



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-15153-TDI/1285**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E DE  
CERÂMICAS DE ALUMINA TOTAL E PARCIALMENTE  
NANOESTRUTURADAS**

Solange Tamara da Fonseca

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono e Carlos Alberto Alves Cairo, aprovada em 31 de maio de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2008

Publicado por:

**esta página é responsabilidade do SID**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

**Solicita-se intercâmbio  
We ask for exchange**

**Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.**



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-15153-TDI/1285

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E DE  
CERÂMICAS DE ALUMINA TOTAL E PARCIALMENTE  
NANOESTRUTURADAS**

Solange Tamara da Fonseca

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono e Carlos Alberto Alves Cairo, aprovada em 31 de maio de 2007.

INPE  
São José dos Campos  
2008

620.1

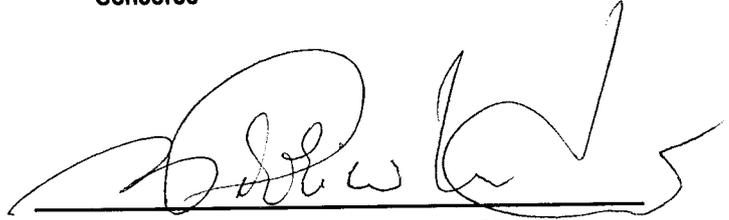
Fonseca, S. T.

Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas / Solange Tamara da Fonseca. - São José dos Campos: INPE, 2007. 89 p. ; (INPE-15153-TDI/1285)

1. Nanotecnologia. 2. Grãos nanoestruturados.  
3. Nanopartículas. 4. Óxido de alumínio.  
5. Precipitação química. 6. Cerâmica. I. Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Mestre em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

Dr. Francisco Piorino Neto



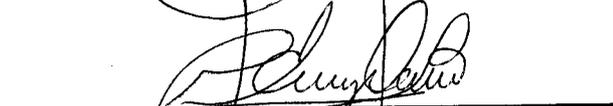
Presidente / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



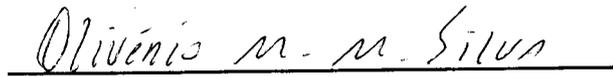
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Carlos Alberto Alves Cairo



Orientador(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva



Convidado(a) / IAE/CTA / SJC Campos - SP

Aluno (a): Solange Tamara da Fonseca

São José dos Campos, 31 DE MAIO DE 2007



“Os ideais que sempre iluminaram meu caminho e me deram coragem para enfrentar a vida com alegria foram a Verdade, a Bondade e a Beleza”

ALBERT EINSTEIN



*Á minha querida vovó, ao meu amado marido,  
Aos meus maravilhosos pais e irmãos*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo, pelo conhecimento passado e pela confiança em mim depositada. Por serem exemplos de profissionais e acima de tudo grandes amigos, pelos quais tenho muita gratidão.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, e ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS pela formação acadêmica e utilização de sua infra-estrutura laboratorial e acadêmica.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, e a Divisão de Materiais - AMR, pela utilização de suas instalações.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de um ano de bolsa de mestrado.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo auxílio financeiro de mais um ano de bolsa de mestrado.

A Empresa Alcan Alumínio do Brasil Ltda e Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda que forneceram a matéria-prima.

Aos professores da Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores (CMS) do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE) pelo conhecimento compartilhado.

Aos amigos Cristiane Vilma Rocha e Dr. Sergio Luiz Mineiro pela ajuda especial na etapa final deste trabalho.

A todos os meus amigos que me apoiaram ao longo destes três anos e em especial aos membros do grupo de pesquisas - Ciência e Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas - SUCERA do INPE.

Ao meu marido, pelo amor e compreensão.

Aos meus pais por sempre me apoiarem em meus desafios.

E por fim, a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da minha vida.



## RESUMO

A pesquisa e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados têm recebido muita atenção nos últimos anos. Isso se deve às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que estes materiais podem apresentar em relação aos materiais microestruturados. Neste trabalho é mostrada e discutida a produção de um pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir da síntese por métodos químicos, com tamanhos de partículas na escala nanométrica. Com os objetivos de melhorar a densificação (por método convencional de prensagem e sinterização) e a redução da temperatura de sinterização das cerâmicas de alumina obtidas a partir deste pó, é realizado um estudo do empacotamento de partículas com distribuição bimodal de tamanhos obtido a partir da mistura do pó nanoparticulado com um pó microparticulado comercial. O pó nanoparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi obtido pela calcinação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). O  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi produzido pela técnica de precipitação a partir de solução aquosa de nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Para o estudo do empacotamento de partículas foram produzidas misturas dos pós nanoparticulados e microparticulados, variando em 20 % a quantidade de cada componente, o que resultou em 6 diferentes composições. O pó microparticulado (OP1000, produzido pela Alcan do Brasil) foi introduzido durante a precipitação do  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  resultando em misturas homogêneas de pós micro e nanoparticulados. O pó de alumina comercial microparticulado foi caracterizado por difração de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV), distribuição de tamanho de partículas área superficial específica (BET) e massa específica real. O pó nanoparticulado foi caracterizado por DRX, BET, MEV, análises termo-gravimétrica e térmica diferencial (ATG e ATD), microscópio eletrônico de transmissão (MET) e massa específica real. Os pós foram compactados por prensagem uniaxial (70 MPa) e isostática (400 MPa) em forma de pastilhas. Os parâmetros de sinterização foram determinados de acordo com os resultados obtidos da análise de curvas de dilatação (variação do comprimento da amostra em função da temperatura). As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas por MEV das superfícies de fratura e determinação da densidade. A análise, do pó preparado neste trabalho, por MET indicou que o pó é constituído por aglomerados de partículas com tamanhos na escala nanométrica. O resultado da análise por BET mostra um valor grande de área superficial específica do pó nanoparticulado ( $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) o que confirmou a presença majoritária de aglomerados de nanopartículas. A análise por DRX deste pó antes da calcinação indicou que ele é composto por  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e após a calcinação em  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, foram identificadas as fases cristalinas  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \eta$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ . Os valores de densidade relativa e as análises das superfícies de fratura das misturas de cerâmicas micro e nanoparticulados mostraram que a densificação das cerâmicas com 80 % nanopartículas e 20 % de micropartículas apresentou o melhor resultado de densificação e de temperatura de sinterização em relação às outras, pois foi possível atingir uma densificação de 85 % na temperatura de sinterização em  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas.



## PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF FULLY AND PARTIAL NANOSTRUCTURED ALUMINA POWDERS AND CERAMICS

### ABSTRACT

The research and development of nanostructured materials have received much attention during the last years because of the potential better properties that these materials can have in comparison to microstructured materials. This work shows and discusses the production of nanosized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder from chemical synthesis methods. The objective is to improve the densification (by conventional method of the pressing and sintering) and reduce the sintering temperature for the alumina ceramics obtained from this powder. For this, the particles packing of the bimodal mixtures of nanosized powder and commercial microsized powder was studied. The nanosized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder was obtained by calcination of nanosized aluminum hydroxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). The  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  powder was produced by precipitation technique from aqueous solution containing aluminum nitrate with ammonium hydroxide. For the particles packing study, several mixtures of nano and microsized powders were carried out, varying in 20 % the participation of each component, resulting in six different samples. The microsized powder (OP1000 – Alcan do Brasil) was introduced during the precipitation of the  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , resulting in homogenous mixtures of nano and microsized powders. The commercial microsized alumina powder was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area, particle size distribution and density. The nanosized powder was characterized by SEM, XRD, specific surface area, transmission electron microscopy (TEM), thermal gravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA) and density. To determinate the processing ceramic parameters, the powder mixtures were compacted by uniaxial (70 MPa) and isostatic (400 MPa) pressing producing cylindrical samples. The sintering parameters were determined by dilatometry. The sintered ceramics characterization was carried out using apparent density and SEM of fracture surfaces. SEM analyses showed that the  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  powder is formed by particles agglomerates in the nanometric scale. The results of the sample' specific surface area showed that its value is high ( $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ), confirming the agglomeration presence. The X-rays diffraction analyses before calcination showed that this powder was composed by  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . After calcination at  $450 \text{ }^\circ\text{C} / 1 \text{ h}$ , the following phases were identified:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \eta$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ . Relative density values and fracture surface analyses showed that the densification of the ceramics formed by 80 % nanosized and 20 % microsized powders reached a satisfactory result of sintering temperature and densification in relation to other mixtures. It was possible to achieve at  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 hours a densification equal to 85%.



# SUMÁRIO

	Pág.
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>25</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>27</b>
<b>PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA DENSAS</b>	<b>27</b>
2.1 Cerâmicas de alumina	27
2.1.1 Aluminas de transição	27
2.2 Cerâmicas para aplicações estruturais	28
2.3 Cerâmicas nanoestruturadas	30
2.3.1 Métodos de obtenção de pós nanoparticulados	31
2.3.1.1 Processo evaporação-condensação	32
2.3.1.2 Atrito mecânico	32
2.3.1.3 Soluções químicas	33
2.3.2 Métodos químicos de obtenção de pó	33
2.3.2.1 Obtenção de hidróxidos por hidrólise de alcoóxidos	33
2.3.2.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais	34
2.3.2.3 Obtenção de hidróxidos a partir de aluminatos	36
2.4 Empacotamento de partículas	36
2.4.1 Efeitos da distribuição de tamanho de partículas	36
2.5 Processamento de pós nanoparticulados de alumina	39
2.5.1 Obtenção de pós nanoparticulados via precipitação química	39
2.5.2 Secagem	40
2.5.3 Calcinação	40
2.5.4 Compactação	41
2.5.5 Sinterização	42
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>45</b>
<b>MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
3.1 Materiais	45
3.1.1 Óxido de alumínio - (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	45
3.1.2 Nitrato de alumínio - (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O)	46
3.2 Procedimento experimental da obtenção e caracterização do pó nanoparticulado	46
3.2.1 Dissolução e precipitação de Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O em NH <sub>4</sub> OH	48
3.2.2 Secagem	49
3.2.3 Análise termogravimétrica e térmica diferencial do pó precipitado (ATG e ATD)	49
3.2.4 Difração de raios X (DRX)	49
3.2.5 Calcinação do pó obtido	50
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura	50
3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão	51
3.2.8 Área superficial específica dos pós por BET	51
3.2.9 Massa específica real	52
3.2.10 Compactação	52
3.2.11 Densidade aparente dos compactos a verde	52
3.2.12 Dilatometria	53
3.3 Procedimento experimental da mistura do pó comercial com o pó nanoparticulado	53
3.3.1 Distribuição de tamanhos de partículas do pó comercial	55
3.3.2 Sinterização dos compactados	56
3.3.3 Densidade aparente das cerâmicas sinterizadas	57

<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>59</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>59</b>
4.1 Características do pó microparticulado (comercial)	59
4.2 Características do pó nanoparticulado (produzido)	61
4.3 Características da mistura de pós micro e nanoparticulados	66
4.4 Características das cerâmicas sinterizadas	70
4.4.1 Densidade relativa	70
4.4.2 Microestruturas das cerâmicas sinterizadas	72
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>83</b>
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>83</b>
5.1 Sugestões trabalhos futuros	84
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>89</b>
6.1 Publicações	89

