas condutoras e as não condutoras.

Partículas condutoras (dissulfeto de molibdênio, carbeto de cromo, diboreto de zircônio, grafeno) são atraídas pelo cátodo e atuam como locais de depósito que resultam em crescimento dendrítico. Apesar da vantagem da fácil atração de partículas condutoras ao cátodo, a deposição seletiva nos locais de condução leva a um aumento da rugosidade superficial. Por outro lado, as partículas não condutivas promovem a formação de superfícies de depósito mais lisas e com baixa porosidade (GÜLER, 2016). A Figura 10 mostra os tipos de revestimentos formados a partir de partículas condutoras (a) e não condutoras (b).

**Figura 10-** Representação de revestimentos compósitos reforçado por partículas: (a) condutoras e (b) não condutoras.



Fonte : (GÜLER, 2016)

A incorporação de nanopartículas leva à formação de compósitos com estrutura diferente do elemento puro. O efeito do tamanho das partículas em relação à quantidade de partículas codepositadas pode gerar resultados contraditórios, pois é difícil obter partículas com a mesma composição, forma, superfície e tamanhos.

As propriedades mecânicas podem ser alteradas pelo tipo de partículas incorporadas, You *et al.*, (2013) demonstraram que devido à incorporação de politetrafluoretileno (PTFE) a revestimento com Ni, houve o aumento da resistência ao desgaste e melhoramento do comportamento hidrofóbico, com ângulo de contato de  $121 \pm 1^\circ$ , em comparação ao revestimento de Ni puro.

Além disso, a resistência à corrosão também pode ser melhorada com a inserção de nanopartículas. Pereira *et al.*, (2017) relatam que a incorporação de nanopartículas de carbeto de silício em uma matriz níquel-cobalto, aumentou a resistência a corrosão dos revestimentos.

Nenhuma referência específica foi encontrada em relação à influência da forma das partículas na quantidade codepositada de partículas no revestimento. No entanto, a forma das partículas afeta a adsorção de íons na superfície da mesma, a estabilidade da suspensão e as interações com a matriz de metal em processo de formação e crescimento (LEKKA, 2018).

#### 4.5.2.3 Efeito da Agitação

A agitação do banho tem dois propósitos: manter as partículas suspensas no eletrólito e transportar as partículas para a superfície do cátodo. Diferentes sistemas, dependendo das dimensões do banho de revestimento, são usados para agitação do banho.

Agitação da solução reabastece os sais de metal ou íons no cátodo e reduz a espessura da camada de difusão; também reduz as bolhas de gás, que podem causar corrosão (LOW; WILLS; WALSH 2006)

A agitação muito alta ou baixa pode ter efeito adverso na taxa de incorporação das partículas. Baixas velocidades de agitação oferecem baixa energia para quebrar o aglomerado em partículas finas e, portanto, reduzir sua disponibilidade para incorporação. Altas velocidades de agitação estão associadas à alta velocidade de impacto das partículas no cátodo e dessa forma, não dando tempo de retenção suficiente para que as partículas sejam adsorvidas no cátodo .

O tamanho da partícula tem um efeito sobre a velocidade de agitação requerida, uma vez que é mais fácil manter partículas grosseiras em suspensão na solução, do que as partículas mais finas. As nanopartículas aglomeram-se facilmente quando são adicionadas ao banho de revestimento. Portanto, a fabricação de revestimentos de nanocompósitos requer velocidades de agitação mais altas (MALATJI; POPOOLA 2015). Resumidamente, o sistema de agitação pode melhorar o desempenho do revestimento, uma vez que proporciona uma mistura suficiente do sal de metal para a solução de revestimento. No entanto, isso é verdadeiro se os outros parâmetros da solução forem controlados adequadamente.

#### 4.5.2.4 Efeito do pH

O valor do pH depende da composição do banho e deve ser mantido estável para obter-se um bom resultado. O pH do banho influencia na evolução do hidrogênio e a formação desse gás na superfície impede a incorporação de partículas .

#### 4.5.2.5 Efeito da temperatura

Em geral, um aumento na temperatura do banho provoca um aumento no tamanho do cristal. O aumento na temperatura do banho aumenta a solubilidade e, assim, o número de partículas transportadas, o que, por sua vez, leva a uma maior condutividade da solução. Também diminui a viscosidade da solução, repondo a dupla camada elétrica, relativamente mais rapidamente. A alta temperatura do banho geralmente diminui menos a adsorção de hidrogênio nos depósitos e, portanto, reduz a agitação e a tendência a rachaduras (KUMAR; PADE; VERMA 2015).

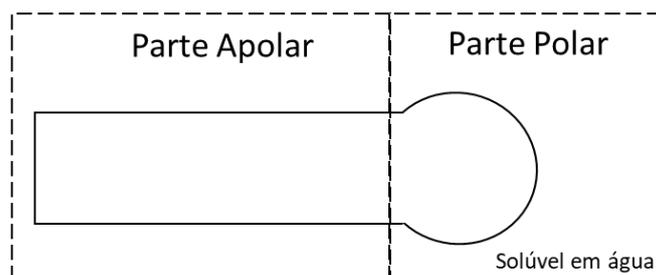
#### 4.5.2.6 Efeito do surfactante

Os surfactantes ou agentes tensoativos recebem este nome por seu comportamento característico em superfícies e interfaces. Estas são substâncias adsorvidas na superfície e atuam no sentido de diminuir a energia livre interfacial (SEGELA, 2003). Surfactantes podem ser definidos como moléculas anfifílicas, compostas por uma parte hidrofóbica (apolar) e uma parte hidrofílica (polar). A parte hidrofílica é chamada de cabeça polar do surfactante e a parte hidrofóbica é chamada de cauda. A presença de grupos hidrofílicos torna o surfactante solúvel em água, sendo esta a principal propriedade físico-química de soluções aquosas que contenham surfactantes (Demissie & Duraisamy, 2016).

Os surfactantes são classificados tomando como base a carga apresentada pela cabeça do grupo polar, podendo ser: aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros.

Para representar a molécula do surfactante, usa-se tradicionalmente a figura de uma barra (que representa a parte apolar da molécula – portanto solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e um círculo (que representa a sua parte polar, solúvel em água) (DALTIM, 2011), como representado na Figura 11.

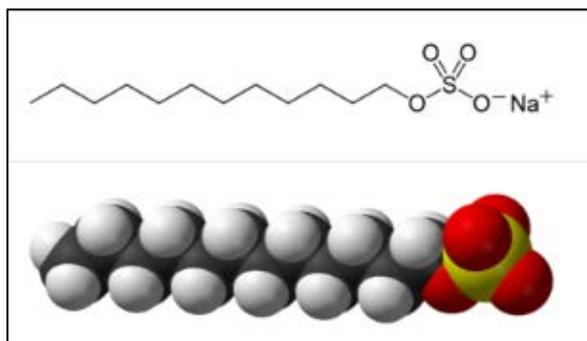
**Figura 11-** Representação esquemática de uma molécula tensoativo com suas partes apolar e polar.



Fonte: (DALTIM, 2011)

Na Figura 12 uma representação da molécula do dodecil sulfato de sódio ou lauril sulfato de sódio ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ), com um ramo de 12 átomos de carbono (cadeia carbônica – parte apolar) ligados a um grupo sulfato (parte polar) que fornece à molécula as propriedades anfifílicas características. Devido à região polar apresentar a carga negativa, esta molécula é classificada com um surfactante aniônico (DALTIM, 2011)

**Figura 12-** Representação da molécula do dodecil sulfato de sódio



Fonte [http://www.wikiwand.com/pt/Dodecil\\_sulfato\\_de\\_s%C3%B3dio](http://www.wikiwand.com/pt/Dodecil_sulfato_de_s%C3%B3dio)

A viabilidade da incorporação de um tipo específico de partículas em um revestimento com banho eletrolítico depende muitas vezes da presença de surfactante. Partículas finamente dispersas no banho de revestimento são mais facilmente transportadas para a superfície do cátodo e pode ser distribuída na matriz de metal. Em geral, os surfactantes catiônicos carregam positivamente as partículas e aumentam a taxa de incorporação. Os surfactantes aniônicos devem carregar negativamente as partículas, mas em muitos casos são indispensáveis para suprimir a formação de a evolução do hidrogênio (XU, *et al.*, 2009).

Walsh; Low e Bello (2015) relatam que revestimentos de Ni contendo nanopartículas de carbeto de silício foram produzidos usando mais de 20 tipos de surfactantes, incluindo tipos aniônicos, catiônicos e não-iônicos e mostraram que os surfactantes afetaram o grau de partículas nanométricas de carbeto de silício incorporadas no revestimento, de 5 a 54% em volume, e alteraram a microestrutura da superfície de um acabamento mate para um acabamento de superfície brilhante e de revestimentos compactos porosos a nodulares. Os revestimentos compostos de carboneto de silício nanométrico de níquel mostraram resistência melhorada ao desgaste abrasivo em comparação ao depósito de níquel puro por um fator de 2 a 20 vezes.

Shirani, Momenzadeh e Sanjabi (2013) estudaram a influência do dodecil sulfato de sódio (SDS) como tensoativo aniônico e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como tensoativo catiônico na morfologia, composição e comportamento de textura e corrosão de revestimentos Co-TiO<sub>2</sub> eletrodepositados. A microestrutura dos revestimentos depositados foi dependente do surfactante usado e os revestimentos depositados de SDS mostraram maior resistência à corrosão que os CTAB.

A desvantagem dos surfactantes pode ocorrer se houver surfactantes livres não absorvidos, porque eles podem levar ao desenvolvimento de tensões e fragilidade dos depósitos (Demissie & Duraisamy, 2016).

## 5 METODOLOGIA

Nesse capítulo estão descrito as etapas de preparação dos corpos de prova, assim como as técnicas utilizadas para obtenção, caracterização e avaliação das propriedades de resistência à corrosão do revestimento

### 5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova de aço API 5L X80 com dimensões de 20x20x3 mm, os quais foram utilizados como substrato para deposição dos revestimentos desenvolvidos. A composição química do aço API 5L X80 foi analisada pela empresa Simisa Simioni LTDA, e encontra-se apresentada na Tabela 2.

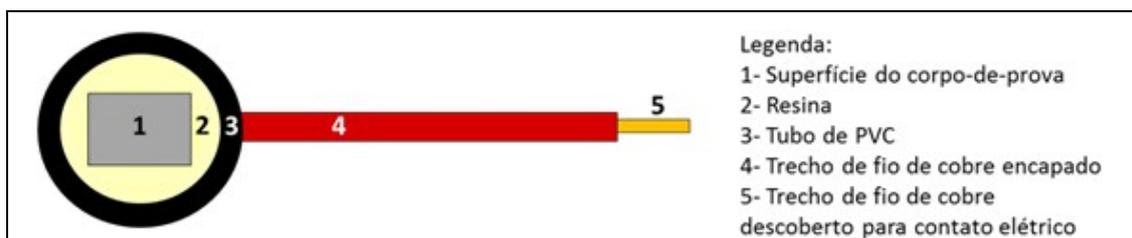
**Tabela 2-** Composição química percentual(%) do aço APLI 5L X80

<b>C</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>
0,080	0,001	1,820	0,037	0,300	0,009	0,021	0,024
<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>Fe</b>	
0,170	0,010	0,010	0,081	0,200	0,003	97,230	

Fonte: A Autora, 2019

Posteriormente, foi realizado um rasgo em uma das faces do corpo de prova, e soldado um fio de cobre, para poder estabelecer o contato elétrico durante a realização dos ensaios eletroquímicos. Logo após, os corpos de prova foram embutidos utilizando resina epóxi e um tubo de PVC circundando a resina para delimitação de uma área de trabalho de aproximadamente 150 mm<sup>2</sup>. Na Figura 13 é apresentada uma ilustração desse corpo de prova

**Figura 13** - Ilustração de um corpo-de-prova elaborado para os ensaios de eletrodeposição e eletroquímico



Fonte: A Autora, 2019

Após processo de embutimento, a superfície a ser eletrodepositada foi submetida à preparação metalográfica, realizando lixamento em uma politriz, utilizando a sequência de lixas de número #220, #320, #400, #600, #800, #1000 e #1200. Após o lixamento, as amostras foram mantidas em óleo mineral para prevenir a oxidação.

Sequencialmente, a superfície foi submetida a procedimento específico de lavagem para remoção de resquícios de óleo e demais sujidades presentes na superfície. O processo de limpeza seguiu 5 etapas, conforme descrito a seguir:

- 1- Imersão por 1 minuto em solução de NaOH (10%) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10%)
- 2- Imersão em água deionizada, por 20 segundos
- 3- Imersão em solução aquosa de HCL (1:1) por 50 segundos;
- 4- Imersão em água deionizada por 20 segundos
- 5- Banho de ultrassom por 2 minutos

Por fim, as amostras foram secas com jato de ar quente por 1 minuto e armazenadas em dessecador até o momento da deposição dos revestimentos.

A seguinte nomenclatura foi adotada para os revestimentos de Ni-Grafeno, obtidos em diferentes concentrações de surfactante conforme mostra a Tabela 3.

**Tabela 3** - Nomenclatura adotada para os revestimentos de Ni-Grafeno

Concentração de Surfactante	Nomenclatura
Sem surfactante	S0
0,2 g/L	S2
0,4 g/L	S4
0,6 g/L	S6
0,8 g/L	S8

Fonte: A Autora, 2019

## 5.2 COMPOSIÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO

O solvente utilizado na preparação das soluções eletrolíticas e na lavagem das vidrarias foi água deionizada purificada pelo tratamento do sistema Milli-Q (condutividade de  $0,001 \text{ mS/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

A composição do banho eletrolítico utilizado no presente trabalho para realização do processo de eletrodeposição é apresentada na Tabela 4. Optou-se por utilizar a mesma composição de banhos eletrolíticos disponíveis na literatura, uma vez que uma série de estudos já foi realizada por outros autores visando ajustar as concentrações de íons (JABBAR *et al.*, 2017, LIU *et al.*, 2015).

**Tabela 4** - Composição do banho eletrolítico

<b>Composição do banho</b>	
<b>Reagentes</b>	<b>Concentração ( g L<sup>-1</sup>)</b>
<b>NiSO<sub>4</sub> .6H<sub>2</sub>O (Sulfato de níquel hexa-hidratado)</b>	110
<b>NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O (Cloreto de níquel hexa-hidratado)</b>	20
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( Ácido bórico)</b>	40
<b>Surfactante ( Dodecil sulfato de sódio)</b>	0; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 e 0,8
<b>Grafeno ( ACS – Material Graphene Nanoplatelets)</b>	0,2

Fonte: A Autora, 2019

O sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) é um sal, todavia seu ânion não se reduz no cátodo e nem se oxida no ânodo durante o processo. O uso do cloreto de níquel (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), justamente com o sulfato de níquel, teve o intuito de melhorar a dissolução anódica, incrementando a condutividade do banho. O dodecil sulfato de sódio ou lauril é um surfactante aniônico, que foi colocado em 5 concentrações diferentes para estudo do seu efeito no banho eletrolítico e nas propriedades do revestimento.

O grafeno utilizado nesse trabalho apresentava um diâmetro de 2-7 $\mu\text{m}$ , espessura de 2-10 nm e com 99,9 % de pureza, conforme ficha técnica fornecida pelo fornecedor ACS -Material Advanced Chemicals Supplier (ANEXO A ).

### 5.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Para a realização dos experimentos de eletrodeposição, foi utilizado um Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N, para controle da densidade de corrente e registro dos dados através da interface NOVA 1.11.

Os parâmetros de eletrodeposição utilizados estão apresentados na Tabela 5, e tiveram como base os parâmetros de deposição de revestimentos Ni-Grafeno presentes na literatura (LIU *et al.*, 2015) (ALGUL *et al.*, 2015). A temperatura do banho foi mantida em  $45 \pm 5^\circ\text{C}$  (JABBAR *et al.*, 2017) e a agitação magnética (barra magnética) mantida em 400 rpm. O pH do banho foi mantido em 3-4 (KUMAR *et al.*, 2013). Ao final de 60 min de eletrodeposição, as amostras foram retiradas.

**Tabela 5-** Parâmetros usado no processo de eletrodeposição

<b>Parâmetros usados no processo de eletrodeposição</b>	
<b>pH</b>	3-4
<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	$45 \pm 5$
<b>Densidade de Corrente Catódica (<math>\text{A dm}^{-2}</math>)</b>	5
<b>Velocidade de rotação (rpm)</b>	400
<b>Tempo de Eletrodeposição (min)</b>	60

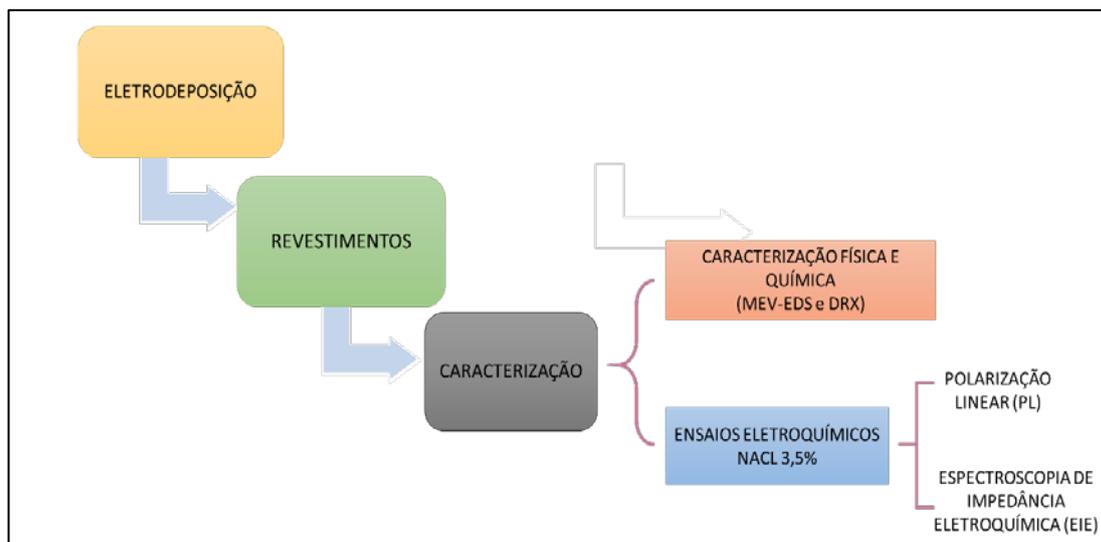
Fonte: A Autora, 2019

### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS). Polarização linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Complementarmente, os depósitos foram analisados por difração de raios-X.

Na Figura 14 é apresentado um fluxograma das etapas desenvolvidas durante a pesquisa. Os ensaios realizados serão detalhados nos tópicos a seguir:

**Figura 14** - Fluxograma das etapas deste trabalho



Fonte: A Autora, 2019

#### 5.4.1 Análise de MEV/EDS

A morfologia das superfícies obtidas foi observada por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo TESCAN MIRA 3, do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM-UFPE). As composições químicas foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao MEV. Foi possível realizar observações dos revestimentos com aumentos de até 10.000 vezes.

A medição da espessura foi estimada pela média de 3 medições ao longo de toda a secção transversal dos depósitos. Para as observações, as amostras foram lixadas manualmente na secção transversal utilizando lixa de 400, 600 e 1200 respectivamente.

#### 5.4.2 Análise de DRX

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina, a orientação preferencial e o tamanho de grão dos revestimentos obtidos. As medições foram realizadas no Difratorômetro SHIMADZU XRD-7000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406$ ) no intervalo angular de  $20^\circ$  a  $120^\circ$  para um ângulo de  $2\theta$ , velocidade de medição de  $1^\circ/\text{min}$ , tensão 40 kV e corrente 30 mA do Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (COMPOLAB) da UFPE. A fase cristalina dos revestimentos foi identificada por comparação com os padrões do Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS). A equação Scherer (Equação 2) foi utilizada na

determinação do tamanho do cristalito dos revestimentos. Essa equação, em difração de raios X e cristalografia, relaciona o tamanho de partículas submicrométricas, ou cristalitos, em um sólido com o alargamento de um pico num padrão de difração (CIEŚLAK *et. al.*, 2018)

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação de Scherer}) \quad (1)$$

Onde: L: É a dimensão média dos domínios ordenados (cristalitos), que pode ser menor ou igual ao tamanho do grão.

K: Constante de Scherer, que varia com a forma do cristalito;

$\lambda$ : É o comprimento de onda dos raios X;

$\beta$ : Largura do pico a meia altura (FWHM);

$\theta$ : É o ângulo de Bragg;

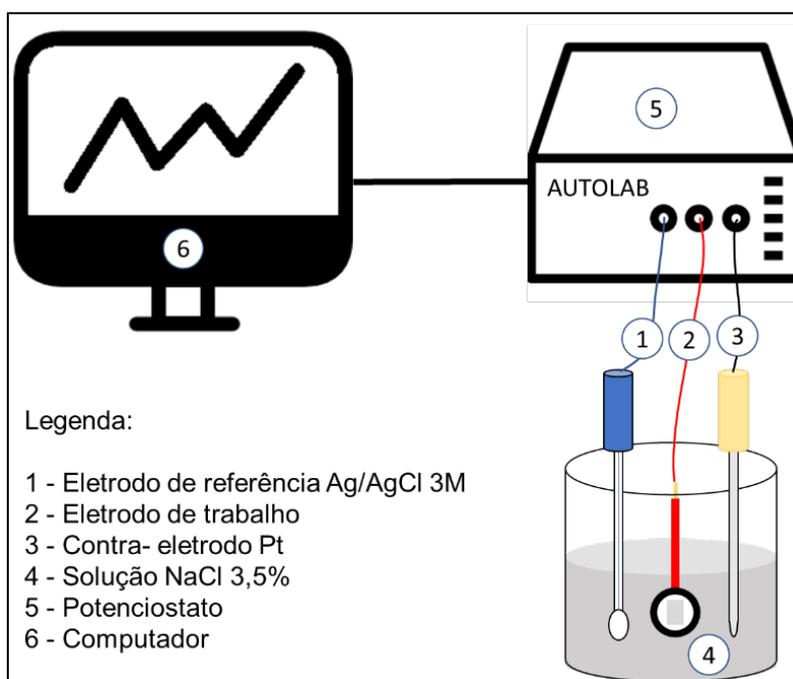
A orientação preferencial dos eletrodepósitos de Ni e Ni/Gr com diferentes concentrações de surfactantes foi estimada a partir dos dados do DRX de acordo com a metodologia desenvolvida por Berube e L'Esperance (KUMAR *et. al.*, 2013). O coeficiente de textura foi calculado a partir da Eq.02

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\sum(I_{(hkl)}/I_{o(hkl)})} \cdot 100\% \quad (2)$$

#### 5.4.3 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de vidro de 3 eletrodos com capacidade de 100 ml. Um eletrodo de Ag/AgCl KCl (3M) foi utilizado como eletrodo de referência; um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar (contraeletrodo) e as amostras com e sem revestimentos foram utilizadas como eletrodo de trabalho. O eletrólito utilizado em todos os ensaios foi uma solução de NaCl (3,5%). Os ensaios foram realizados em um potenciostato PGSTAT 302N utilizando a interface NOVA 1.11 para aquisição dos dados. A Figura 15 é uma representação da montagem experimental utilizada nos ensaios eletroquímicos.

**Figura 15-** Configuração experimental para o ensaio eletroquímico



Fonte : A autora, 2019

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em regime de potencial estável. Para esse fim, as análises foram conduzidas após estabilização do potencial de corrosão, com controle do potencial de circuito aberto durante 24 h de imersão dos corpos-de-prova (eletrodos de trabalho) em solução de NaCl 3,5%, à temperatura ambiente (24°C). Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de EIE e PL.

A análise de EIE foi realizada num intervalo de frequência de 10 mHz a 10<sup>5</sup> Hz e amplitude de 10 mV. As curvas de polarização foram obtidas numa janela de potencial de -400mV a + 800mV em relação ao potencial de corrosão e taxa de varredura de 1 mV/s. A densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) foram calculadas pela intersecção das curvas anódicas e catódicas de Tafel utilizando o método de extrapolação da reta de Tafel pela interface do programa NOVA 2.0 .

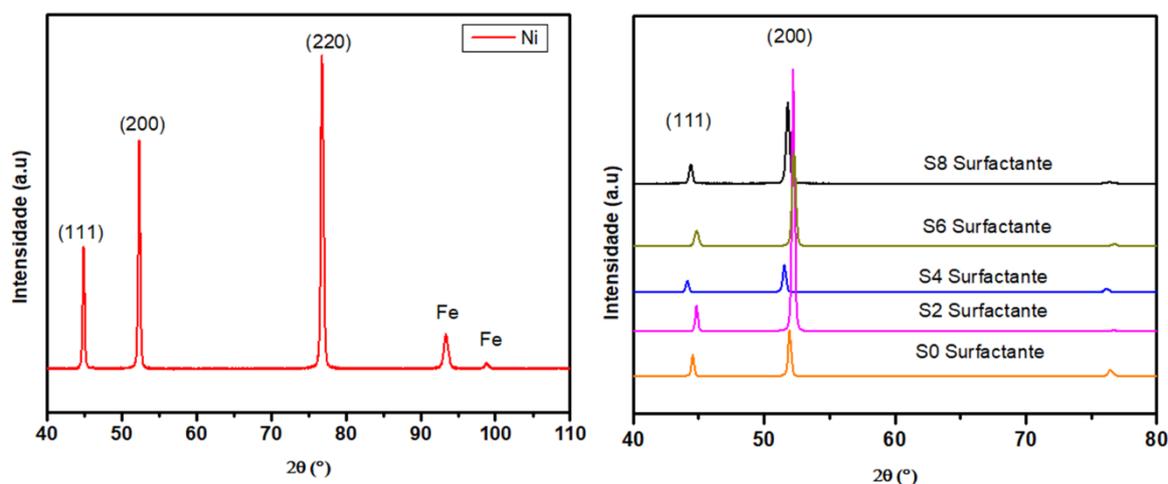
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos correspondentes à caracterização dos revestimentos nanocompositos de Ni-grafeno, produzidos conforme metodologia .