## LISTA DE FIGURAS

2.1- Redução do volume específico para uma mistura de esferas grandes e pequenas, mostrando a condição de empacotamento máximo onde as esferas pequenas preenchem os vazios formados pelo empacotamento das esferas grandes [34]. ....	38
3.1- Fluxograma da produção e caracterização do pó nanoparticulado de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ .	47
3.2- Fluxograma da obtenção e caracterização da mistura de pós (nanoparticulado e microparticulado) e das cerâmicas sinterizadas.....	54
4.1-Histograma e distribuição tamanhos de partículas cumulativa do pó microparticulado de $Al_2O_3$ (OP 1000 - Alcan).....	59
4.2- Imagem obtida por MEV do pó microparticulado de $Al_2O_3$ .....	60
4.3- Difrátograma de raios X do pó microparticulado de $Al_2O_3$ (OP 1000 - Alcan).....	61
4.4- Curva de análise por ATD/ATG do pó obtido neste trabalho.....	62
4.5- Difrátogramas de raios X do pó obtido neste trabalho e tratado termicamente em diversas temperaturas. ....	63
4.6- Fotomicrografias obtidas em MET do pó obtido após o tratamento térmico em 450 °C: a) campo claro e b) campo escuro. ....	65
4.8- Curvas de retração linear das misturas de pós de $Al_2O_3$ micro e nanoparticulados.	68
4.9- Derivada da curva de retração linear dos compactados dos pós de alumina micro e nanoparticulados e suas misturas, durante a sinterização.....	70
4.10- Densidade relativa das cerâmicas sinterizadas em diversas temperaturas e obtidas a partir das mistura de pós micro e nanoparticulados.....	72
4.11- Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir do pó obtido nanoparticulado (100% nanoparticulado) e sinterizadas em 1250 °C. ....	73
4.13- Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 60 % de pó nanoparticulado e 40 % de pó microparticulado, (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.....	76
4.14- Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 40 % de pó nanoparticulado e de 60 % de pó microparticulado, (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.....	77
4.15- Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 20 % de pó nanoparticulado e 80 % de pó microparticulado, (a) 1500°C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.....	78
4.16- Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir do pó microparticulado comercial (100 % microparticulado), (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C. ....	79



## LISTA DE TABELAS

3.1 – Característica química do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3$ OP 1000 Alcan.....	45
3.2 – Característica química do pó de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .....	46
4.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do pó microparticulado de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (OP 1000 - Alcan). .....	60
4.2 – Valores de área superficial e de massa específica real dos pós de alumina micro e nanoparticulado. ....	66



## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
% peso	Porcentagem peso
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de alumínio hidratado
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de amônio
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina ou óxido de alumínio
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Álcool etílico
MPa	Megapascal
h	Hora
V	Volume específico
$\rho$	Densidade teórica
$f$	Densidade de empacotamento fracionária
$\alpha$	Alfa
$\eta$	Eta
M	Metal
R	Radical
nm	Nanometro ou $10^{-9}\text{m}$
mm	Milímetro ou $10^{-3}\text{m}$
$\mu\text{m}$	Micrometro ou $10^{-6}\text{m}$
Ni	Níquel
Al	Alumínio



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	Divisão de Materiais
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
CTE	Centro de Tecnologias Especiais
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
BET	Área superficial específica por BET
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ATG	Análise termogravimétrica
ATD	Análise térmica diferencial
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
IPEN	Instituto de Pesquisa Energia Nuclear
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
DA	Densidade aparente
LIT	Laboratório de Integração e Testes



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A pesquisa de cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na engenharia de materiais. Dado a necessidade do desenvolvimento de novos materiais conciliado ao avanço das tecnologias e à abundância de matérias-primas, os materiais cerâmicos nas formas de pós nanoparticulados e corpos nanoestruturados são os principais objetos de estudos atualmente [1-15].

Nos últimos quinze anos, o estudo de técnicas de obtenção e de caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e aplicada e do desenvolvimento tecnológico, motivados pela possibilidade de melhoria das diversas propriedades (mecânica, ótica, magnética e eletrônica) que os materiais nanoestruturados podem apresentar em comparação aos materiais microestruturados [1-15].

Diversas técnicas (incluindo precursores nas fases sólida, líquida, vapor e plasma) têm sido utilizadas na síntese de pós nanoparticulados (por precipitação química, sol-gel, atrito mecânico, PVD - *Physical vapor deposition*, CVD - *Chemical vapor deposition*, etc). No entanto, a síntese de pós por métodos químicos está sob intensa e crescente pesquisa, devido ao seu potencial em gerar novos materiais com propriedades inovadoras quando comparadas aos materiais micro e sub-microestruturados [1-2, 9-13].

No processamento de cerâmicas a partir de pós nanoparticulados, um dos principais limitantes é a dificuldade de se obter corpos densos utilizando técnicas convencionais de compactação e de sinterização [16-18]. A densidade a verde de compactados de pós cerâmicos nanoparticulados apresenta uma grande dependência da escoabilidade baixa, da quantidade de gases adsorvidos nas superfícies das partículas, da superfície específica alta e fricção interpartícula alta. Esta densidade afeta a capacidade de densificação da cerâmica na etapa de sinterização. Na compactação de pós nanoparticulados a prensagem a quente apresenta grande potencial para obtenção destas cerâmicas, mas está limitada à produção de peças com formatos simples e de tamanho pequenos. A prensagem isostática a quente seria a técnica mais adequada para

a produção de cerâmicas nanoestruturadas, porém ainda é muito cara. [3-6,11-13, 15-17].

A cerâmica escolhida para este estudo é a alumina porque ela apresenta várias propriedades físico-químicas de interesse tecnológico e possui larga gama de aplicações, devido às suas propriedades mecânicas (dureza e resistência à fratura altas), químicas (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos), elétricas (resistividade elétrica alta) e térmicas (temperatura de fusão alta). Estas características permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, pedras preciosas e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais [19].

Nesta investigação optou-se pela técnica de precipitação química de partículas a partir de soluções salinas, para a produção de pós com tamanhos de partículas na escala nanométrica ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ). Esta técnica oferece vantagens na facilidade de preparação, do controle da composição química e no grau de pureza do pó final, utiliza equipamentos de laboratório relativamente simples, além da sua reprodutibilidade.

Considerando as dificuldades de se produzir cerâmica totalmente nanoestruturada e, como as características de compactabilidade do pó influenciam diretamente a densificação na sinterização, neste trabalho é proposto um estudo de sistemas parcialmente nanoestruturados e o empacotamento de partículas de pós compostos por agregados de partículas com tamanhos nas escalas micro e submicrométrica e por aglomerados de nanopartículas. Pretende-se utilizar a prensagem uniaxial combinada com a isostática para a compactação na temperatura ambiente, de misturas de pós micro e nanoparticulados para a investigação da densificação na sinterização. O objetivo é estudar um processamento alternativo à prensagem a quente para a obtenção de cerâmicas totalmente e/ou parcialmente nanoestruturadas. Além disto, pretende-se estudar os parâmetros para a obtenção de cerâmicas de alumina sinterizadas em temperaturas menores do que as obtidas a partir de pós microparticulados.

A investigação da redução da temperatura de sinterização de cerâmicas obtidas a partir de misturas de pós micro e nanoparticulados não constam na literatura e são méritos deste trabalho de pesquisa.

## CAPÍTULO 2

### PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE ALUMINA DENSAS

#### 2.1 Cerâmicas de alumina

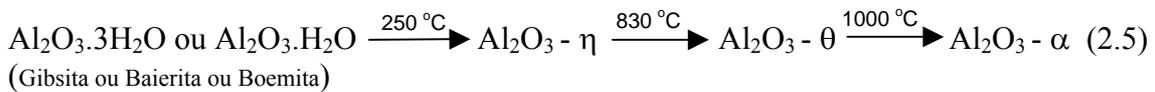
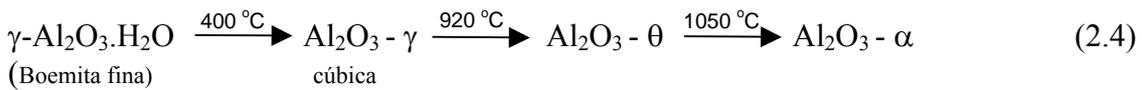
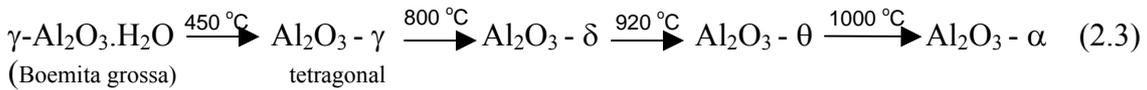
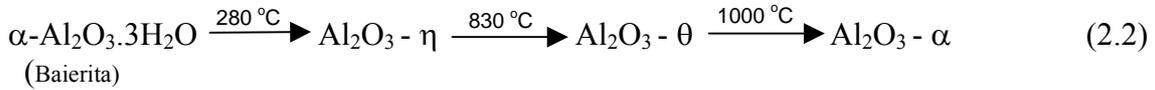
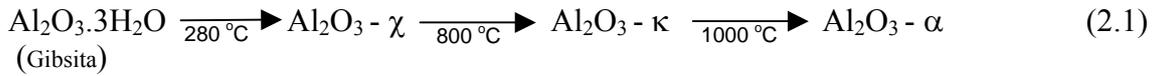
A alumina pura é um dos representantes mais destacados do grupo dos materiais cerâmicos especiais. Apresenta uma série de propriedades favoráveis, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica [20]. Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, pedras preciosas e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais. Outra aplicação dos pós de alumina com tamanhos de partículas na escala nanométrica visa atender às solicitações do crescente mercado de cerâmicas porosas usadas em membranas de ultrafiltração e suportes de catalisador. Nestas aplicações, a alumina na fase cristalina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é a preferida, uma vez que este material é quimicamente muito mais resistente do que as aluminas de transição [21].

Por suas qualificações tecnológicas e viabilidade econômica crescente, a alumina é utilizada em uma vasta série de processos industriais.

##### 2.1.1 Aluminas de transição

A alumina apresenta fases cristalinas diferentes que são variantes estruturais, também chamadas de aluminas de transição. Dependendo do método de preparação, os óxidos e hidróxidos de alumínio podem formar desde partículas discretas (com tamanhos na escala nanométrica até micrométrica) até redes poliméricas tridimensionais [21].

As equações químicas 2.1 a 2.6 apresentam as temperaturas de transformação dos hidróxidos e dos oxi-hidróxidos de alumínio precursores e as respectivas temperaturas de transformação das fases cristalina da alumina [21-22]:



Estas seqüências de transformações de estruturas cristalinas podem variar em função do precursor, do tamanho de partículas do material original, da presença de impurezas, da história e condições de temperatura de sinterização (tempo e temperatura) que afetam notadamente a temperatura na qual ocorre cada transformação, o estado de aglomeração e/ou agregação das partículas e os tamanhos destes (nano, meso ou micropartículas) [21].

## 2.2 Cerâmicas para aplicações estruturais

Para as aplicações estruturais das cerâmicas de alumina é necessário um controle rigoroso do processamento das cerâmicas, desde a obtenção do pó até a densificação do corpo cerâmico final, cujo objetivo é de minimizar os defeitos presentes na microestrutura. Nas cerâmicas sinterizadas, as trincas que resultam na sua fratura são iniciadas em defeitos ou poros presentes na estrutura do material.

Os materiais cerâmicos são caracterizados por ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. A natureza destas ligações é responsável por algumas propriedades altamente desejáveis destes

materiais, como a dureza, ponto de fusão alto, estabilidade química e a resistência à abrasão. No entanto, essa energia de ligação forte mantém os átomos coesos, como consequência faz com que estes materiais apresentem um comportamento mecânico de caráter frágil (possuem apenas deformação elástica) [23-24].

A resistência mecânica de um material é influenciada, basicamente, por dois fatores:

- tenacidade à fratura característica do material
- falhas estruturais presentes

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua fratura. Nas cerâmicas convencionais esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores pequenos, quando comparados aos metais. As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamentos utilizados para a obtenção do pó e da cerâmica sinterizada [25].

Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas não é a resistência mecânica ou a rigidez limitada, mas a falta de confiabilidade (dispersão grande dos valores de tensão de ruptura), que afeta a reprodutibilidade das propriedades, devido à fragilidade inerente desta classe de materiais. Isto ocorre devido à facilidade com que as trincas se iniciam e se propagam nas cerâmicas. Entretanto, as trincas podem ser interrompidas quando a sua energia for consumida, como, por exemplo, quando encontram contornos de grão, inclusões ou segundas fases (incluindo os poros) [26].