### 6.1 DRX

Os difratogramas de raios-X dos revestimentos de Ni e Ni-grafeno em diferentes concentrações de surfactante são mostrados na Figura 16. Os picos de difração em  $2\theta = 44^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $76^\circ$  são atribuídos aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) da estrutura cristalina do Ni, os picos de carbono pertencentes ao grafeno não puderam ser observados no DRX.

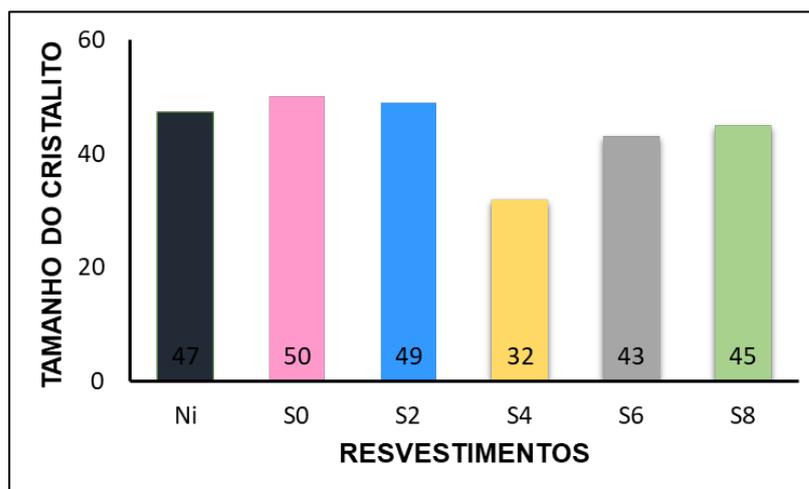
**Figura 1-** DRX dos revestimentos (a) Ni e (b) Ni- Grafeno



Fonte: A autora, 2019

O tamanho dos cristalitos foram calculados usando a Equação de Scherer (Equação 2) e os valores encontrados são mostrados na Figura 17.

**Figura 17-** Gráfico do tamanho dos cristалitos dos revestimentos



Fonte: A autora, 2019

Pode ser observado na Figura 17, um menor valor de tamanho de cristалito para o eletrodepósito S4 (32nm) e um maior valor para S0 (50nm), em comparação ao revestimento de Ni (47nm). Essa redução pode ser atribuída à presença do grafeno, que melhora os locais de nucleação e bloqueia o crescimento dos grãos de níquel reduzido no substrato, conforme foi observado por (Kumar *et al.*, 2013) e (YASIM *et al.*, 2017).

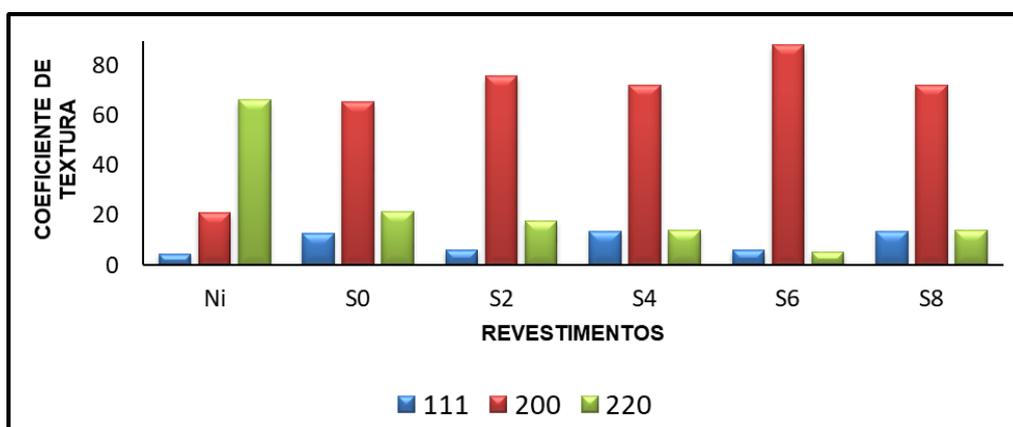
À Figura 17 também mostra que há uma tendência de decaimento no tamanho dos cristалitos com o aumento do teor de surfactante, até a concentração de 0,4g/L (S4). Em seguida, o tamanho dos cristалitos cresce com o incremento no teor de surfactante (S6 e S8). Esse comportamento está associado à influência do surfactante na cinética de redução de íons níquel na deposição de nanopartículas de grafeno.

Na ausência de surfactante (S0) e em concentrações inferiores a 0,2g/L (S2), não houve uma boa dispersão das partículas de grafeno no banho, consequentemente, essas partículas tiveram maior dificuldade de aproximarem-se do substrato e de depositarem-se na superfície. Havendo assim, uma limitação da quantidade de grafeno disponível para bloquear o crescimento do níquel reduzido no substrato. Para os revestimentos com concentrações superiores a 0,4 g/L, apesar do surfactante promover a dispersão eficiente do grafeno no banho, a mobilidade iônica é alterada, fazendo com que a redução do Ni<sup>2+</sup> sobre o substrato seja acelerada e limite a deposição de nanofolhas, e consequentemente, reduza o efeito de bloqueio de crescimento de Ni reduzido, promovido pelo grafeno

O coeficiente de textura foi calculado a partir da Equação 3, usando como carta padrão JCPDS 87-0712. A Figura 18 mostra o gráfico de barras do coeficiente de

textura dos revestimentos de Ni e Ni-Grafeno nas variadas concentrações de surfactantes estudadas, onde se observa que o revestimento de níquel puro apresentou uma orientação preferencial (2 2 0) com o valor Tc máximo de 66,32%. A incorporação do grafeno à matriz de Ni promoveu uma mudança na orientação preferencial, passando para (2 0 0), conforme também foi observado por (Kumar *et. al.*, 2013) e (Knorasani *et. al.*, 2016). Essa mudança na orientação pode ser atribuída ao crescimento do Ni que após ser reduzido cresce nas nanofolhas de grafeno durante o processo de eletrodeposição.

**Figura 18-** Gráfico do coeficiente de textura.

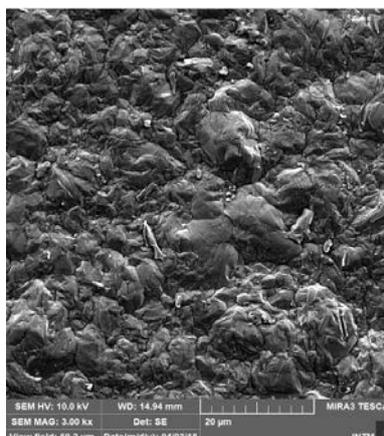


Fonte: A autora, 2019

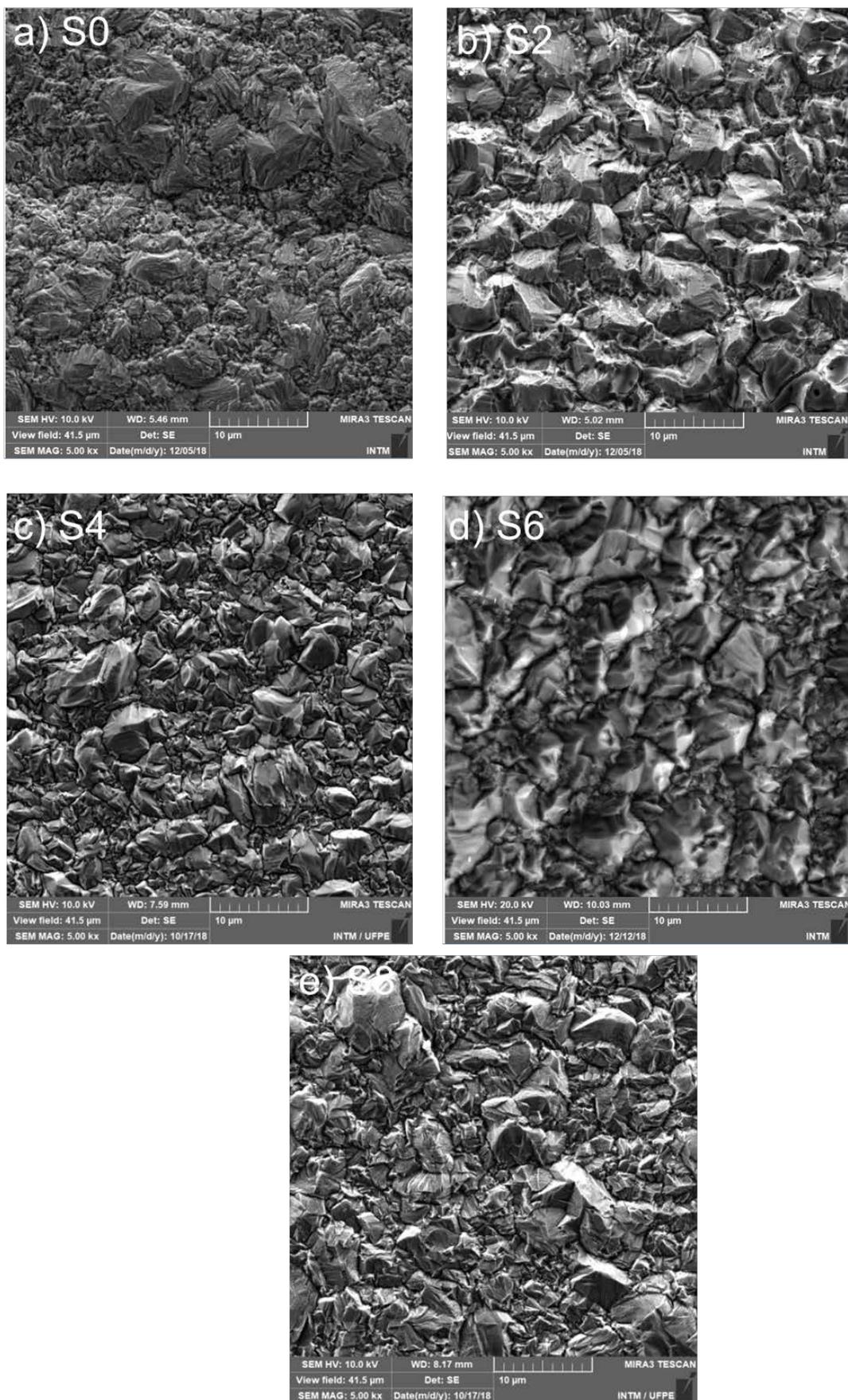
## 6.2 MORFOLOGIA DOS ELETRODEPÓSITOS

Na Figura 19 é apresentada a morfologia da superfície dos revestimentos contendo Ni puro e na Figura 20 os revestimentos Ni-Grafeno obtidos com diferentes teores de surfactante.

**Figura 19-** MEV do revestimento de Ni



**Figura 20-** MEV dos nanocompósito Ni-Grafeno com diferentes teores de surfactante: (a) S0; (b) S2; (c) S4; (d) S6 e e) S8



A matriz de Ni depositada apresentou grãos grosseiros de diferentes tamanhos com presença de heterogeneidades e ocorrência de porosidade com morfologia tipicamente denominada de “couve-flor” (CALBERTO, 2011). Os nanocompósitos Ni-Grafeno apresentaram uma morfologia dendrítica, sendo observados grãos mais refinados para as amostras S4 (Figura 20-c).

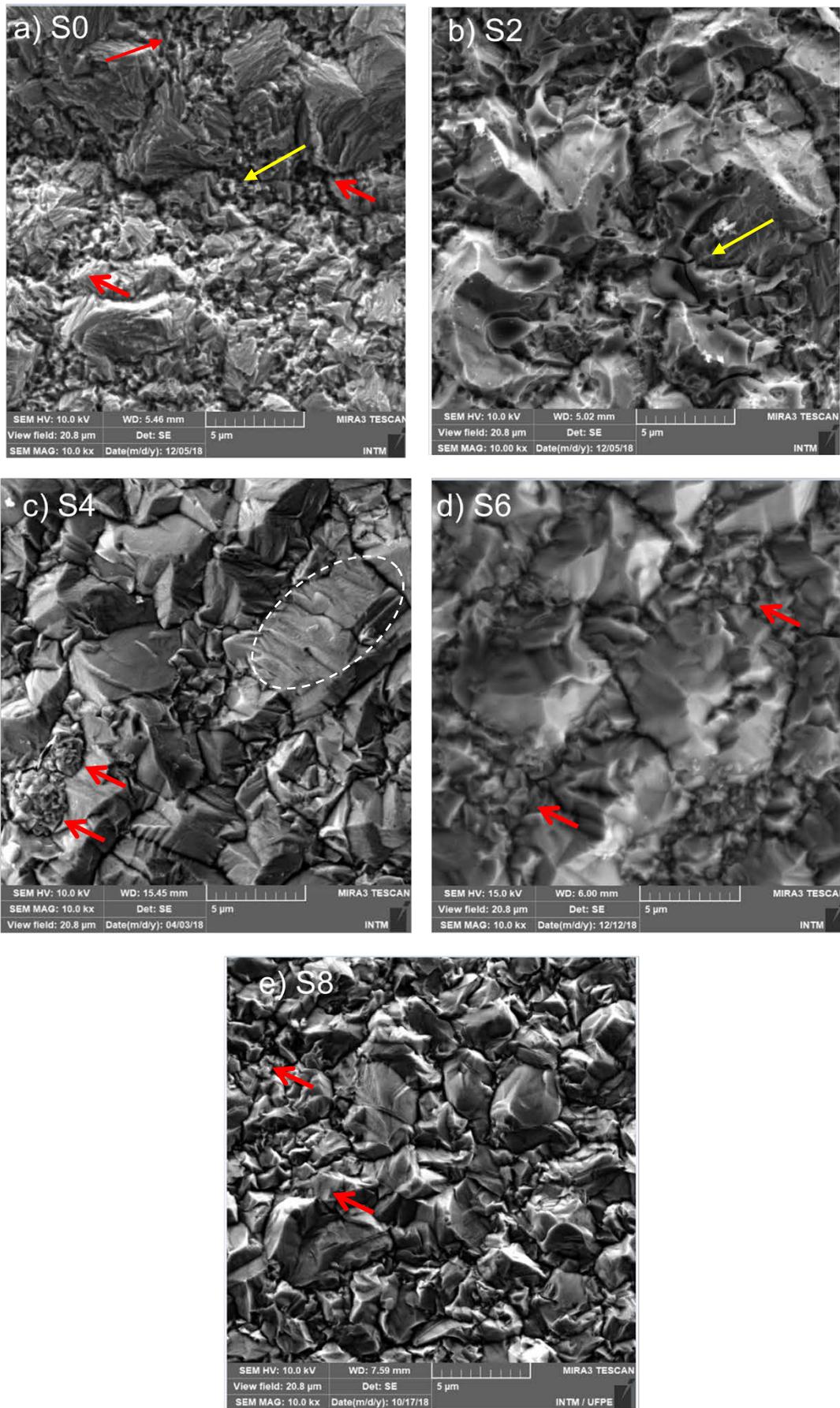
De acordo com Jiang *et al.* (2014), a diferença morfológica observada entre os revestimentos contendo Ni puro e os revestimentos compósitos Ni-Grafeno pode estar associada às propriedades elétricas do grafeno. A presença de partículas condutoras, como é o caso do grafeno, promove a formação de depósitos com estruturas dendríticas, nas quais podem se aglomerar e formar regiões de protuberância (GÜLER, 2016).

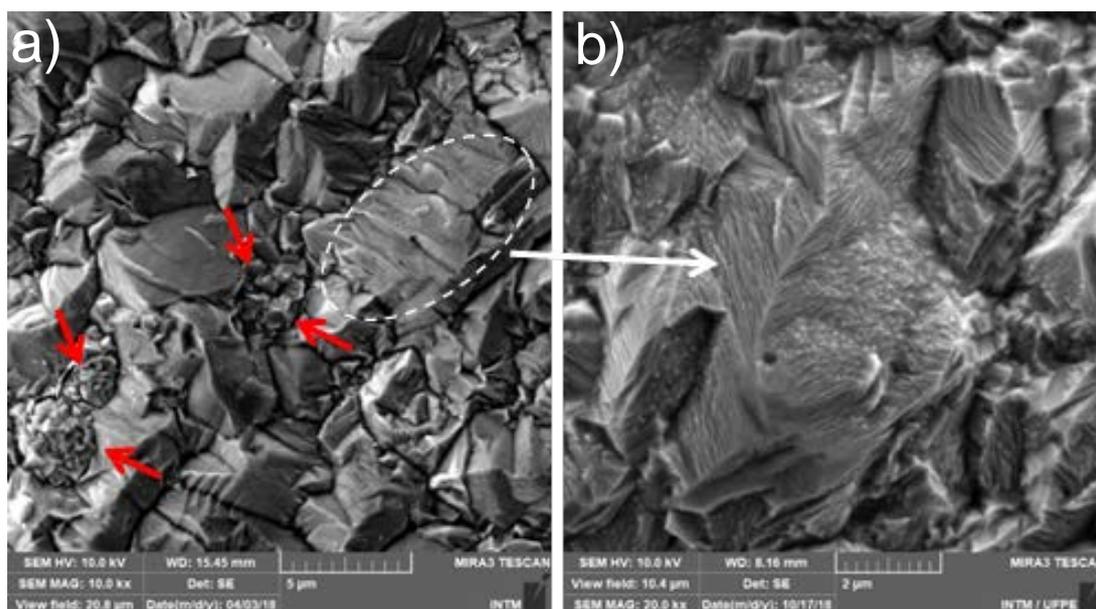
Como o grafeno é condutor, a superfície do cátodo será aumentada pela incorporação de grafeno à matriz de níquel. As partículas de grafeno quando aprisionadas podem transferir elétrons para a matriz, e desse modo mais espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  poderão ser reduzidas na superfície do substrato e/ou do grafeno (JIANG *et al.* 2014). Uma vez que o grafeno apresenta condutividade superior à do Ni metálico, espera-se que haja redução de íons  $\text{Ni}^{2+}$  de forma preferencial na superfície de grafeno, em comparação à matriz de Ni, o que justificaria a morfologia dendrítica, que corresponde à formação de algumas protuberâncias na superfície.

Para melhor visualização da morfologia dos compósitos Ni-Grafeno obtidos, são apresentadas na Figura 21, micrografias com maiores aumentos. Para todos os revestimentos a morfologia de “couve-flor” (destaque pelas setas vermelhas) que é associada aos depósitos de Ni metálico foi observada.

Os revestimentos S0 e S2 apresentaram defeitos dos tipos poros e fissuras (destaque pelas setas amarelas), conforme Figuras 21 (a) e (b), respectivamente. Para as concentrações de surfactante mais altas, observa-se que há uma tendência ao refinamento dos grãos, quando comparado aos revestimento sem surfactante (S0) e à condição S2.

A condição S4 mostrou grãos mais refinados e a presença de estruturas do tipo “couve-flor” e outras, tipicamente lamelares (tracejado branco), com direções bem definidas de crescimento, as quais podem ser vistas em detalhes na Figura 22.

**Figura 21-** Micrografia dos revestimentos de Ni-Grafeno

**Figura 22-** Micrografia do revestimento de S4

A presença de lamelas no revestimento Ni-Grafeno está associada às nanofolhas de grafeno que foram incorporadas à matriz de níquel, que por se tratarem de partículas condutivas, promovem a atração de outras partículas de grafeno, bem como a redução de íons níquel sobre estas nanofolhas, com orientação preferencial de crescimento dos grãos bem definida, conforme mostrado na Figura 22 (b), o que foi bem definido no revestimento S4. A Tabela 6 apresenta a composição percentual dos elementos identificados por meio da análise de EDS, nos eletrodepósitos.

**Tabela 6-** Composição dos elementos presentes nos nanocompósitos Ni-Grafeno.

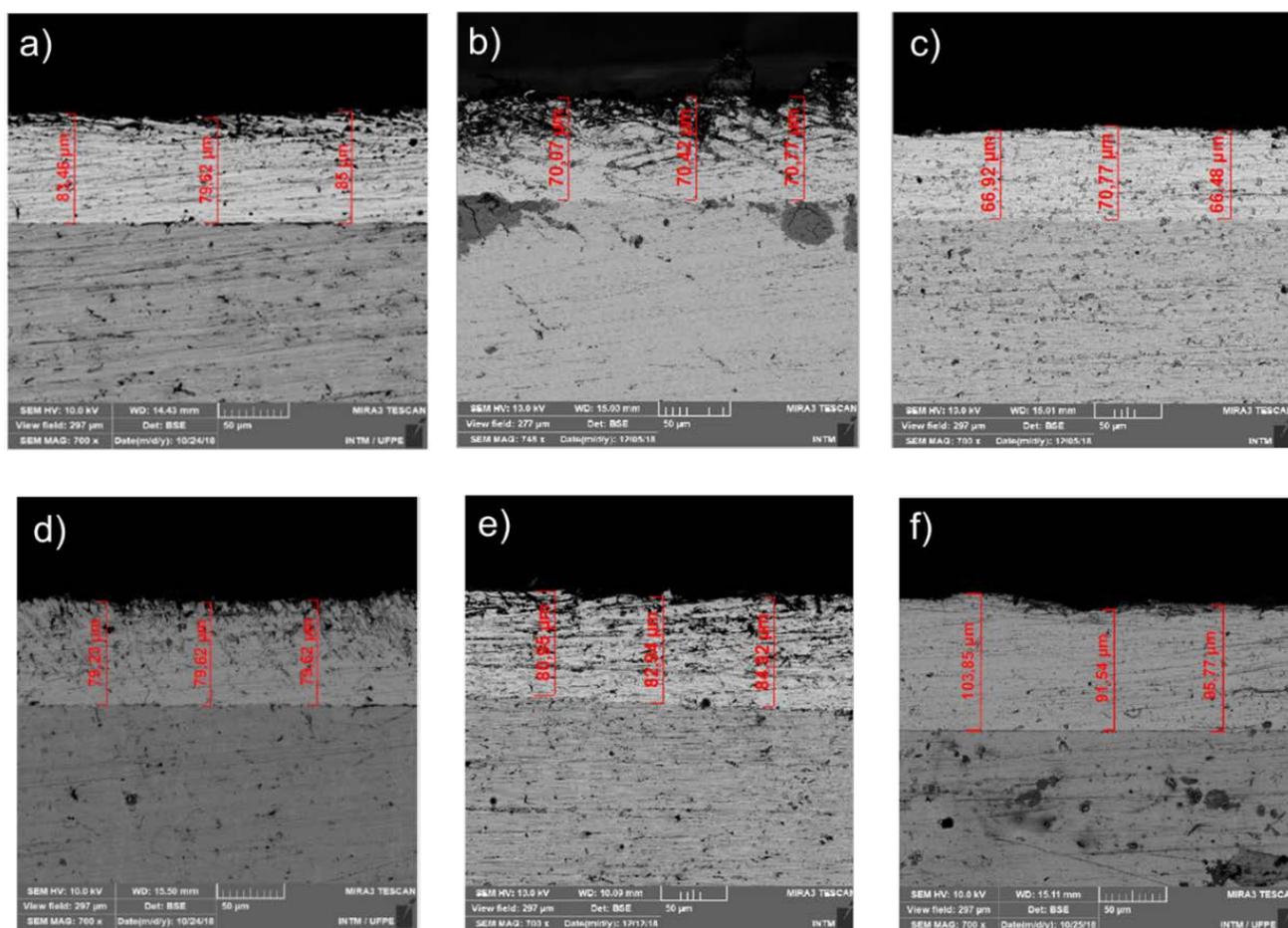
Revestimento	Elementos	Percentual em Massa (%)
Ni	Ni	100
Ni-Grafeno (Sem SDS)	C	3,56
	Ni	96,44
Ni-Grafeno (0,2g/L SDS)	C	3,97
	Ni	96,03
Ni-Grafeno (0,4 g/L SDS)	C	4,07
	Ni	95,93
Ni-Grafeno (0,6 g/L SDS)	C	4,30
	Ni	95,70
Ni-Grafeno (0,8 g/L SDS)	C	4,35
	Ni	95,65

Os resultados de EDS para os revestimentos eletrodepositados confirmam a presença de carbono na matriz de Ni, indicando que houve incorporação das partículas de grafeno no revestimento.