Entre os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das cerâmicas podem ser citados aqueles relacionados às: i) características químicas, como inclusões (orgânicas e inorgânicas) e gradientes de composição (homogeneidade da composição química do pó) e ii) características físicas, como, por exemplo, o tamanho e forma dos grãos e dos poros [26].

O desenvolvimento de materiais com maior confiabilidade e reprodutibilidade tem sido focalizado, a fim de diminuir principalmente os defeitos estruturais e de aumentar a tenacidade à fratura. No primeiro caso se busca a redução do tamanho e da quantidade de defeitos a partir da otimização do processamento dos pós. Sabe-se que a redução nos tamanhos das partículas permite o emprego de temperaturas de sinterização menores,

além de melhorias nas propriedades mecânicas como resistência à fratura, dureza e resistência ao desgaste. O segundo caso está relacionado à investigação dos mecanismos de tenacificação, que contribui para o aumento da resistência à ruptura e da tenacidade à fratura em materiais que possam tolerar certa quantidade de defeitos estruturais [3, 23-24]. Portanto, uma forma de aumentar a resistência mecânica e a sua confiabilidade, nas cerâmicas sinterizadas, seria a diminuição da quantidade, da forma e do tamanho dos defeitos estruturais. A homogeneidade na forma e no tamanho dos defeitos (poros) permite estimar a resistência mecânica da cerâmica, utilizando modelos matemáticos e computacionais [23-24].

### **2.3 Cerâmicas nanoestruturadas**

As cerâmicas com tamanhos de grãos na escala nanométrica têm sido muito investigadas desde a década de 90. Passou a ser considerado material nanoestruturado qualquer material, com estrutura policristalina ou amorfa, na forma de camadas, barras ou cristalitos, que contenha partículas ou grãos de tamanho entre 1 e 100 nm. Isto resultou em novas áreas de pesquisas e de desenvolvimentos em materiais, uma vez que anteriormente estavam limitados a investigar estruturas cujas dimensões estavam na escala micrométrica [1].

As investigações destes materiais têm mostrado grandes potencialidades na obtenção de novas e melhores propriedades estruturais e funcionais. Nas propriedades funcionais, o valor grande da área superficial e a quantidade grande de defeitos nos materiais nanoestruturados resultam em propriedades catalíticas melhores. Enquanto nas propriedades estruturais o pequeno tamanho dos grãos e a alta densidade de contornos de grãos resultam em dureza alta e em superplasticidade em temperaturas altas [28-29].

Pesquisadores como Gleiter [3] tem mostrado evidências de que policristais com tamanhos na escala submicrométrica (100 a 1000 nm) exibem propriedades diferentes do que os nanocristais, com composições químicas semelhantes. Por exemplo, a temperatura de Curie do Ni diminui, se o tamanho de grão for reduzido para 70 nm. Similarmente, a difusividade do Ni e do Al aumenta por um fator de  $10^3$ , para tamanho de grão entre 70 e 300 nm. Estes efeitos foram interpretados postulando-se que as

regiões entre grãos vizinhos têm propriedades diferentes do que as do interior do cristal [3].

Foram observados nos sólidos policristalinos nanoestruturados um apreciável aumento dos valores de tensão de fratura e de tenacidade à fratura, bem como mudanças significativas nas propriedades físicas quando comparados com cerâmicas policristalinas microestruturadas. Também foram identificadas variações em propriedades como: coeficiente de expansão térmica, susceptibilidade magnética, saturação magnética e propriedades supercondutoras, além de outros aspectos como melhoria na sinterabilidade, redução nos tamanhos de defeitos e deformações plásticas em temperaturas altas (comportamento superplástico) [3].

O fator limitante na obtenção de cerâmicas nanoestruturadas está relacionado diretamente à dificuldade do processamento destas. As grandes forças interpartículas comparadas com as forças relacionadas com o volume (por exemplo, força da gravidade), resultam em propriedades incomuns dos pós tais como, densidades pequenas. Em consequência, a produção de corpos verdes com valores grandes de densidade, requer processos de obtenção dos pós elaborados. Os processos químicos de obtenção destes pós, atualmente têm sido os mais utilizados por permitirem um maior controle das características químicas e físicas (reprodutibilidade e confiabilidade) com custos atrativos, em relação aos outros processos. Valores altos de densidade relativa a verde são necessários para minimizar a quantidade de poros, estabelecer contato entre as partículas, com objetivo de aumentar a taxa de densificação das cerâmicas e minimizar o crescimento exagerado do grão na etapa de sinterização [27].

### **2.3.1 Métodos de obtenção de pós nanoparticulados**

Os métodos desenvolvidos para a produção de pós nanoparticulados incluem uma variedade de sistemas de simples ou múltiplas etapas utilizando um amplo e sofisticado espectro de métodos físicos, químicos e mecânicos. Algumas técnicas de preparação destes pós são: condensação de vapor, atrito mecânico, química de soluções, infiltração de soluções e resfriamento brusco em líquido. Todos estes métodos produzem pós com

dimensões nanométricos, mas cada método é parcialmente adaptado para um sistema específico que dependem da forma e volume da amostra [15].

### **2.3.1.1 Processo evaporação-condensação**

A produção de pós nanoparticulados pelo método de evaporação/condensação consiste na evaporação e oxidação do metal de interesse, seguida da condensação do mesmo em uma superfície fria. O procedimento é normalmente realizado em vácuo. A evaporação do metal pode ser efetuada por diversas técnicas como aquecimento de um filamento resistivo, aquecimento por plasma, aquecimento por canhão de elétrons ou aquecimento por laser. O método permite o controle físico e químico do pó resultante, e permite a obtenção de partículas com tamanhos uniformes desde a escala nano até a micrométrica, com controle da pureza química volumétrica e superficial [29].

### **2.3.1.2 Atrito mecânico**

A redução de tamanhos de partículas agregadas em moinho de alta energia é atualmente um processo bastante investigado. O processo de moagem em alta energia é realizado num moinho de esferas pela moagem do material no estado sólido na forma de pó, que resulta na modificação nos tamanhos das partículas e em um alto grau de desordem estrutural para os materiais cerâmicos, permitindo a obtenção de nanopartículas [16-17].

A operação do moinho de alta energia é simples e efetiva. O material a ser moído, é colocado no recipiente estacionário do moinho com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com aletas. As forças de impacto e cisalhamento, que incidem sobre as partículas do pó promovem a fratura destas, o que resulta na redução do tamanho, e também na dispersão homogênea da partícula [16-17].

### **2.3.1.3 Soluções químicas**

Entre os métodos químicos mais investigados para a obtenção de pós nanoparticulados, destaca-se o método sol-gel que envolve a conversão de um sol em um gel [30].

Estas reações acontecem entre moléculas reativas ou nas superfícies dos colóides. O controle das condições da reação (concentração do precursor, temperatura do solvente, etc) determina o tamanho das partículas. Este é um método de síntese de materiais inorgânicos não metálicos como vidros e cerâmicos, sendo principalmente restrito aos sistemas que contenham ou gerem óxidos. Em geral, o cátion (M) de interesse é hidrolizado a partir de uma solução contendo um excesso de agente hidrolisante. A seguir, ocorre a gelificação do sistema que é influenciada pelo pH do sistema. O líquido é removido e a dispersão coloidal é convertida em um pó com tamanhos de partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$  (ou 100 nm). Além de pós ultrafinos, outra vantagem do método é a obtenção de combinações homogêneas de dois ou mais componentes, pois a mistura dos reagentes ocorre no nível atômico em meio líquido. Os géis formados são lavados (para a remoção de moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas), filtrados, secos, calcinados e desagregados [30].

Outra rota química, que atualmente é a mais utilizada para a produção de óxidos na forma de pós com reatividade alta é a precipitação de soluções de sais precursores do óxido (geralmente hidróxidos), chamada de precipitação química [31].

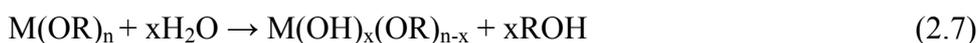
## **2.3.2 Métodos químicos de obtenção de pó**

### **2.3.2.1 Obtenção de hidróxidos por hidrólise de alcoóxidos**

Os alcoóxidos têm sido freqüentemente empregados nas sínteses de pós cerâmicos, principalmente, devido ao grau de pureza grande dos reagentes químicos e à maior facilidade de controle do processo de gelatinização, quando comparados aos géis provenientes de dispersões coloidais [32].

A transformação de uma solução contendo alcoóxido em um gel polimérico está relacionada a três tipos de reações: a hidrólise do alcoóxido, a condensação e a polimerização das espécies hidrolizadas.

A hidrólise é representada pela Equação 2.7:

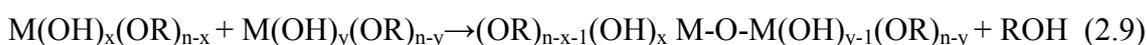
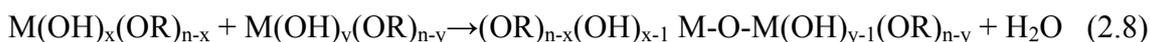


onde: M = cátion metálico

R = radical

OH = radical hidroxila

Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e a polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolizadas, formando a ligação -M-O-M- via desidratação ou desalcolização, como descrito nas Equações 2.8 e 2.9:



As cadeias dos óxidos poliméricos são construídas progressivamente e a presença do grupo alquila evita que as condensações sucessivas resultem na formação de colóides.

O tipo de solvente, a concentração dos alcoóxidos, a temperatura, o pH e a quantidade de água na solução determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização. Dependendo do ajuste desses fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel reticulado [32].

### 2.3.2.2 Obtenção de hidróxidos a partir de sais

A precipitação química é o processo onde as espécies solúveis são removidas de uma solução pela adição de um agente precipitante, que resulta na formação de um composto insolúvel chamado de precipitado. O precipitado pode então ser separado usando-se algum processo de separação física, como a sedimentação ou filtração.

Este processo é baseado na instabilidade térmica de alguns álcalis orgânicos com o aumento da temperatura e na acidificação da solução. A adição de um precipitante químico à solução ou a mudança da temperatura ou da pressão pode diminuir o limite de solubilidade e causar a nucleação e crescimento de partículas sólidas [31].

Neste processo, as características finais dos hidróxidos precipitados, como o controle das características físicas do pó (tamanho e forma de partículas e/ou de aglomerados), podem variar em função da temperatura, da concentração do sal, do pH do meio e do grau de agitação da solução-precipitado [23].

As concentrações das soluções envolvidas são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados, como também a porosidade destes aglomerados (estado de aglomeração). Quanto mais concentrada é a solução, maior é o número de núcleos que podem ser formados e maiores são as possibilidades de se ter partículas e/ou aglomerados menores. Desta forma, um grau alto de saturação da solução pode aumentar a taxa de nucleação e assim produzir partículas com tamanhos menores [23].

O grau de agitação do sistema também é importante, pois contribui para a homogeneização deste, além de dificultar a formação de aglomerados grandes. A velocidade de mistura e a temperatura devem ser controladas para se obter um precipitado com um alto grau de homogeneidade químico-estequiométrica.

Em geral, os pós obtidos pelo uso desta técnica são constituídos por aglomerados de partículas na escala nanométrica. Os pós compostos por aglomerados são desejáveis, pois devido ao caráter fraco das interações entre as nanopartículas, eles podem ser destruídos durante a conformação. Isto resulta em um corpo cerâmico com empacotamento de partículas homogêneo.

Por outro lado, se o pó é composto total ou parcialmente por agregados, mesmo com um adequado empacotamento na conformação, durante a sinterização estes podem induzir retração diferencial da microestrutura. Isto pode resultar na formação de poros consideravelmente grandes, que somente poderão ser removidos em temperatura de sinterização alta e tempo de sinterização longo, o que provocará um crescimento exagerado de grão. Além disso, a presença de agregados pode reduzir a taxa de

densificação que, além de facilitar o crescimento de grãos, limita a densidade da cerâmica sinterizada [5].

Diversas técnicas são sugeridas para controlar o estado de aglomeração das partículas dos pós durante a síntese e o processamento. Um dos procedimentos mais utilizados para evitar ou minimizar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico. Esta técnica é chamada de extração líquido-líquido. Esta etapa de remoção de água com solvente orgânico também facilita a retirada de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado, entretanto é uma técnica relativamente simples, de baixo custo, sendo que o restante da água residual é facilmente retirado durante a etapa de secagem do pó [33].

### **2.3.2.3 Obtenção de hidróxidos a partir de aluminatos**

O método clássico para produzir hidróxido de alumínio a partir de aluminato é bem descrito pelo processo Bayer, que consiste do tratamento da bauxita com solução de hidróxido de sódio. O aluminato de sódio formado é neutralizado com dióxido de carbono produzindo misturas de hidróxidos de alumínio [17].

A obtenção das fases cristalinas denominadas boemita e baierita puras por este método apresenta algumas dificuldades, pois, geralmente, obtêm-se misturas contaminadas com gibsita e óxido de sódio [17].

## **2.4 Empacotamento de partículas**

### **2.4.1 Efeitos da distribuição de tamanho de partículas**

O processamento de pós com o objetivo de reduzir a porosidade e maximizar a densificação das cerâmicas sinterizada têm motivado o estudo dos princípios fundamentais de empacotamento de partículas. A abordagem deste problema por Furnas, Andreasen, Westman, Hugill, Talbot, Gaudin e Schuhmann, entre outros investigadores [34], mostrou claramente a influência da distribuição de tamanhos de

partículas não só nas propriedades finais das cerâmicas sinterizadas (porosidade, densidade e resistência mecânica) como também nas características físicas durante o processamento de sistemas particulados, como viscosidade, escoabilidade, permeabilidade e velocidade de secagem. Empacotamentos densos são interessantes na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, cerâmicas eletrônicas, etc.

Um empacotamento monomodal de partículas (partículas com o mesmo tamanho) deixa vazios (poros) entre as partículas e na maioria dos casos essa densidade de empacotamento pode ser melhorada pela adição aleatória de partículas menores. A condição necessária é que os espaços vazios sejam preenchidos sem o aumento do volume total. De acordo com a literatura [34], em sistemas microparticulados, o empacotamento de partículas com distribuição bimodal de tamanhos (partículas com dois tamanhos diferentes) resulta em densidades maiores do que o empacotamento de partículas com distribuição monomodal de tamanhos.

O comportamento básico para um empacotamento bimodal aleatório denso, é apresentado na Figura 2.1. O volume de empacotamento, denominado volume específico (relação do volume e massa), é mostrado como uma função da composição de tamanhos de partículas para misturas compostas de partículas esféricas grandes e pequenas. Nesta figura (volume específico versus composição) pode-se determinar a composição ótima para se obter uma densidade de empacotamento máximo para um determinado sistema. O volume específico do pó ( $V$ ) é definido como o inverso da densidade aparente (Equação 2.10) [34].

$$V = 1 / (\rho f) \quad (2.10)$$

onde:  $\rho$  = densidade teórica do pó

$f$  = densidade de empacotamento da fração do pó

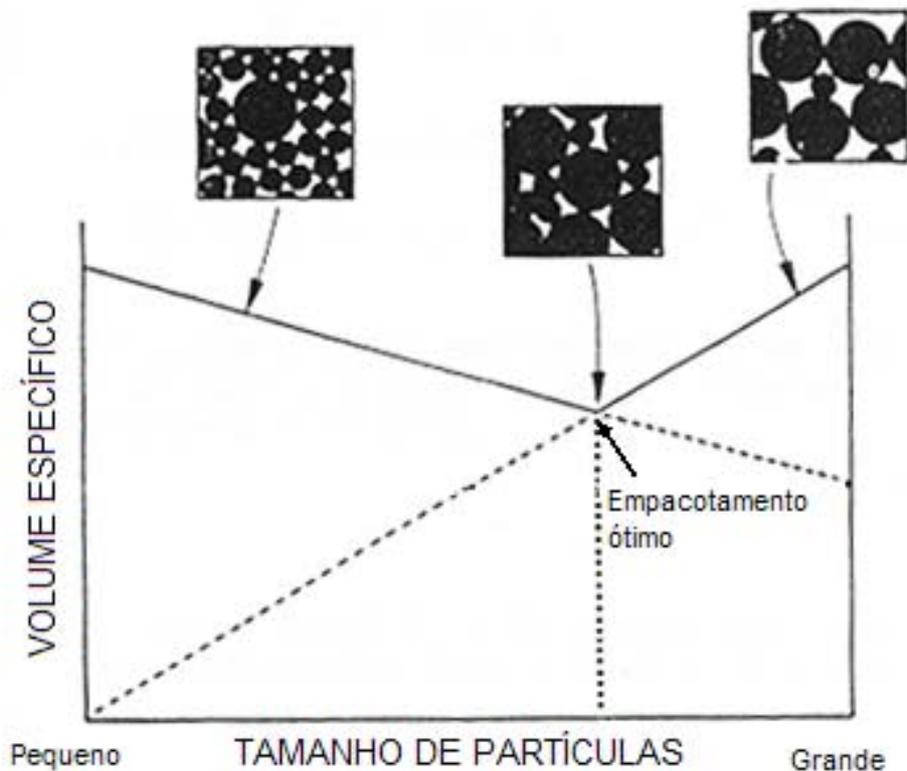


FIGURA 2.1 - Redução do volume específico para uma mistura de esferas grandes e pequenas, mostrando a condição de empacotamento máximo onde as esferas pequenas preenchem os vazios formados pelo empacotamento das esferas grandes [34].

Considerando as partículas maiores, o volume específico diminui à medida que as partículas pequenas são adicionadas. Estas ocupam os vazios deixados pelo arranjo ordenado das partículas maiores, quando estas estão em condições de empacotamento máximo. O aumento da quantidade de partículas menores resulta na diminuição da densidade de empacotamento, pois provocam um aumento na distância entre as partículas maiores. Este processo é representado pelo lado direito da Figura 2.1.

Em contraste, um recipiente preenchido com partículas pequenas, pode ter o seu volume de vazios diminuído se forem substituídos por partículas grandes (inteiramente densas). Este processo conduz a um aumento na densidade devido à eliminação dos vazios deixados pelas partículas pequenas. A substituição dos vazios pelas partículas

grandes continua até uma concentração onde as partículas grandes entrem em contato, este processo é representado pelo lado esquerdo do gráfico. O ponto com volume específico mínimo para a mistura corresponde à interseção destas duas curvas. Desta forma, é obtida a densidade máxima de empacotamento com um volume de partículas grande maior que o volume de partículas pequenas [34].

## **2.5 Processamento de pós nanoparticulados de alumina**

Existem muitas técnicas de obtenção de pós cerâmicos, entretanto apenas algumas permitem a obtenção de um grau alto de homogeneidade química e estequiométrica e uma reatividade alta, como por exemplo: a precipitação de soluções, o processo sol-gel ou a moagem de alta energia.

No entanto, o método de preparação dos pós pode afetar o grau de formação da solução sólida com seus óxidos estabilizantes de fase e a temperatura de sinterização. Partículas com tamanhos pequenos necessitam de temperatura de estabilização de fase menor para atingir o equilíbrio nas reações de estado sólido. Portanto, para otimizar as propriedades das cerâmicas à base de alumina, torna-se necessário controlar cuidadosamente todos os processos de fabricação, de forma a fornecer cerâmicas homogêneas e reproduzíveis, com microestruturas controladas [35].

### **2.5.1 Obtenção de pós nanoparticulados via precipitação química**

A técnica de precipitação de óxido hidratado a partir de soluções aquosa de nitrato comumente usa como agente precipitante básico, uma solução aquosa de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

De acordo com a literatura [35], resultados experimentais anteriores mostraram o efeito do pH, da temperatura e do tempo de reação sobre a área superficial específica do hidróxido de alumínio obtido por precipitação a partir de soluções aquosa de nitrato de alumínio e de hidróxido de amônio. Nesses estudos, observaram-se os efeitos do pH, da temperatura e do tempo de reação sobre a área superficial específica máxima dos hidróxidos de alumínio, efetuando ensaios de precipitação a valores de pH de 7 a 11, temperaturas de 25, 50, 70 e 90 °C e tempo de reação de 0 a 240 minutos. Os resultados

revelaram que ocorre o decréscimo da área superficial específica máxima com o  $\text{pH} > 9$ , quando a precipitação foi realizada na temperatura ambiente por um longo período de tempo de reação ( $> 180$  minutos). Observou-se um acréscimo da área superficial específica máxima com o  $\text{pH} \geq 7$ , quando a precipitação foi realizada em temperatura  $> 50$  °C, por um curto período de tempo de reação ( $< 60$  minutos).

A área superficial específica máxima foi obtida para o hidróxido precipitado com  $\text{pH} \geq 7$ , na temperatura  $\geq 70$  °C e tempo de reação de 60 minutos [35].

### **2.5.2 Secagem**

A secagem é a etapa importante no processo de obtenção de pós e consiste na retirada da água adsorvida fisicamente na superfície das partículas precipitadas. A secagem realizada pelo uso de calor (geralmente ao ar, em aproximadamente 100 °C) pode provocar a formação de agregados das partículas de hidróxido de alumínio. A fim de minimizar a formação destes agregados, durante todo o processo de precipitação a água é substituída por álcool, assim é possível diminuir a temperatura de vaporização e retirar com rapidez o líquido adsorvido. Desta forma, o pó é seco em condições que dificultam a formação de agregados de partículas.

### **2.5.3 Calcinação**

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizar na sua estrutura cristalina. No caso do hidróxido de alumínio, a temperatura de calcinação do pó, entre 250 a 500 °C, resulta na formação de alumina. Porém, esta etapa é crítica, pois os aglomerados de partículas tendem a se transformar em agregados, devido à difusão termicamente ativada.

A formação de agregados pelos mecanismos de difusão, o que prejudica de forma significativa as propriedades de fluidez e o grau de compactabilidade do pó e, conseqüentemente, o grau de sinterização [16].

A calcinação é utilizada também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos.

A temperatura e o tempo de calcinação devem ser suficientes para que ocorra a formação dos óxidos desejados sem que ocorra a coalescência entre as partículas primárias presentes. A temperatura de calcinação geralmente é obtida pelas técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) [16].

#### **2.5.4 Compactação**

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência mecânica suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós.

A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, criando o maior número possível de contatos partícula-partícula para promover a difusão de matéria para estes contatos e assim maximizar a taxa de densificação na etapa de sinterização. Pressões de compactação pequenas fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), como resultado da não homogeneidade na distribuição de tensões.

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compactado, dessa forma, utilizamos pressões extremamente baixas nos compactados somente para conferir forma e em seguida realizamos a prensagem isostática com pressões elevadas.

A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade. Existem basicamente duas técnicas de compactação isostática: i) corpo pré-compactado e ii) prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso o

pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico [36-37].

A utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, diminuindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico.

### **2.5.5 Sinterização**

Tratamento térmico do corpo compactado em que a temperatura ao qual o mesmo é submetido, varia de acordo com os componentes do pó inicial e dos processamentos anteriores a esta etapa.

Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma sólida estrutura. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica, preenchendo a região de contato interpartículas (poros). A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento dos grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, preenchendo os vazios existentes [37].

No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico.

A sinterização das cerâmicas à base de alumina geralmente é feita em fornos convencionais.