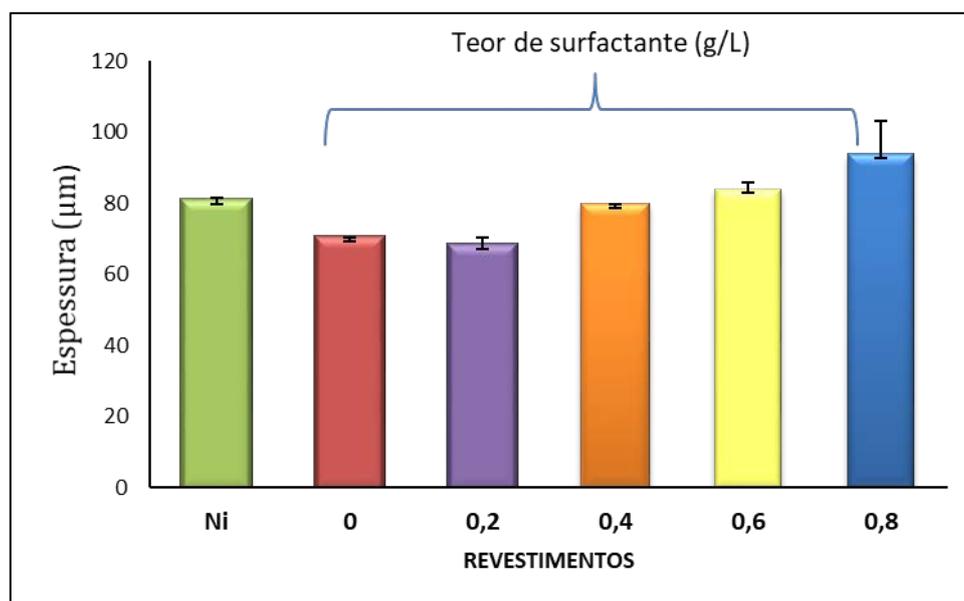
Nas Figuras 23 e 24 são apresentados, respectivamente, as imagens de MEV da seção transversal dos eletrodepósitos e o gráfico com a espessura obtida.

Pode ser observado que em todas as condições de eletrodepósitos investigadas houve o efetivo recobrimento da superfície do substrato do aço API5LX80, não sendo identificados em nenhum caso, processos de delaminação ou de deslocamento do revestimento.

**Figura 23-** MEV das seções transversais dos revestimentos: (a) Ni e Ni-Grafeno com diferentes terores de surfactante . a) Ni (b) S0; (c) S2; (d) S4; (e)S6 e (f)S8.



**Figura 24 -2** Espessuras dos Revestimentos.



Fonte: A autora, 2019

Analisando-se a Figura 24, pode ser observado que há uma tendência de crescimento da espessura dos revestimentos nanocompósitos com o aumento do teor de surfactante no banho.

Esse comportamento pode ser associado à cinética de deposição, a qual tem total dependência com as características físicas das partículas em solução e seu processo difusional.

Partículas pequenas, como é o caso do grafeno, quando estão dispersas em solução eletrolítica, estão constantemente sujeitas ao movimento browniano. O grafeno, que apresenta uma estrutura de nanofolhas lamelares, quando entra em contato com outras partículas, a depender das espécies circundantes, pode criar aglomerações ou se dispersar no meio (ODETOLA *et al.*, 2016).

No interior do banho, quando duas partículas se aproximam, é a energia existente entre elas que determinará se estas se separarão ou se aglomerarão. As partículas sofrerão aglomeração se a atração for maior que a repulsão entre elas. A adição do surfactante no meio modifica a carga superficial e diminui a aglomeração de partículas no banho, aumentando assim sua adsorção eletrostática na superfície do catodo, o que justificaria as maiores espessuras de revestimentos nanocompósitos observadas (ODETOLA *et al.*, 2016).

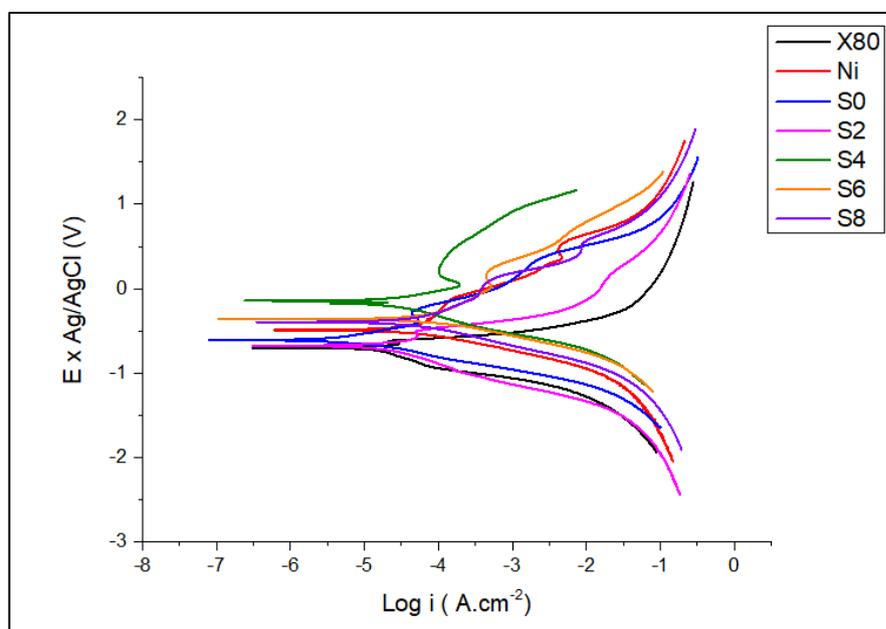
De forma simultânea, na superfície do substrato estará acontecendo a redução de  $\text{Ni}^{2+}$  a Ni e, à medida que a nuvem iônica se aproxima da superfície, traz consigo partículas de grafeno.

As lamelas de grafeno depositadas, devido à sua elevada condutividade elétrica, criam uma região propícia para que o níquel metálico possa ser depositado, favorecendo o crescimento da espessura do revestimento nessas regiões, além de depósitos de outras nanofolhas de grafeno, criando as estruturas dendríticas, que foram anteriormente mencionadas.

### 6.3 POLARIZAÇÃO LINEAR

Para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas de polarização linear obtidas são apresentadas na Figura 25.

**Figura 25** - Curvas de polarização os revestimentos de Ni e Ni-Grafeno e aço API 5LX80 em NaCl 3,5%.



Fonte: A autora, 2019

A curva de polarização para o aço API 5L X80 apresentou um comportamento tipicamente ativo, havendo o contínuo aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial, enquanto que para os revestimentos contendo Ni, houve uma tendência à passivação. Pode ser observado também que o revestimento S4 apresentou uma maior estabilidade da corrente de passivação, compreendendo uma faixa de passivação mais larga e, com o aumento da densidade de corrente anódica, houve a ocorrência do fenômeno de transpassivação.

Na Tabela 7 mostra os parâmetros eletroquímicos que foram obtidos das curvas de polarização considerando os declives de Tafel. Os revestimentos apresentaram valores de  $E_{corr}$  mais positivos que o metal base, comprovando a natureza protetiva dos eletrodepósitos.

Tabela 7- Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização dos revestimentos de Ni-Grafeno e Ni e do Aço API 5L X80.

Amostras	$E_{corr}$ (VAg/AgCl)	$j_{corr}$ (A cm <sup>-2</sup> )	$r_{corr}$ (mm/ano)	$R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Porosidade (%)
API 5L X80	-0,7032	6,12 E-05	0,710	1,448	100
Ni	-0,5609	4,31 E-05	0,500	1,049	70,38
S0	-0,6074	4,18 E-5	0,859	2,402	68,4
S2	-0,6185	8,37 E-5	0,973	2,401	136,87
<b>S4</b>	<b>-0,1537</b>	<b>1,81 E-05</b>	<b>0,209</b>	<b>2,090</b>	<b>29,53</b>
S6	-0,358	5,02 E-5	0,582	0,681	82
S8	-0,392	7,09 E-5	0,836	1,016	117,59

Fonte: A Autora, 2019

Conforme pode ser observado na Tabela 7, o revestimento na condição S4 apresentou o melhor desempenho anticorrosivo, sendo observados: valor de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) mais positivo; menores valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) e de taxa de corrosão ( $r_{corr}$ ) e maior resistência à polarização ( $R_p$ ).

Esse resultado evidencia que existe uma quantidade ótima de teor de surfactante que propicia obter revestimentos mais protetivos, visto que a depender da concentração de surfactante há uma mudança na quantidade de grafeno incorporado ao revestimento e consequentemente, uma influência nas propriedades anticorrosivas.

O comportamento de corrosão dos revestimentos compósitos de Ni-Grafeno depende principalmente do padrão de distribuição do grafeno na matriz de níquel metálica. Uma distribuição homogênea do grafeno na matriz de Ni durante o processo de eletrodeposição melhora as propriedades de resistência à corrosão, pois quando o revestimento de Ni ou o de Ni-Grafeno é imerso em uma solução de de NaCl, os íons cloretos presentes em solução, apresentam a tendência de serem adsorvidos nos locais e

defeitos dos revestimentos e, conseqüentemente, os revestimentos sofrem corrosão (YASIN *et al.*,2018).

A inserção de nanopartículas de grafeno no banho eletrolítico de níquel e seu aprisionamento na matriz metálica atuam preenchendo os vazios e cavidades, fornecendo ao revestimento a capacidade de resistir aos efeitos da corrosão (YASIN *et al.*, 2018).

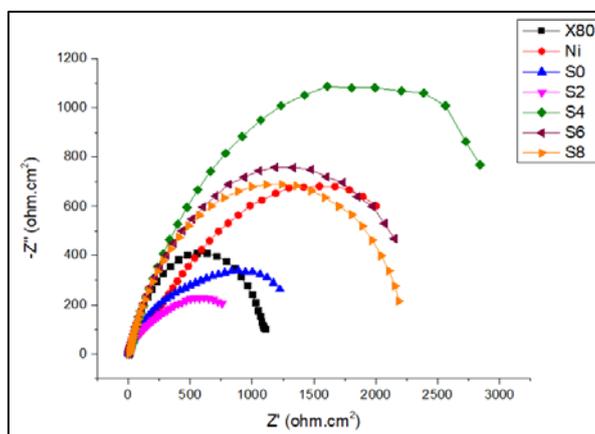
Desta forma, as partículas de grafeno, distribuídas uniformemente na matriz atuam melhorando a propriedade de barreira e, conseqüentemente, melhoram o comportamento de resistência à corrosão avaliado pelas curvas de polarização. Resultados semelhantes foram encontrados por Zeptycka; Gajewska-Midzialek; Babul (2016) e Kumar *et al.* (2015).

Para estimar a porosidade dos revestimentos utilizou-se a relação percentual entre a densidade de corrente de corrosão do revestimento e do metal base conforme descrito por Santos *et al.*, 2006. O revestimento de Ni apresentou uma porosidade elevada (70,38%) em comparação ao revestimento S4 (29,53%). Para os revestimentos S0 e S2 foram observados valores de porosidade bastante elevados (68%) e (137%), respectivamente. Os resultados de porosidade estimados estão de acordo com as análises de MEV anteriormente apresentadas, que indicaram a presença de defeitos nesses revestimentos.

#### 6.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A Figura 26 mostra o gráfico de Nyquist para o aço API 5LX80 e para os revestimento de Ni e de Ni-Grafeno em diferentes concentrações de surfactantes, em solução de 3,5 % de NaCl.

**Figura 26** - Diagrama de Nyquist do aço API 5LX80 e para os revestimentos

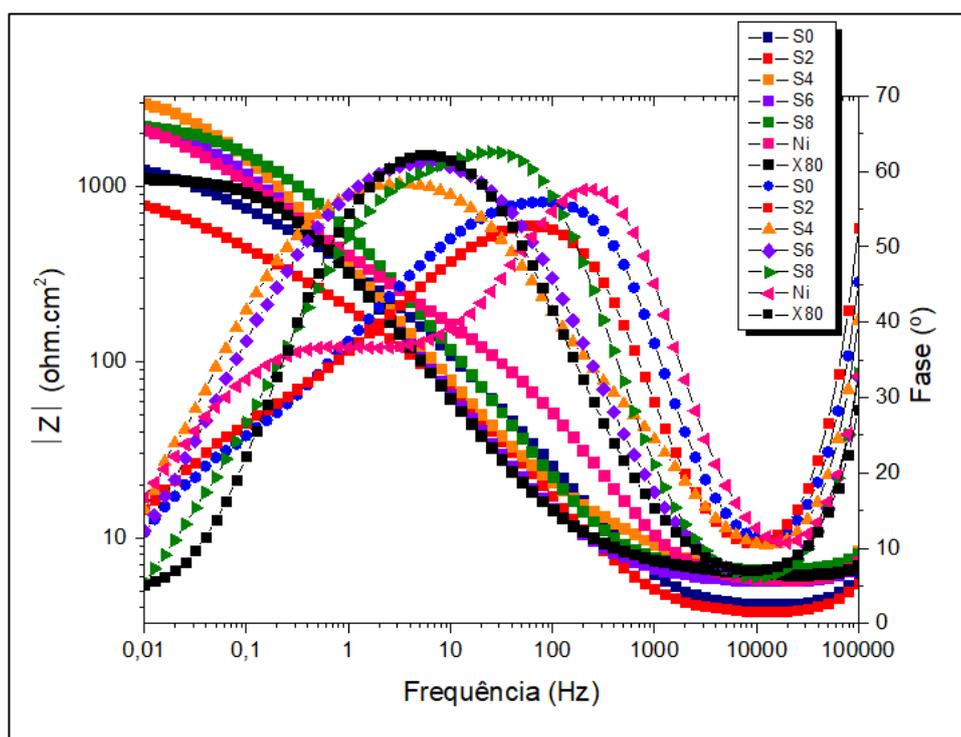


Fonte: A Autora, 2019

Pode ser observado na Figura 26, que houve o aumento do diâmetro do arco capacitivo para os revestimentos de Ni, S4, S6 e S8 em comparação ao metal de base. O revestimento S4 apresentou maior arco capacitivo, indicando que nessa condição houve maior efeito protetivo.

Já para os revestimentos S0 e S2 os arcos capacitivos foram menores do que os arcos observados para o metal de base, indicando que não ocorreu proteção efetiva por parte dos eletrodepósitos. Como foi mostrado nas análises de MEV (Figura 21 (a) e (b)), as condições S0 e S2, apresentaram porosidade e fissuras mais acentuados. Regiões de defeitos como essas, podem atuar com pontos preferenciais de ocorrência de corrosão, justificando assim, o menor desempenho protetivo desses revestimentos.

**Figura 27-** Gráfico de Bode dos revestimentos e do aço API 5L X80



Fonte: A autora, 2019

A análise do gráfico de Bode Módulo na região de baixa frequência mostra que o revestimento S4 apresentou maior valor de módulo de impedância, o que confirma o caráter mais protetivo quando comparado aos demais revestimentos. Os revestimentos S6 e S8 tiveram um comportamento parecido como o do revestimento de Ni, isso pode estar associado ao fato de que altos teores de surfactante aceleram a chegada de  $\text{Ni}^{2+}$  no substrato e gera protuberâncias localizadas de grafeno, não havendo assim, a formação de um revestimento com uma distribuição uniforme do grafeno.

De acordo com a literatura, valores de módulo de impedância mais altos, estão associados à propriedade de barreira dos revestimentos, e menores taxas de corrosão associadas (PEREIRA *et al.*, 2017).

A proteção por barreira dos revestimentos é mais efetiva quanto menor for o índice de porosidade. Os resultados de EIE reafirmam a menor porosidade do revestimento do S4, colaborando com as análises de MEV e polarização linear, que mostraram que a incorporação de grafeno, devido ao seu pequeno tamanho pode preencher as lacunas, microcavidades e fissuras na matriz de níquel. Esse efeito pode bloquear o crescimento de defeitos, e promover, conseqüentemente, o aumento da resistência à corrosão.

Na região de altas frequências ( $10^4$  a  $10^5$  Hz) são observados módulos de impedância praticamente constantes. Os valores de impedância na região de alta frequência são atribuídos à resistência do eletrólito, que se manteve próxima a  $5,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Nessa faixa de frequência os ângulos de fase observados foram baixos, evidenciando que os fenômenos ocorridos apresentam uma contribuição resistiva mais acentuada (BARD, 2011) e (BURASHNIKOVA; KAZARINOV; ZOROTOVA 2012)

A partir de frequências  $10^4$  Hz, no sentido de baixas frequências, inicia-se o crescimento do ângulo de fase tanto para as amostras revestidas quanto para o aço API 5LX80, indicando que componentes capacitivas passam a fazer parte do sistema. Esse acentuado crescimento do ângulo de fase, na região de frequências intermediárias, sugere a ocorrência de modificações na superfície dos eletrodos e processo de carregamento da dupla camada elétrica (BARSOUKOV, 2005).

A presença de partículas condutivas de grafeno na matriz de Ni promoveu modificação no processo de carregamento da dupla camada elétrica, o que pode ser evidenciado pela diferença das curvas de Bode Módulo e Bode Fase, na região de frequências intermediárias, quando comparado o revestimento S4 ao revestimento de Ni puro.

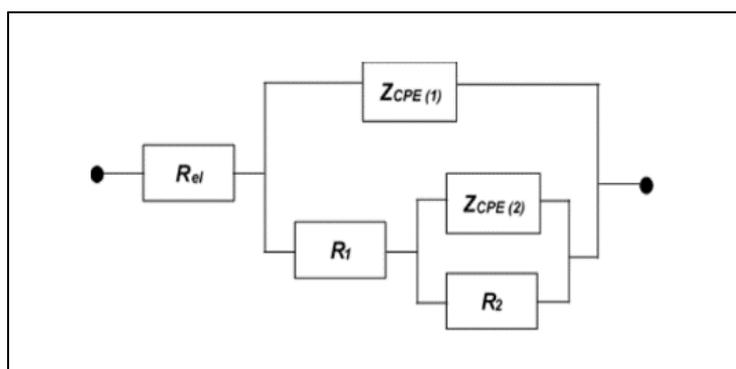
A análise o gráfico do Bode Fase para o revestimento de Ni mostra a presença de duas constantes de tempo, a primeira na região de média/alta frequência ( $10^2$  a  $10^4$  Hz) que estaria associada à interação do eletrólito com revestimento e ao processo de carregamento da dupla camada elétrica; e a segunda, na região de baixa/média frequência, associada a modificações na interface substrato/revestimento, relativa às reações do Ni com o eletrólito e modificações nos depósitos como formação de produtos de corrosão e permeação de poros.

Para o revestimento S4 também pode ser observada a presença de duas constantes de tempo, que aparentam estar associadas a fenômenos simultâneos, levando ao alargamento do gráfico de Bode Fase, numa ampla faixa de frequência ( $10^{-1}$  a  $10^4$ Hz). Esse comportamento pode ser atribuído ao processo de carregamento da dupla camada elétrica que pode ter sido alterado devido ao caráter condutivo do grafeno e a modificações na superfície, como corrosão de trechos do revestimento contendo menor concentração de grafeno incorporado. Os resultados de MEV mostraram uma boa distribuição de lamelas para o revestimento S4, no entanto, ainda foi observada a presença de estruturas com morfologia de “couve-flor” entre os interstícios dos depósitos lamelares (Figura 22 a), que estão associadas a zonas de depósitos aglomerados de Ni, que podem atuar como pontos de corrosão preferencial.

De acordo com Orazem e Tribollet (2008), ângulos de fase iguais a  $0^\circ$ , configuram a presença de resistores como elementos de circuito, enquanto que ângulos de  $90^\circ$  referem-se a componentes puramente capacitivos. No caso das amostras investigadas, são observados valores de ângulos intermediários, sugerindo que os processos são descritos pela associação de mais de um tipo de elementos de circuito.

Com a finalidade de ajuste e interpretação dos dados de EIE, um circuito equivalente que mais se ajustava à curva experimental, que está apresentado na Figura 28 e os dados obtidos da simulação são apresentados na Tabela 8.

**Figura 28-** Circuito equivalente para revestimento de Ni, Ni-Grafeno e aço API 5LX80 em solução de NaCl 3,5%



Este modelo considera que a superfície é constituída por depósitos heterogêneos, apresentando trechos mais compactos, que atuariam com uma barreira, e outros, mais porosos, que permitem a permeação do eletrólito. O circuito foi proposto com base nas análises de MEV que mostraram a presença de porosidade mais acentuada para o revestimentos S0, S2, S6, S8 e Ni e porosidade mais reduzida para o revestimento S4, principalmente nas regiões com estrutura “couve-flor, ressaltando a consistência do

modelo proposto. Para o aço API 5L X80 foi adotado o mesmo circuito, tendo em vista que na presença de NaCl (3,5%), esse material sofre corrosão, formando depósitos porosos.

O parâmetro  $R_{el}$  corresponde à resistência do eletrólito  $R_1$  e  $R_2$  que foram associadas, respectivamente, à resistência de transferência de carga através dos poros e à resistência à polarização. Os valores de  $R_1$  descrevem os fenômenos de permeação e transferência de carga pelos poros, e  $R_2$  descrevem os efeitos de barreira à passagem de corrente e de acesso do eletrólito ao metal base, promovidos pelo revestimento. O elemento  $Z_{CPE1}$  corresponde à capacitância dos poros, que está relacionada à resistência de transferência de carga ( $R_1$ ) e o elemento  $Z_{CPE2}$  é associado à capacitância da região compacta, que está vinculada à resistência à polarização. Elementos de fase constantes foram utilizados para representar as mudanças de um capacitor ideal, visando melhor ajuste do modelo aos dados experimentais, considerando imperfeições presentes na superfície. A impedância de um elemento de fase é definida como  $Z_{CPE} = [C(j\omega)^n]^{-1}$ , onde  $C$  é a capacitância,  $j$  é a corrente;  $\omega$  é a frequência e  $n$  varia entre -1 e 1. O valor de  $n$  é associado à distribuição não-uniforme da corrente como resultado da rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros (OLIVIER; POELMAN 2012).

**Tabela 8-** Parâmetros eletroquímicos ajustados das medidas EIE para os sistemas eletrólito/revestimento e eletrólito/metal base.

Amostras	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Z_{CPE1}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ )	$n_1$	$R_2$ ( $\Omega \text{cm}^2$ )	$Z_{CPE2}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ )	$n_2$
<b>API5L X80</b>	4,8	906,0	0,48	9,3	794,0	0,80
<b>Ni</b>	140,0	980,0	0,55	2.900	75,5	0,85
<b>S0</b>	-20,3	1.200	0,402	1.860	113	1,303
<b>S2</b>	-18,7	1.690	0,4	1.520	265	1,743
<b>S4</b>	672,0	294	0,35	5.390	814	0,66
<b>S6</b>	-206	2.100	0,48	4.820	714	0,718
<b>S8</b>	-340	2.050	0,573	2.050	241	0,733

Fonte: A Autora, 2019

O revestimento S4 apresentou valores de  $R_1$  e  $R_2$  mais elevados, confirmando o caráter mais protetivo desse revestimento quando comparado aos demais eletrodepósito e ao metal base.

O valor de  $R_1$  mais elevado observado para o S4 deve-se à formação de depósitos lamelares, que aumenta a compactação do revestimento, diminuindo a

presença de poros. Esses resultados estão de acordo com as análises de MEV, que evidenciaram a formação de revestimentos com morfologia lamelar sobreposta.

Menor valor de  $Z_{CPE1}$  foi observado para o eletrodepósito S4, o que confirma o maior nível de compactação do revestimento, visto que esse elemento está associado à transferência de carga mediante a permeação de poros.

Os valores de  $R_2$  permitem avaliar a resistência à polarização do revestimento. Observa-se que o revestimento S4 apresentou maior valor de  $R_2$ , mostrando um aumento de aproximadamente 86%, quando comparado ao revestimento de Ni puro. Esse comportamento mostra que a adição de grafeno melhorou as propriedades de resistência à corrosão do revestimento. (POURHASHEM *et al.*, 2017) também observaram que a incorporação de partículas de grafeno promoveu o aumento da resistência à polarização dos revestimentos contendo grafeno incorporados a uma matriz polimérica, indicando maior caráter protetivo.

O valor de  $Z_{CPE2}$  para o compósito S4 foi superior aos demais revestimentos e ao metal base. Esse comportamento pode estar relacionado ao caráter condutivo das partículas de grafeno, que além de influenciarem na morfologia dos revestimentos e formação de dendritos, também pode interferir no carregamento da dupla camada elétrica, conforme foi observado nos gráficos de Bode Fase.

A análise dos valores de  $n$  ajudam a explicar a natureza dos fenômenos ocorridos na superfície do eletrodo, associados a desvios e não-uniformidade na distribuição de corrente, resultante da rugosidade e defeitos de superfície como a presença de poros. Os valores de  $n$  são associados da seguinte forma: capacitor ( $n=1$ ); resistor ( $n=0$ ); processos difusionais ( $n=0,5$ ); superfície rugosa ( $0,5 < n < 1$ ) e presença de poros ( $0 < n < 0,5$ ) (PEREIRA *et al.*, 2017) e (BARSOUKOV *et al.*, 2005).