A prensagem a quente parece ser um método alternativo muito atrativo para se produzir cerâmicas estruturais, e pode ser usado para fabricação de componentes de forma complexa. A aplicação simultânea de pressão e calor aumenta a força para a sinterização, reduzindo ou até mesmo eliminando a necessidade de aditivos para a sinterização e diminuindo a porosidade com uma melhora na microestrutura [16].

Pesquisas vêm sendo feitas com a utilização de microondas para sinterizar o corpo cerâmico, sendo que este método oferece vantagens, como taxa de aquecimento mais rápido, curto tempo de sinterização e evita gradientes de temperatura no corpo [38-40].

Na sinterização, a manutenção das características nanoparticuladas do pó nas cerâmicas pode tornar-se um processo crítico devido à tendência inevitável do aumento do tamanho do grão na densificação, adicionado à necessidade da eliminação de poros para a obtenção de um corpo uniformemente denso e sólido.

Estudos sobre a densificação de pós nanoparticulados têm permitido um melhor conhecimento dos numerosos parâmetros que influenciam na sinterização tais como: agregação do pó, condições superficiais ou contaminação, evolução da porosidade e crescimento de grão. O controle da síntese e processamento de pós nanoparticulados tem resultado na fabricação de cerâmicas completamente densas, mesmo por sinterização convencional. Embora algumas diferenças distintas na densificação de pós nanoparticulados e microparticulados pareçam emergir e um melhor conhecimento da *nanosinterização* ter sido adquirido, o efeito específico das variáveis de densificação na densidade final e nas propriedades de *nanomateriais* ainda é uma área em plena pesquisa [6].



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As técnicas utilizadas para a obtenção do pó e o processamento da cerâmica são determinantes na fabricação de componentes cerâmicos para aplicações estruturais. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de reatividade alta (superfície específica alta), de forma a favorecer uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial (o tamanho, a forma, o estado de aglomeração/agregação das nano e/ou micropartículas e a distribuição de tamanho dos aglomerados e/ou agregados das partículas do pó) estabelecem as etapas de processamento cerâmico e a qualidade do produto final.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Óxido de alumínio - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Como óxido de alumínio micronizado, utilizou-se o pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  OP 1000, produzido pela Alcan - Alumínio do Brasil Ltda. A composição química do pó é mostrada na Tabela 3.1, de acordo com o laudo do fornecedor. Esta alumina possui um alto grau de pureza química.

TABELA 3.1 – Característica química do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  OP 1000 Alcan

ANÁLISE QUÍMICA	RESULTADOS
$\text{Al}_2\text{O}_3$	> 99,5 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,05 %
$\text{SiO}_2$	0,06 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03 %

### 3.1.2 Nitrato de alumínio - (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O)

O material precursor para a obtenção do pó de alumina nanoparticulada utilizado neste trabalho foi o pó de nitrato de alumínio, com grau p. a., produzido pela empresa LabSynth Produtos Laboratórios Ltda. A composição química deste material é apresentada na Tabela 3.2, de acordo com o laudo do fornecedor.

TABELA 3.2 – Característica química do pó de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O

ANÁLISE QUÍMICA	LIMITES	RESULTADOS
Cloretos	máx. 0,001 %	< 0,001 %
Ferro	máx. 0,002 %	< 0,002 %
Insolúveis	máx. 0,005 %	< 0,005 %
Metais pesados	máx. 0,001 %	< 0,001 %
Sulfatos	máx. 0,005 %	< 0,005 %
Teor	98-102 %	99,8 %

O álcool etílico utilizado foi fornecido pela empresa Dinâmica Química Contemporânea.

Foi utilizado hidróxido de amônio de grau analítico com PM 35,05, fornecido pela empresa LabSynth Produtos Laboratórios Ltda.

### 3.2 Procedimento experimental da obtenção e caracterização do pó nanoparticulado

A Figura 3.1 é um fluxograma representando as etapas de procedimento experimental da produção e caracterização do pó nanoparticulado de baierita.

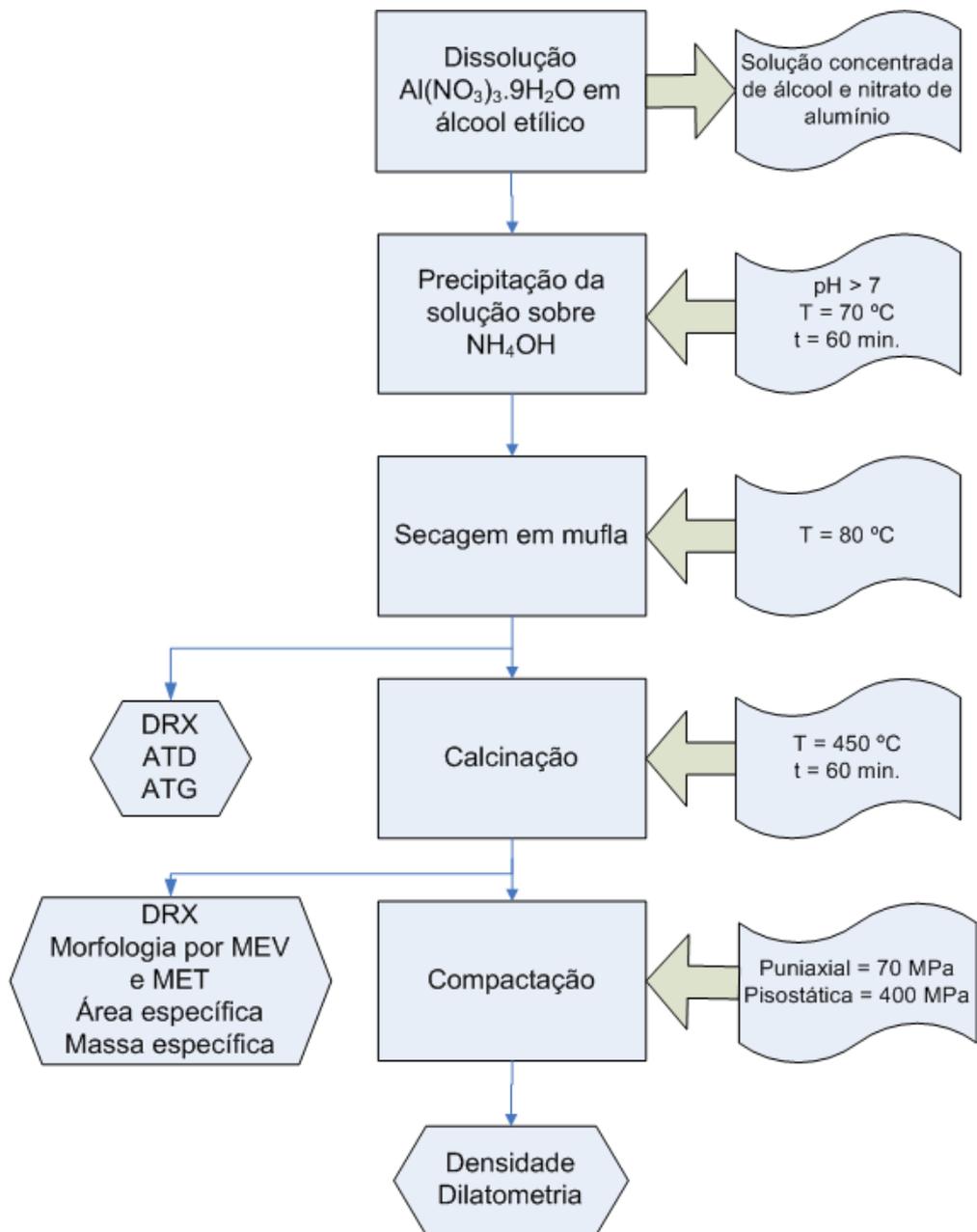


FIGURA 3.1 - Fluxograma da produção e caracterização do pó nanoparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2.1 Dissolução e precipitação de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em $\text{NH}_4\text{OH}$

Na etapa de precipitação é necessário estabelecer alguns parâmetros para a obtenção de pós majoritariamente nanoparticulados, os quais são: temperatura; agitação; pH e tempo de reação. Os valores desses parâmetros foram obtidos com base no experimento descrito no sub-item 2.5.1.

A preparação da solução que contem os cátions de interesse, foi feita pela dissolução do  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em álcool etílico e obteve-se uma solução concentrada de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A escolha do sal ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foi atribuída a sua total solubilidade em meio alcoólico o que facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio quando o mesmo é submetido à secagem. Além disto, pode-se contar com a facilidade de eliminação do íon de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) durante a hidrólise realizada em temperaturas altas ( $T > 50\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que dificilmente acontece com outros sais que necessitam de várias lavagens para a retirada do íon existente na solução. A solução saturada de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foi colocada em um pulverizador.

Um becker contendo o agente precipitante (uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e álcool etílico na proporção de 1:2) foi colocado em uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A solução foi aquecida até  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , mediu-se o pH da solução com auxílio do indicador de pH e em seguida a solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foi pulverizada em forma de névoa fina sobre o agente precipitante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), resultando em precipitados gelatinosos de cor branca. A precipitação foi conduzida sob as condições de agitação magnética constante, temperatura  $\approx 75\text{ }^\circ\text{C}$  medida por termômetro,  $\text{pH} > 7$  (monitorado pelo indicador de pH e evaporação de amônia) e tempo de reação de aproximadamente 60 minutos, medido por cronômetro. A solução de hidróxido de amônio foi usada para eventuais ajustes do pH, após a evaporação do mesmo.

Após a precipitação, iniciou-se a separação do líquido e precipitado através de um funil de Buchner com papel filtro quantitativo faixa branca sob vácuo.

A reação química referente à precipitação do hidróxido de alumínio a partir do nitrato de alumínio é dada pela seguinte reação de equilíbrio (Equação 3.1) [31]:



Toda a etapa de precipitação foi realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE), em São José dos Campos, numa capela com exaustão utilizando placa de agitação magnética com aquecimento, beakers, borifador, provetas, termômetro, cronômetro, imã magnético e indicador de pH.

As etapas subseqüentes para a finalização da produção do pó nanoparticulado são descritas nos itens 3.2.2 e 3.2.5.

### **3.2.2 Secagem**

A secagem dos pós nanoparticulados com ou sem a adição de micropartículas foi realizada em uma estufa com temperatura de aproximadamente 80 °C, o tempo de secagem variou de acordo com a quantidade de material precipitado. A etapa de secagem foi realizada no LAS/INPE, numa estufa, marca Fanem, modelo 320-SE.

### **3.2.3 Análise termogravimétrica e térmica diferencial do pó precipitado (ATG e ATD)**

As análises de ATG e de ATD foram realizadas especialmente para determinar os valores das temperaturas de desidratação (perda de água estrutural) e de calcinação do pó obtido neste trabalho.

Para a obtenção das curvas de ATG e de ATD utilizou-se uma massa de aproximadamente 74 g que foi submetido a uma variação de temperatura de 15 °C a 1000 °C e uma taxa de aquecimento de 10° C/min, em condição ambiente de atmosfera .

Os ensaios foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), em Cachoeira Paulista, utilizou-se uma termobalança, marca Setaram, modelo TG\_DTA92.

### **3.2.4 Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos pós utilizados neste trabalho (nanoparticulado e comercial). Foram

obtidos difratogramas de raios X do pó nanoparticulado, obtido por precipitação, antes e após cada etapa de desidratação e de mudanças de estrutura cristalina até 600 °C, com o objetivo de auxiliar na escolha da menor temperatura para a calcinação deste pó.

A difração de raios X foi realizada no LAS/INPE, num difratômetro de raios X, marca Philips, modelo PW3710, com anodo de cobre e radiação  $K_{\alpha}$ , no intervalo angular  $2\theta$  de 10 a 80°, passo angular 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos.

### **3.2.5 Calcinação do pó obtido**

A calcinação foi realizada principalmente para a transformação do hidróxido de alumínio em óxido de alumínio e também para a retirada de água não constitucional remanescente do processo de precipitação.