Os valores de  $n_1$  e  $n_2$  encontrados indicam a presença de defeitos, formação de superfícies rugosas e presença de porosidade, distanciando-se do comportamento de resistores ou capacitores ideais. Os valores de  $n_1$  mais próximos a 0,5 (Ni e metal base, S0, S2, S6 e S8) sugerem a presença de fenômenos difusionais ocorrendo ao longo do revestimento ou dos produtos de corrosão, que foram associados à permeação do eletrólito através dos poros. O revestimento S4 apesar de apresentar valores de  $R_1$  e  $R_2$  superiores, indicando caráter protetivo, também mostrou valores de  $n_1$  e  $n_2$ , que conferem aos revestimentos uma topografia com o grafeno melhor distribuído no revestimento, com presença de menos poros, o que está de acordo com os resultados de MEV obtidos.

## 7 CONCLUSÕES

A obtenção de revestimentos nanocompósitos de Ni-Grafeno eletrodepositados em diferentes concentrações de surfactantes sobre aço API 5L X80 foi estudada. A influência da inserção de grafeno na matriz de níquel foi investigada quanto à estrutura cristalina, morfologia de superfície e propriedades de resistência à corrosão e foi correlacionada ao revestimento de Ni-puro e ao metal base.

Os revestimentos nanocompósitos de Ni-Grafeno com 0,4g/L de surfactante apresentaram uma redução no tamanho do cristalito, e em todas as condições de surfactante estudadas alterou a orientação preferencial de (220) para (200) em comparação ao revestimento de Ni.

A adição de 0,4g/L de surfactante no banho eletrolítico possibilitou obter nanocompósitos com uma distribuição mais uniforme, compacta e com a formação de cristalito mais refinados.

Os revestimentos S4 apresentou valores mais elevados de  $E_{corr}$  e  $R_p$  e menores valores de  $R_{corr}$  e  $j_{corr}$  associados à presença de grafeno, que conferiu menor porosidade ao revestimento quando comparados aos demais revestimentos e ao aço API 5L X80 e conseqüentemente, maior resistência à corrosão.

Os resultados de EIE evidenciaram o caráter mais protetivo dos revestimentos com surfactante na condição S4, sendo identificados maiores valores de resistência do poro ( $R_1$ ) e de resistência à polarização ( $R_2$ ), o que confirma que a incorporação de nanopartículas de grafeno de forma mais homogênea à matriz de Ni, melhorando as propriedades de resistência à corrosão do material.

## 8 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros:

- Caracterizar por Espectroscopia Raman o grafeno em pó;
- Sintetizar óxido de grafeno e grafeno a partir de grafite e utilizá-los como reforços em matrizes de diferentes metais (Ni e Co);
- Obter nanocompósitos de Ni-Co/grafeno;
- Realizar estudo da cinética de deposição por meio da análise de crescimento da camada em função de diferentes correntes catódicas aplicadas;
- Analisar a nanodureza dos revestimentos obtidos;
- Estudar a resistência à corrosão dos revestimentos para diferentes meios, variando-se pH e temperatura.

## REFERÊNCIAS

AHMADIYEH, S.; RASOOLI, A.; HOSSEINI, M.G. Ni–B/SiC nanocomposite coating obtained by pulse plating and evaluation of its electrochemistry and mechanical properties. **Surface Engineering**, vol.34, p.1-12, 2018.

ALGUL, H.; TOKUR, M.; OZCAN, S.; UYSAL, M.; CETINKAYA, T.; AKBULUT, H.; ALP, A. The effect of graphene content and sliding speed on the wear mechanism of nickel–graphene nanocomposites. **Applied Surface Science**, vol.359, p.340-348, 2015.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2° ed. JOHN WILEY & SONS, INC, 2011.

BENEA, L.; CELIS, J.P. Effect of Nano-TiC Dispersed Particles and Electro-Codeposition Parameters on Morphology and Structure of Hybrid Ni/TiC Nanocomposite Layers. **Materials**, vol. 269, p. 1-17, 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência dos Materiais: uma introdução**. 9° ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CHEN, S.; BROWN, L.; LEVENDORF, M.; CAI, W.; JU, S.Y.; EDGEWORTH, J.; XUESONG, L.; MAGNUSON, C.W.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R.D.; KANG, J.; JIWOONG, P.; RUOFF, R.S. Oxidation Resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy. **ACS Nano**, vol.5, p.1321-1327, 2011.

CHEN, J.; LI, J.; XIONG, D.; HE, Y.; JI, Y.; QIN, Y. Preparation and tribological behavior of Ni-graphene composite coating under room temperature. **Applied Surface Science** vol.361, p.49-56, 2016.

CHRONOPOULOU, N.; VOZIOS, D.; SCHINAS, P.; PAVLATOU, E.A. Electrodeposition and characterization of electroplated Ni/Graphene composite coatings. **Materials Today Proceedings**, vol.5, p.27653-27661, 2018.

CIEŚLAK, G.; TRZASKA, M. Preparation and properties of nanocrystalline Ni/graphene composite coatings deposited by electrochemical method. **Polish Journal of Chemical Technology**, vol. 20, p. 29-34, 2018.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 1° ed. São Paulo: Blucher, 2011.

DARTORA, C.; JIMENEZ, M. J.S.; ZANELLA, F. Os fundamentos da física dos fermions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 37, p.1-13, 2015.

DEMISSIE, H.; DURAISAMY, R. Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution. **Journal of Scientific and Innovative Research**, vol. 5, p.208-2014, 2016.

FERNANDO, P. E. **Avaliação da tenacidade à fratura da zona afetada pelo calor ( ZAC) do Aço 5L X80 soldado pelos Processos SMAW e FCAW.** 2011. 89f.Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Naval e Oceânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo , São Paulo/SP, 2011.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C.C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual em Química** ,vol.6, p.293-309, 2014.

GAO, W.; CHANG, C.; LI, G.; XUE, Y.; WANG, J.; ZHANG, Z.; LIN, X. Study on the laser cladding of FeCrNi coating. **Optik** , v.178, p.950-957, 2019.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6 ed. Riode Janeiro: Livros técnicos e científicos,2011.

GHAZANLOU, S.I.; AHMADIYEH, S.; YAVARI, R. Investigation of pulse electrodeposited Ni-Co/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating. **Surface Engineering** , vol.33, p. 337-347, 2017.

GOMES, A.; PEREIRA, I.; FERNÁNDEZ, B.; PEREIRO, R. Electrodeposition of metal matrix nanocomposites: improvement of the chemical characterization techniques. **Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Application**, p.503-526, 2011.

GÜLER, E.S. Effects of electroplating characteristics on the coating properties. **Electrodeposition of Composite Material**, vol 1, p. 27-37, 2016.

HUANG, G.; WANG, H.; CHENG, P.; WANG, H.; SUN, B.; SUN, S.; ZHANG , C.; CHEN, M.; DING, G. Preparation and characterization of the graphene-Cu composite film by electrodeposition process. **Microelectronic Engineering**, vol.157, p.7-12, 2016.

JABBAR, A.; YASIN, G.; KHAN, W.Q.; ANWAR, M.Y.; KORAI, M.; NIZAM, M. N.; RASHI, A.; MUHYODIN, G. Electrochemical deposition of nickel graphene composite coatings: effect of deposition temperature on its surface morphology and corrosion resistance. **RSC Advances**, vol.7, p.31100-31109, 2017.

JAYAKRISHNAN, D.S. Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials. **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**, vol. 1, p.86-125, 2012.

JIANG, K.; LI, J.; LIU, J. Electrochemical codeposition of graphene platelets and nickel for improved corrosion resistant properties. **RSC Advances**, vol. 4, p.3624-36252, 2014.

KANAGALASARA,V.;VENKATESHA,T.V. Zn-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings: electrodeposition and evaluation of corrosion resistance. **Applied Surface Science**, vol. 21, p.8929-8936, 2011.

KANANI, N. **Electroplating: basic principles, processes and practice.** 1° ed. Berlim: Elsevier science, 2005.

KOSARSOY, G.; SEN, E.H.; AKSÖZ, N.; IDE, N.; AKSOY, H. TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Preparation, characterization, mechanical and biological properties. **Applied Surface Science**, vol. 318, p.269-274, 2014.

KHORASANI, S.A.H; SANJABI, S. High corrosion resistance Ni-reduced graphene oxide nanocomposite coating. **Corros Reviews** , vol.34, p.5-6, 2016.

KIM, K. S.; HONG, H.; JUNG, H.; OH, I; LEE, Z.; KIM, H.; YEON, G.Y.; KIM, K.N. Surface treatment process applicable to next generation graphene-based electronics. **Carbon** , vol.104, p.119-124, 2016.

KIRKLAND, N.T.; SCHILLER, T.; MEDHEKAR, N.; BIRBILIS, N. Exploring graphene as a corrosion protection barrier. **Corrosion Science** , vol.56, p.1-4, 2012.

KUMAR, C.M.; VENKATESHA, T.V.; SHABADI, R. Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings. **Materials Research Bulletin**, vol.48, p.1477-1483, 2013.

KUMAR, S.; PANDE, S.; VERMA, P. Factor effecting electro-deposition process. **International Journal of Current Engineering and Technology** , vol.5, p.700-703, 2015.

KYHL, L.; NIELSEN, S. F.; CABO, A. G.; CASSIDY, A.; MIWA, J. A.; HORNEKAER, L. Graphene as an anti-corrosion coating layer. **RSC Advances** , vol.180, p.495-509, 2015.

LEKKA, M. Electrochemical deposition of composite coatings, **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, vol.1, p.54-67, 2018.

LI, B.; ZHANG, W.; ZHANG, W.; HUAN, Y. Preparation of Ni-W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition. **Journal of Alloys and Compounds** , vol.702, p.38-50, 2017.

LIU, C.; SU, F.; LAING, J. Producing cobalt-graphene composite coating by pulse electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance. **Applied Surface Science** , vol. 351, p.889-896, 2015.

LOSEY, M.W.; KELLY, J.J.; BADGAYAN, N.D.; SAHU, S.K.; SREEKANTH, P.R. Electrodeposition. **Module in Materials Science and Materials Engineering** , vol.13, p.271-292, 2017.

LOW, C.T.; WILLS, R.; WALSH, F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. **Surface e Coatings Technology** , vol.201, p.371-383, 2006.

MA, H.; WU,W.; CAO, J.; YUE, B.; ZHANG, H. Network structure and electromechanical properties of viscose-graphene conductive yarn assemblies. **Carbon** , vol.114, p.731-739, 2017.

MAHMOUDI, T.; WANG, Y., HAHN, Y-B. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Nano Energy** ,vol. 47, p.51-65, 2018.

MALATJI, N.; POPOOLA, P.A. Tribological and corrosion performance of electrodeposited Nickel Composite Coatings. **Electrodeposition of Composite Materials**, vol 01, p. 205-230, 2016.

MARTINS, E.O. **Estudo de Propriedades Mecânicas do Grafeno por Primeiros Princípios**. 2014. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MOHAMMADI, H.S.; APOORVA, M.A.; RAVISHANKAR, D.R. Effect of surfactants on the electrodeposited nickel composite coatings. **International Journal of Technical Research and Application**, vol.3, p.398-406, 2015.

NARASIMMAN, P.; PUSHPAVANAMA, M.; PERIASAMY, V. Effect of surfactants on the electrodeposition of Ni-SiC Composites. **Electrochim. Acta**, vol.30, p.1-14, 2012.

ODETOLA, P.; POPOOLA, P.; POPOOLA, O.; DELPORT, D. Parametric Variables in Electro-deposition of Composite Coatings. **Electrodeposition of Composite Materials**, vol.01, p. 39-56, 2016.

OLIVEIRA, J. A.; RAULINO, A. D.; RAULINO, J. L.; CAMPOS, A. R.; PRASAD, S.; SANTANA, R. A. Effect of current density and pH in obtaining the Ni-Fe alloy by electrodeposition. **Revista Matéria**, vol.22, p.1-10, 2017.

OLIVIER, M.-G.; POELMAN, M. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances. **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**, vol. 01, p. 1-26, 2012.

PAPAGEORGIOU, D.G.; KINLOCH, I.A.; YOUNG, R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, vol.90, p.75-127, 2017.

PAPAGEORGIOU, D.G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. **Carbon**, vol. 95, p.460-484, 2015.

PAYOLLA, F.B.; MASSABNI, A. C.; **Conselho Regional de Química**. Disponível em [https://www.crq4.org.br/qv\\_variedades\\_alotropicas\\_carbono](https://www.crq4.org.br/qv_variedades_alotropicas_carbono). Acesso em :28.abr.2018.

PENG, Y.; DENG, K. Fabrication of reduced graphene oxide nanosheets reinforced Sn-Bi nanocomposites by electro-chemical deposition. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, vol.73, p.55-62, 2015.

PEREIRA, R. F.; OLIVEIRA, E. S.; SILVA, D. L.; RIBEIRO, A. S.; FILHO, O. O.; LIMA, M. A.; URTIGA S. L. Influence of Composite Nano-Coating of Ni-Co-SiC Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel. **Materials Science Forum**, vol. 899, p.317-322, 2017.

POPOOLA, P.A.; MALATJI, N.; FAYOMI, O.S. Fabrication and Properties of Zinc Composite Coatings for Mitigation of Corrosion in Coastal and Marine Zone, **Applied Studies of Coastal and Marine Environments**, vol.1, p.141-168, 2016.

RAMALINGAM, S.; MURALIDHARAN, V. S.; SUBRAMANIA, A. Electrodeposition and characterisation of Cu-CeO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. **Surface Engineering**, vol. 29, p.511-515, 2013.

RAMÍREZ, M. G.; GORNI, A. A.; LANDGRAF, F.; OGATA, P. H.; GOLDENSTEIN, H. Caracterização microestrutural de um aço API 5L-X80 através de microdureza e microscopia ótica e eletrônica. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, vol.9, p.3633-3642, 2012.

REN, Z.; MENG, N.; SHEHZAD, K.; XU, Y.; QU, S.; YU, B.; LUO, J.K. Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition. **Nanotechnology**, vol.26, p.1-8, 2015.

REZENDE, T. G.; CESAR, D. V.; LAGO, D. C.; SENNA, L. F. A review of corrosion resistance nanocomposite coatings. **Electrodeposition of Composite Materials**, vol 1, p. 147-180, 2016.

SHAIKH, J. S.; SHAIKH, N.S.; KHARADE, R., A.BEKNALKAR, S.A; PATIAL, J.V; SURYAWANSHI, M.P.; KANJANABOOS, P.; HONG C. K.; KIM, J. H.; PATIL, P. S. Symmetric supercapacitor: Sulphurized graphene and ionic liquid, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.527, p.40-48, 2018.

SEGELA KAREN. **Efeito de surfactantes na eletrodeposição de gálio em meios de KOH 5,0 MOLL<sup>-1</sup> e NaOH 5,0 MOLL<sup>-1</sup>**. 2003. 92f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental, São Paulo, 2003.

SEGUNDO, J. E.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Eletrônica de Materiais e Processos**, vol.11, p.54-57, 2016.

SONG, C.; LIU, M.; DENG, Z.-Q.; NIU, S.-P.; DENG, C.-M.; LIAO H-L. A novel method for in-situ synthesized TiN coatings by plasma spray-physical vapor deposition. **Materials Letters**, vol.217, p.127-130, 2018.

SZEPTYCKA, B.; GAJEWSKA-MIDZIALEK, A.; BABUL, T. Electrodeposition and Corrosion Resistance of Ni-Graphene Composite Coatings. **Journal of Materials Engineering and Performance**, vol. 25, p.3134-3138, 2016.

THURBER, C. R.; MOHAMED, A. M.; GOLDEN, T. D. Electrodeposition of Cu-Ni Composite Coatings. **Electrodeposition of Composite Materials**, vol11, p.83-104, 2016.

VIEIRA, M. R. **Avaliação de Ensaios Simulativos de Corrosão e Biocorrosão em Sistemas Estáticos e Dinâmicos de Revestimento Aplicados em Aço carbono**. 2008 .156f . Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

WANG, H.; ZHAO, Q.; HANWANG, W. C.; YUAN, X. Micromechanism characteristics of modified Al-Si coating by laser melt injection CeO<sub>2</sub> nano-particles. **Surface & Coatings Technology**, vol. 319, p.88-94, 2017.

WANG, J.; LEI, W.; DENG, Y.; XUE, Z.; QIAN, H.; LIU, W. Electrodeposition of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings at various deposition current densities. **Surface and Coatings Technology**, vol.358, p.765-774, 2019.

Wikand. **Dodecil sulfato de sódio** . Disponível em :  
[www.wikiwand.com/pt/Dodecil\\_sulfato\\_de\\_s%C3%B3dio#/Refer%C3%A2ncias](http://www.wikiwand.com/pt/Dodecil_sulfato_de_s%C3%B3dio#/Refer%C3%A2ncias) acesso em:  
28.abr.2018.

XU, Q.; NAKAJIMA, M.; ICHIKAWA, S.; NAKAMURA, N.; ROY, P.; OKADOME, H.; SHIINA T. Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and stabilization. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 332, p.208-214, 2009.

YASIN, G.; ARIF, M.; SHAKEEL, M.; DUN, Y.; ZUO, Y., KHAN, W. Q.; TANG, Y.; KHAN, A.; NADEEM, M. Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance . **Advanced Science News**, vol.20, p.1-12, 2018.

YOU, Y.-H.; GU, C.-D.; WANG, X.-L.; TU, J.-P.. Electrochemical Preparation and Characterization of Ni–PTFE Composite Coatings from a Non-Aqueous Solution Without Additives. **International Journal of Electrochemical Science** , vol.7, 12440-12455, 2013.

ZHEN, Z.; ZHU, H. Fabrication, Characterizations, Properties and Applications of Graphene. Academic Press.1 ed.China: Ciência Elsevier, 2017.

ZHENG, H.-Y.; AN, M.-Z. Electrodeposition of Zn–Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, vol.459, p.548 – 552, 2008.

## ANEXO A- FICHA TÉCNICA DO GRAFENO



Technical Data Sheet

ACS Material Graphene Nanoplatelets (2-10nm)

Table of Contents

1 – Preparation Method

2- Characterizations

3 – Application Fields

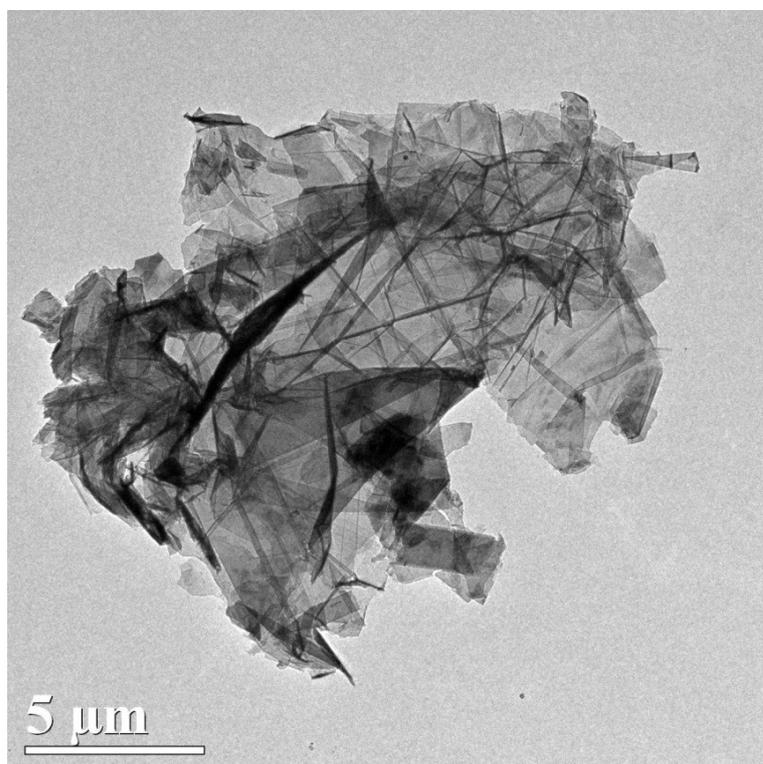
Pasadena, CA 91106, USA  
Phone: (866)-227-0656  
Fax: (781)-518-0284  
E-Mail: contact@acsmaterial.com Revision: 122617

## Preparation Method

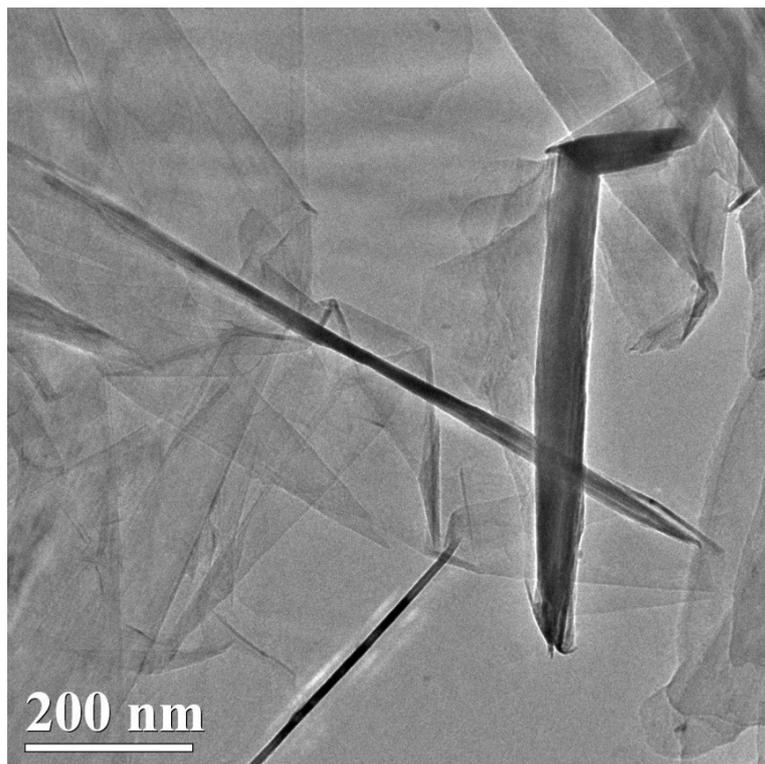
Interlayer Cleavage Method

## CHARACTERIZATIONS

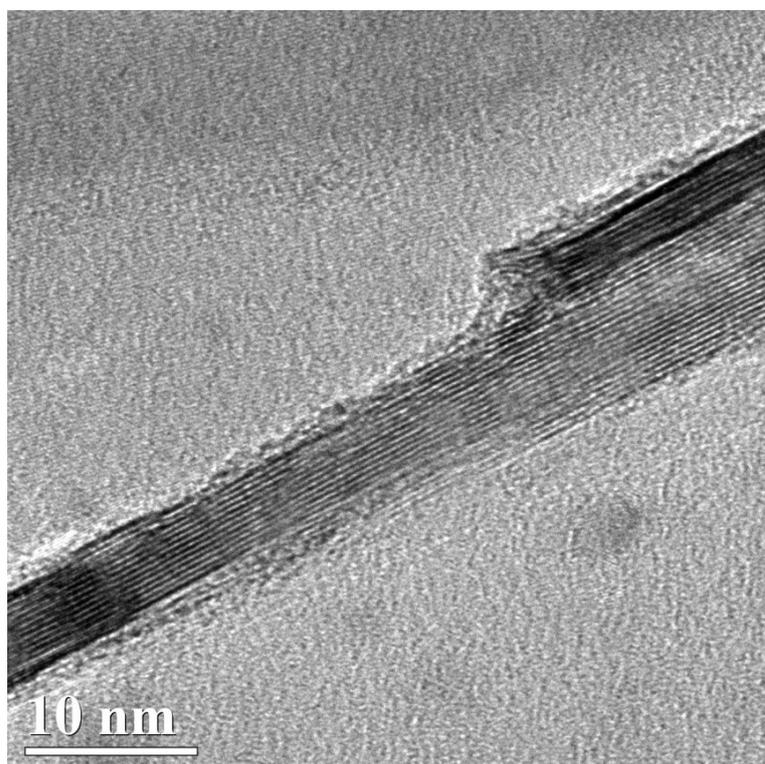
<b>Appearance:</b>	Black/Grey Powder
<b>Diameter:</b>	2-7 $\mu\text{m}$
<b>Thickness:</b>	2-10 nm
<b>Specific Surface Area:</b>	20-40 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>Electrical Conductivity:</b>	80000 S/m
<b>Carbon Content:</b>	>99%
<b>Apparent Density:</b>	0.06-0.09 g/ml
<b>Water Content:</b>	<2 wt. %
<b>Residual Impurities:</b>	<1 wt. %



Typical TEM Image (1) of ACS Material Graphene Nanoplatelets (2-10nm)



Typical TEM Image (2) of ACS Material Graphene Nanoplatelets (2-10nm)



Typical TEM Image (3) of ACS Material Graphene Nanoplatelets (2-10nm)

**APPLICATION FIELDS**

- 1) Conductive rubbers, conductive plastics, antistatic plastics
- 2) Thermal plastics, thermal polymer composites, thermal interface materials, thermal materials
- 3) High temperature lubricating materials

**Disclaimer:** ACS Material, LLC believes that the information in this Technical Data Sheet is accurate and represents the best and most current information available to us. ACS Material makes no representations or warranties either express or implied, regarding the suitability of the material for any purpose or the accuracy of the information contained within this document. Accordingly, ACS Material will not be responsible for damages resulting from use of or reliance upon this information.