A temperatura de calcinação foi obtida a partir das curvas de ATG e de ATD.

O pó nanoparticulado com ou sem adição de micropartículas foi calcinado num cadinho de alumina na temperatura de 450 °C por 1 hora, com a taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento lento.

As calcinações foram realizadas no LAS/INPE, num Forno tipo mufla, marca EDG, modelo 3P-S.

### **3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia e a distribuição dos tamanhos das partículas nos pós micro e nanoparticulados, além de contribuir para a observação da microestrutura das cerâmicas após a sinterização.

Para a observação dos pós e das cerâmicas foi necessário realizar um recobrimento de ouro, para que as superfícies das amostras se tornassem condutoras.

As imagens das superfícies de fratura das cerâmicas foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura, no LAS/INPE, marca JEOL, modelo JSM-5310 e no Laboratório de Integração e Testes (LIT/INPE), marca LEO, modelo 440.

### **3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para observar o tamanho e a forma das nanopartículas formadoras dos aglomerados do pó nanoparticulado.

A observação foi realizada no pó obtido neste trabalho após a calcinação na temperatura de 450 °C por 1 hora. Para a análise, o pó foi disperso em etanol com auxílio de ultrassom e depois colocado sobre uma tela de cobre recoberto com material polimérico.

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS, modelo CM200 do Instituto de Química da UNESP, em Araraquara.

### **3.2.8 Área superficial específica dos pós por BET**

A análise da área superficial específica permite a obtenção de informações relacionadas às partículas e aos poros presentes no pó.

Esta técnica foi utilizada para comparar a área superficial do pó nanoparticulado com o pó microparticulado e verificar a razão entre eles, além de servir para confirmar a presença de nanopartículas, que apresentam uma elevada área superficial quando estão na forma de aglomerados.

A determinação da área superficial específica dos pós foi realizada pelo uso do método BET, que utiliza a adsorção superficial de moléculas do nitrogênio no estado gasoso. Para a preparação das amostras realizou-se um pré-tratamento térmico dos pós na temperatura de 200 °C por 2 horas sob vácuo, para a remoção de moléculas de água ou outra substância absorvida e adsorvida na superfície do pó e em seguida o pó foi depositado no porta amostra do equipamento.

Os ensaios foram realizados no LCP/INPE, pela técnica B.E.T. por adsorção de nitrogênio, marca Quantachrome Nova, modelo 1000.

### **3.2.9 Massa específica real**

A massa específica real foi determinada por picnometria de hélio, a técnica emprega o princípio de Arquimedes do deslocamento de fluido para determinar o volume da amostra.

Esta técnica foi utilizada para verificar a massa específica dos pós microparticulado e nanoparticulado após calcinação.

Neste método a amostra do pó foi colocada dentro de uma câmara após um pré-tratamento térmico em 120 °C por 2 horas em vácuo, para a remoção de moléculas de água ou outra substância absorvida e adsorvida na superfície do pó.

Os ensaios foram realizados no LCP/INPE, utilizando um picnômetro de hélio, marca Multivolume Pycnometer, modelo 1305.

### **3.2.10 Compactação**

Para a confecção de corpos de prova compactados utilizou-se de um molde de aço com diâmetro interno de 10 mm e a espessura das amostras compactadas foi de  $\approx 4$  mm.

O molde de aço recebeu uma fina camada de lubrificante (estearina) e o pó foi pré-compactado por prensagem uniaxial com a pressão de 70 MPa [41]. A prensagem uniaxial foi realizada no LAS/INPE, em uma prensa uniaxial de laboratório da marca Tecnal.

A conformação final dos compactados foi feita por prensagem isostática com a pressão de 400 MPa, utilizando um molde de latex. A prensagem isostática foi realizada na Divisão de Materiais (AMR/CTA), em São José dos Campos, em uma prensa isostática da marca Weber, modelo 83.21.

### **3.2.11 Densidade aparente dos compactos a verde**

A densidade aparente dos compactados antes da etapa de sinterização foi utilizada para verificar a condição de máxima densidade de empacotamento entre as duas misturas de pós micro e nanoparticulado.

Os dados de massa e dimensões dos corpos de provas após compactação uniaxial e isostática, respectivamente, foram feitos com o uso de uma balança e de um

micrômetro no LAS/INPE, utilizando uma balança digital, marca Marte, modelo AS5500.

### **3.2.12 Dilatometria**

Os dados obtidos nos ensaios de dilatometria foram utilizados para se determinar a melhor temperatura de sinterização das diversas composições de alumina. As amostras foram prensadas por prensagem uniaxial com uma pressão de 70 MPa, em um molde com diâmetro de 9 mm e espessura variando de 11 a 15 mm e seguida de prensagem isostática com uma pressão de 400 MPa.

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico na faixa de temperatura de 20 °C a 1500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera ambiente.

Os ensaios de dilatometria foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), em São Carlos, utilizando um dilatômetro, marca Netzsch, modelo DIL 402E.

## **3.3 Procedimento experimental da mistura do pó comercial com o pó nanoparticulado**

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma da obtenção e caracterização das misturas dos pós micro e nanoparticulados, da produção das cerâmicas até a sinterização e sua caracterização, além da caracterização do pó comercial.

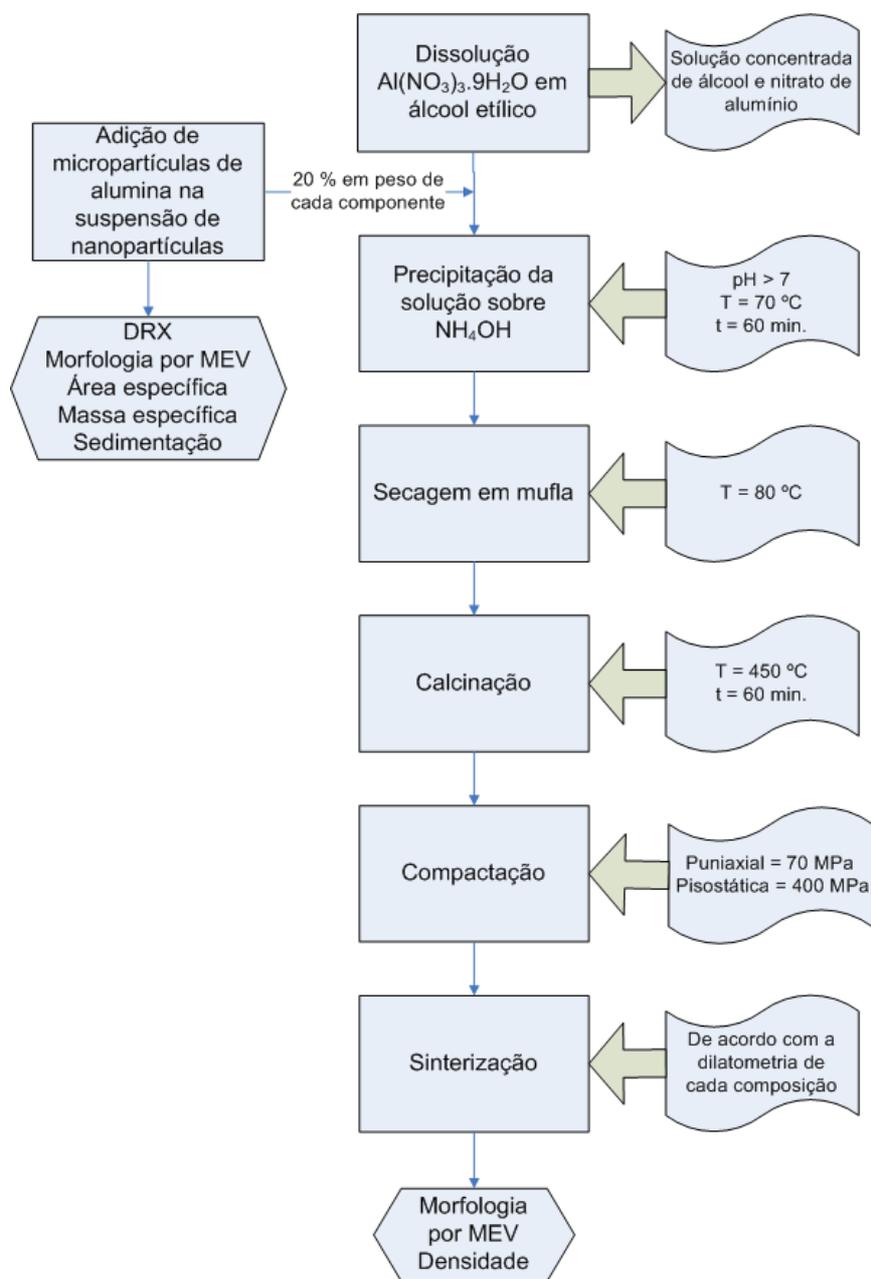


FIGURA 3.2 - Fluxograma da obtenção e caracterização da mistura de pós (nanoparticulado e microparticulado) e das cerâmicas sinterizadas.

### 3.3.1 Distribuição de tamanhos de partículas do pó comercial

A técnica de sedimentação foi utilizada para determinar a distribuição de tamanhos de partículas dos pós microparticulados comerciais disponíveis no laboratório e assim auxiliar na escolha da alumina a ser utilizada na mistura do pó nanoparticulado.

Para a realização do ensaio a alumina foi diluída em água, utilizando pirofosfato de sódio como agente dispersante de partículas sólidas.

A medida distribuição de tamanhos de partículas do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microparticulado comercial foi realizada no Instituto de Pesquisa Energia Nuclear (IPEN), em São Paulo, em um analisador de partículas, marca CILAS, modelo 1064.

Para o estudo de empacotamento utilizou-se a mistura de dois pós de alumina com distribuição de tamanhos de partículas diferentes. O primeiro componente é um pó composto por partículas de tamanhos predominantemente na escala micrométrica comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  OP1000 - Alcan). O segundo componente um pó composto por partículas com tamanhos majoritariamente na escala nanométrica, obtido pela técnica de precipitação a partir de solução de nitrato de alumínio.

Neste trabalho, foram estudados os pós micro e nanoparticulados e quatro misturas destes pós com quantidades diferentes de cada componente, variando de 20 % em peso de cada componente, o que resultou nas seguintes composições destas misturas de pós:

- 1° - pó de alumina com 100 % de nanopartículas;
- 2° - pó de alumina com 80 % de nanopartículas e 20 % de micropartículas;
- 3° - pó de alumina com 60 % de nanopartículas e 40 % de micropartículas;
- 4° - pó de alumina com 40 % de nanopartículas e 60 % de micropartículas;
- 5° - pó de alumina com 20 % de nanopartículas e 80 % de micropartículas;
- 6° - pó de alumina com 100% de micropartículas.

As misturas dos pós micro e nanoparticulados foram realizadas durante a etapa de precipitação, com o objetivo de aumentar a homogeneidade das misturas destes dois componentes. O pó microparticulado foi incorporado à solução em que ocorria a precipitação do hidróxido de alumínio com o auxílio de uma espátula, sob agitação magnética. As etapas de secagem, de calcinação e de compactação foram as mesmas

estabelecidas para o pó nanoparticulado, descritas respectivamente, nos itens 3.2.2, 3.2.5 e 3.2.10. A caracterização do pó comercial foram as mesmas realizadas para o pó nanoparticulado descritos nos itens 3.2.4, 3.2.6, 3.2.8 e 3.2.9, além da distribuição de tamanhos de partículas descrita abaixo. As caracterizações das cerâmicas compactadas seguiram as descritas nos itens 3.2.11 e 3.2.12 e após sinterização o item 3.2.6.

### **3.3.2 Sinterização dos compactados**

A etapa de sinterização foi realizada para obter a densificação da cerâmica e obtenção da alumina.

Para determinar a temperatura de sinterização utilizou-se a técnica de dilatométrica.

As cerâmicas de alumina compostas por 20, 40 e 60 % de pó nanoparticulado e 100 % de pó microparticulado, foram sinterizadas em três temperaturas diferentes (1500, 1550 e 1600 °C) todas com patamar de 3 horas, taxa de aquecimento de 10 °C/min, esses valores foram estabelecidos devido a não determinação da temperatura de retração linear máxima causada pela interrupção do ensaio de dilatométrica em 1500 °C.

A amostra de alumina compactada composta por 80 % de pó nanoparticulado, foi sinterizada em duas temperaturas diferentes (1100 e 1400 °C) com patamar de 3 horas, taxa de aquecimento de 10° C/min. Esses valores foram determinados analisando as curvas de retração linear dada pelo ensaio de dilatométrica, que apresentou duas temperaturas onde ocorreram à taxa de retração máxima.

A amostra de alumina compactada composta por 100 % de pós nanoparticulados foi sinterizada em 1250 °C com patamar de 3 horas, taxa de aquecimento 10 °C/min. Esse valor foi atribuído à máxima retração linear apresentada pela derivada da curva de retração linear dada pelo ensaio de dilatométrica.

Devido à presença de dois patamares de sinterização em algumas composições das cerâmicas de alumina, escolheu-se a amostra composta por 80 % de pó nanoparticulados, para verificar o efeito da densificação nos dois patamares de temperatura que a amostra apresentou bem definidos pela derivada da retração linear.

As sinterizações realizadas em temperaturas acima de 1250 °C foram realizadas no CTA/IAE/AMR, num forno tipo câmara, marca Lindiberg/Blue, modelo

BF51664PC-1. As sinterizações nas temperaturas de 1100 e 1250 °C foram realizadas no LAS/INPE, num forno tipo câmara, marca Brasimet, modelo K150.

### **3.3.3 Densidade aparente das cerâmicas sinterizadas**

A densidade aparente foi medida segundo a técnica de Arquimedes, para verificar o grau de densificação das cerâmicas após as diversas temperaturas de sinterização às quais foram submetidas [42].

Para a obtenção da densidade aparente da amostra é necessário obter os valores de massas seca, úmida e imersa.

Para obter os valores da massa seca foi necessário fazer um tratamento térmico prévio nas amostras colocando-as em estufa na temperatura de 100 °C por um período de 1 hora e em seguida realizar a pesagem em uma balança analítica.

Para obter os valores da massa imersa é necessário garantir um adequado preenchimento dos poros com água. Desta forma as amostras foram fervidas em água a uma temperatura de 100 °C por um período de 1 hora, em seguida as amostras foram colocadas em um dispositivo que as mantinham suspensa dentro de um recipiente com água que permanecia sobre a balança analítica enquanto se realizava a medida.

Para obter os valores da massa úmida, utilizou-se a amostra imersa e com o auxílio de um pano úmido retirou-se o excesso de água e pesou-se a amostra em uma balança analítica.

As medições foram realizadas no CTA/IAE/AMR, numa balança digital, marca Marte.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Características do pó microparticulado (comercial)

As características físicas do pó de alumina (OP1000 da Alcan) são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2 e na Tabela 4.1. Pode ser observado que o maior volume de partículas está na faixa submicrométrica de tamanhos, sendo que o diâmetro médio de partículas deste pó de alumina é de  $0,36 \mu\text{m}$ .

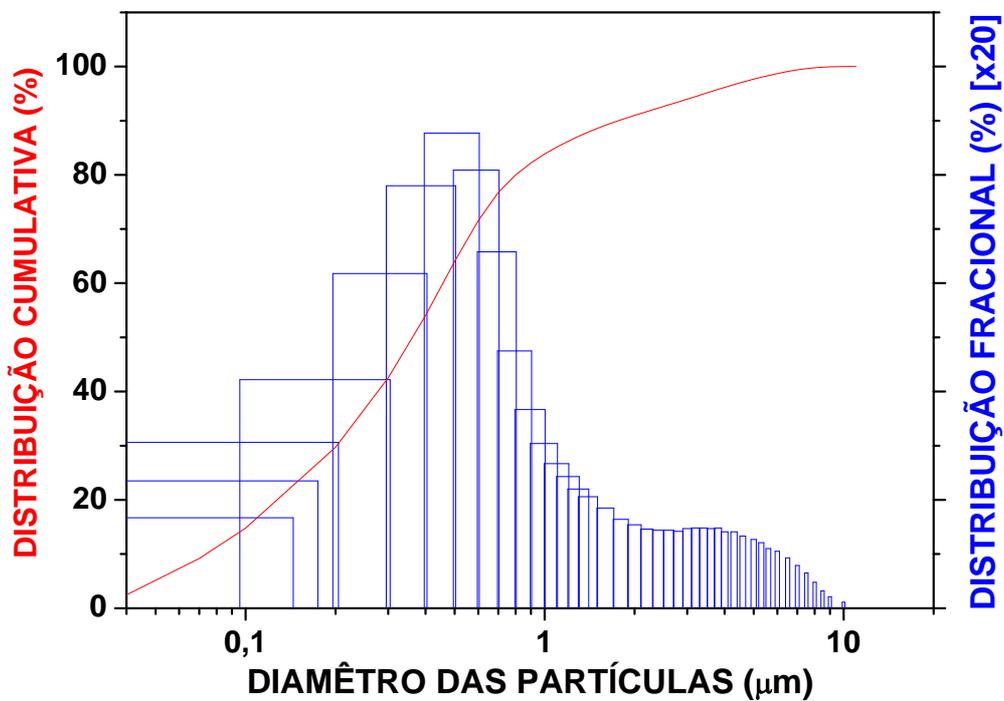


FIGURA 4.1 - Histograma e distribuição tamanhos de partículas cumulativa do pó microparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (OP 1000 - Alcan).

TABELA 4.1 – Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do pó microparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (OP 1000 - Alcan).

CARACTERÍSTICA	DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )
Diâmetro em 10%	0,07
Diâmetro em 50%	0,36
Diâmetro em 90%	1,77

Na Figura 4.2 é mostrada a imagem obtida por MEV do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observa-se que este pó é composto por agregados com forma irregulares.

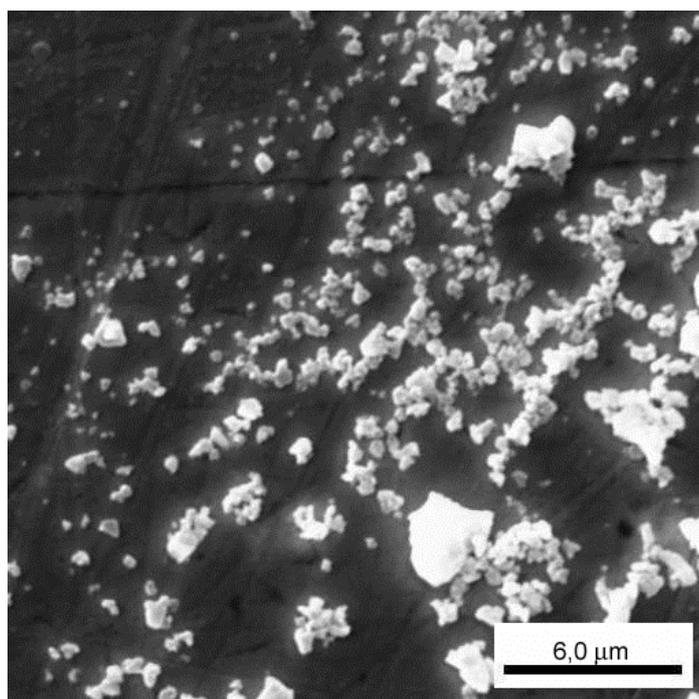


FIGURA 4.2 - Imagem obtida por MEV do pó microparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O difratograma de raios X do pó microparticulado de alumina mostra a presença majoritária da fase alfa ( $\alpha$ ) (Figura 4.3).

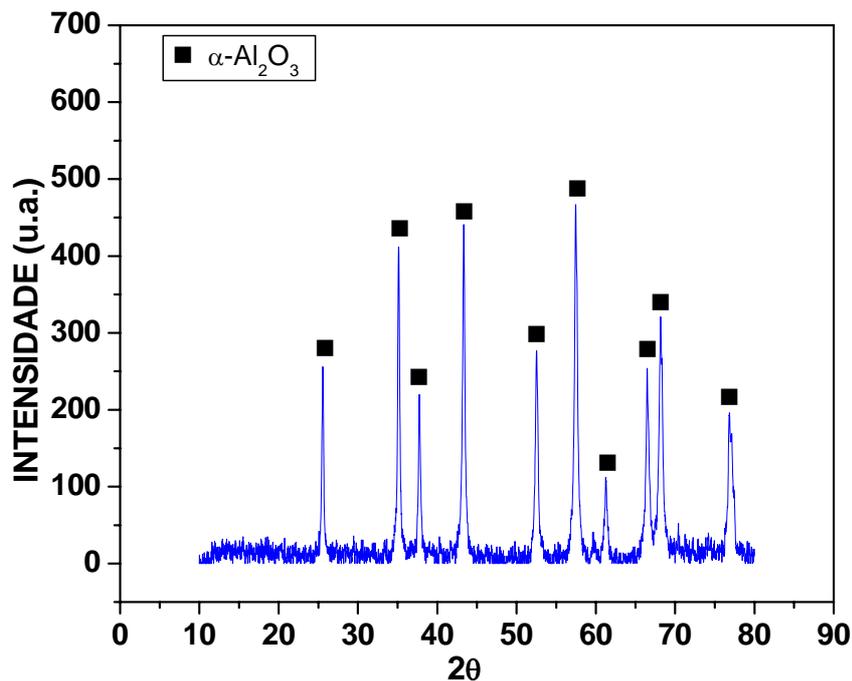


FIGURA 4.3 - Difratoograma de raios X do pó microparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (OP 1000 - Alcan).

#### 4.2 Características do pó nanoparticulado (produzido)

A Figura 4.4 mostra as curvas de ATD e de ATG do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) produzido neste trabalho.

Na curva de análise termodiferencial se observa: i) um pico endotérmico em 140 °C, na região de evaporação da água absorvida e adsorvida (de 0 a aproximadamente 240 °C), ii) um pico exotérmico na temperatura de 260 °C, associado à perda da água constitucional (ou de hidratação) que ocorre entre 240 a 460 °C e iii) uma região de 460 até 860 °C, com ponto máximo em cerca de 550 °C, associada às transformações de fases cristalinas do material. De acordo com a literatura [21-22], picos exotérmicos são provenientes da transformação de fase de hidróxido para óxido e acima de 600 °C ocorre transformações de fases da alumina (basicamente  $\eta \rightarrow \theta$  e  $\theta \rightarrow \alpha$ , podendo ainda ter outras fases presentes simultaneamente dentro de uma mesma partícula).

A curva de análise termogravimétrica apresenta uma perda de massa na faixa de temperatura de 0 a 290 °C, devido à evaporação de água absorvida e adsorvida na

superfície das partículas do pó. Na faixa de temperatura de 290 a 600 °C, a curva mostra a perda de massa associada à decomposição da água constitucional (desidratação).

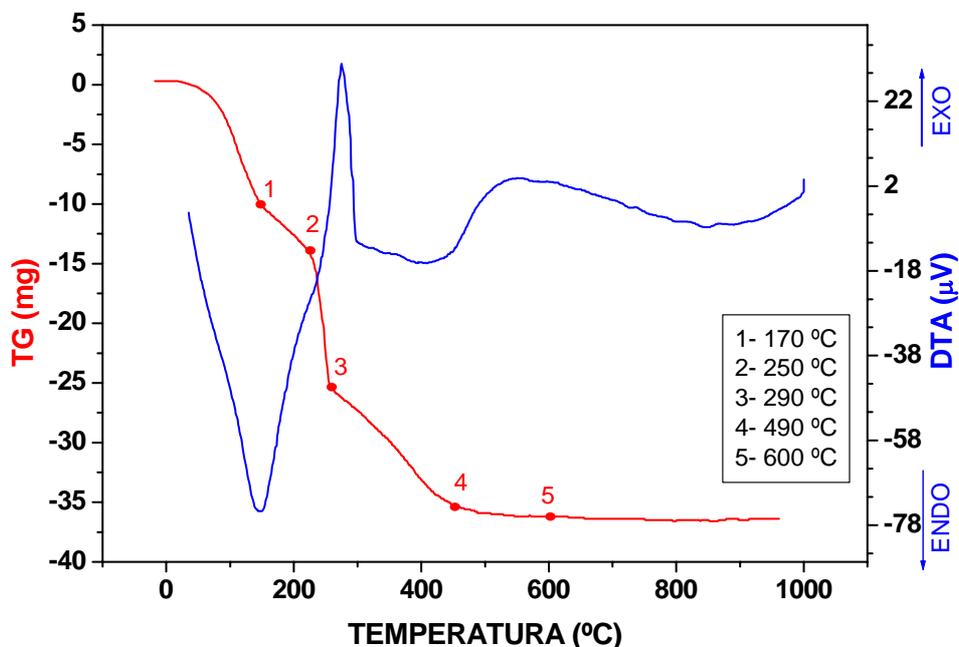


FIGURA 4.4 - Curva de análise por ATD/ATG do pó obtido neste trabalho.

As análises dos difratogramas de raios X do pó tratado em diferentes temperaturas (Figura 4.5) indicam a presença de baierita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) no material apenas seco e tratado termicamente até 290 °C. Na amostra de pó tratada em 490 °C é possível identificar a presença da fase cristalina  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O difratograma de raios X realizado na amostra tratada em 600 °C indica que a baierita foi totalmente transformada em alumina na fase  $\eta$ . Deve-se considerar que como os picos são largos, a presença de outras fases cristalinas presentes no material é difícil de ser identificada.

O alargamento dos picos de difração de raios X é um indicativo forte de que o material é composto por cristais muito pequenos (com tamanhos na escala nanométrica).

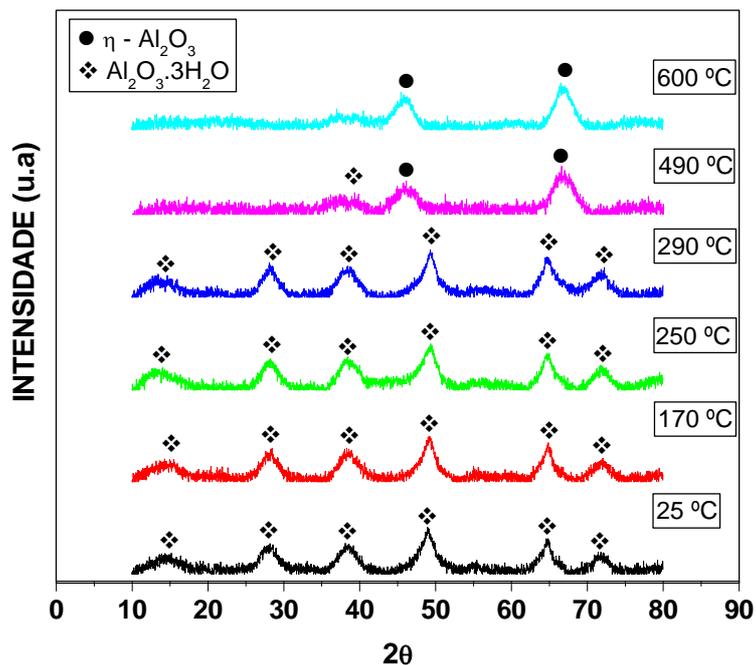
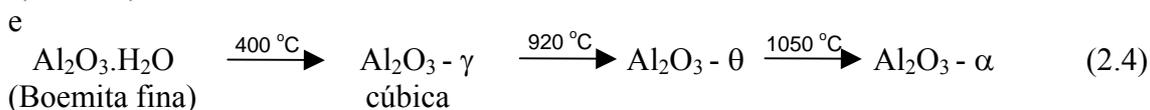
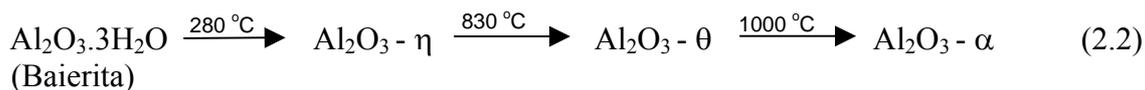


FIGURA 4.5 - Difratomogramas de raios X do pó obtido neste trabalho e tratado termicamente em diversas temperaturas.

As análises da curva de ATD e dos difratogramas de raios X indicam que ocorrem duas reações, que são dadas pelas Equações 2.2 e 2.4:

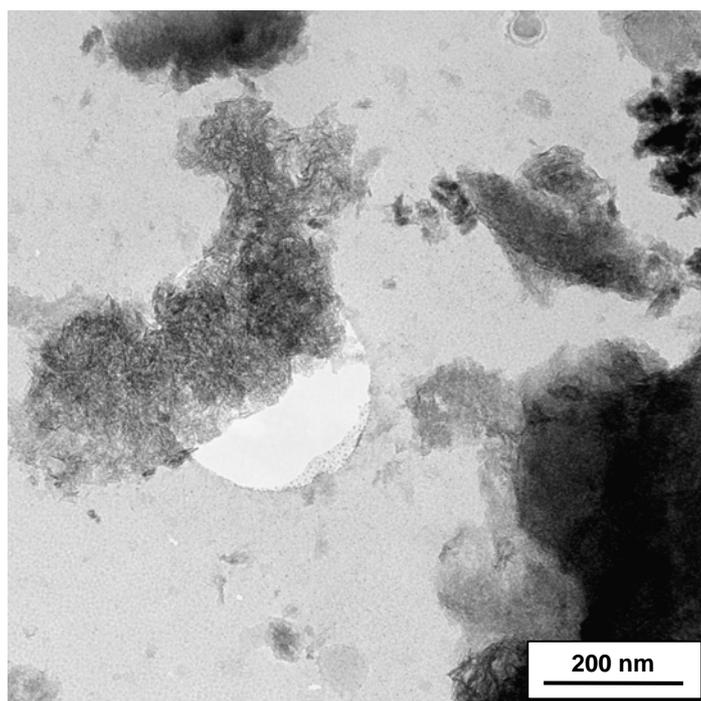


Estas equações indicam que o pó precipitado é composto por uma mistura de baierita e boemita.

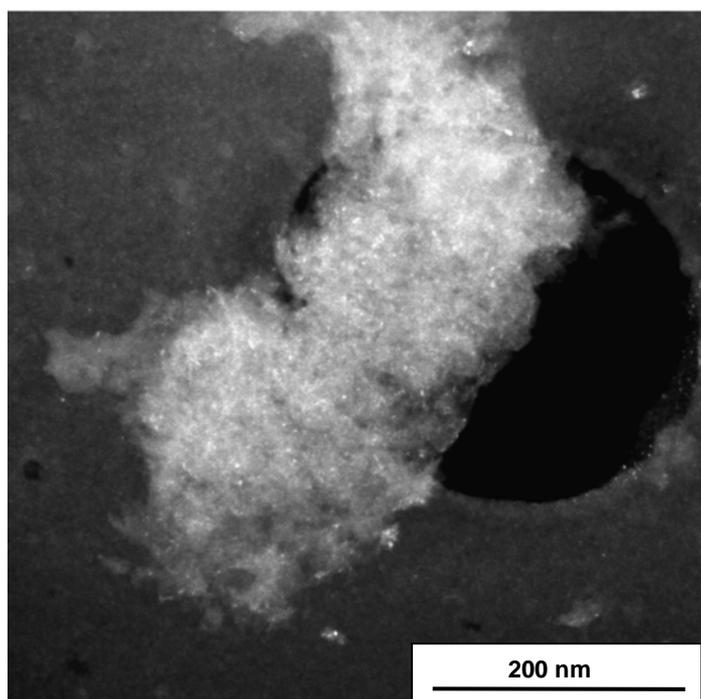
Considerando que a partir de 450 °C a perda de massa é pequena (menor do que 10 %), esta temperatura foi adotada para a calcinação deste material de forma a diminuir as chances de formação de agregados de partículas no pó. De acordo com as análises por ATG-ATD e difração de raios X este pó é composto por  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \eta$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ .

A análise do pó obtido após o tratamento térmico (calcinação) em 450 °C, por microscopia eletrônica de varredura resultou na formação de um gel (colóide) com algumas partículas microestruturadas dispersas. O MEV utilizado não possui resolução para mostrar as partículas presentes no gel.

Como não foi possível observar as partículas componentes do pó de alumina obtido neste trabalho, devido ao seu tamanho muito pequeno, este material foi observado por microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 4.6 são mostrados as partículas do pó de alumina, onde podem ser observados aglomerados de partículas muito pequenas, cujas dimensões são difíceis de serem determinadas.



(a)



(b)

FIGURA 4.6 - Fotomicrografias obtidas em MET do pó obtido após o tratamento térmico em 450 °C: a) campo claro e b) campo escuro.

### 4.3 Características da mistura de pós micro e nanoparticulados

Os valores de área superficial mostrados na Tabela 4.2 indicam que o pó de alumina obtido neste trabalho é composto por aglomerados de partículas. O valor da área superficial é de aproximadamente 50 vezes maior que o pó microparticulado comercial.

A massa específica real dos pós de alumina (Tabela 4.2) indica que o pó microparticulado possui um valor de massa específica próximo da densidade teórica ( $3,98 \text{ g/cm}^3$ ) e o pó nanoparticulado calcinado apresenta um valor de massa específica baixa, provavelmente decorrente do estado de agregação e/ou aglomeração do pó.

TABELA 4.2 – Valores de área superficial e de massa específica real dos pós de alumina micro e nanoparticulado.

$\text{Al}_2\text{O}_3$	ÁREA SUPERFICIAL ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	MASSA ESPECÍFICA ( $\text{g/cm}^3$ )
Microparticulado	5,55	3,957
Nanoparticulado	258,6	2,787

A Figura 4.7 indica que a maior densidade ocorre com a amostra de alumina composta de 100 % microparticulados.

Deve-se considerar que o pó nanoparticulado possui uma ampla distribuição granulométrica contendo diversos tamanhos de partículas de forma a otimizar o empacotamento. As partículas ou aglomerados de partículas menores que são fracamente ligadas são destruídos durante a compactação. Esses aglomerados agem de forma a preencher os espaços vazios deixados pelas partículas maiores. Desta forma, as misturas dos pós micro e nanoparticulados deverão ter comportamentos semelhantes aos pós com distribuição bimodal de tamanhos de partículas na escala micrométrica, ou seja, existe um ponto entre os extremos (micro e nanoparticulado) onde ocorre o ótimo empacotamento de partículas.

No entanto, este estudo visa à mistura dos pós micro e nanoparticulado para obter uma diminuição da temperatura de sinterização das cerâmicas, em relação ao pó microparticulado. Desta forma, foi realizado um estudo do comportamento em retração linear das cerâmicas preparadas com os pós micro e nanoparticulado e suas misturas, a fim de identificar relações entre a compactabilidade dos pós e a sinterabilidade.

Estudos sobre empacotamento de partículas em sistema microparticulado mostram que a combinação de partículas com distribuição bimodal resultam em densidades mais altas do que a de partículas com distribuição monomodal [33]. Verificou-se que no sistema bimodal utilizando nanopartículas, além do preenchimento dos espaços vazios deixados pelas micropartículas possivelmente ocorre à interação das nanopartículas na superfície das micropartículas formando pequenas rugosidades que dificultam o preenchimento total dos espaços vazios, além de contribuir para a diminuição da fluidez durante o preenchimento.

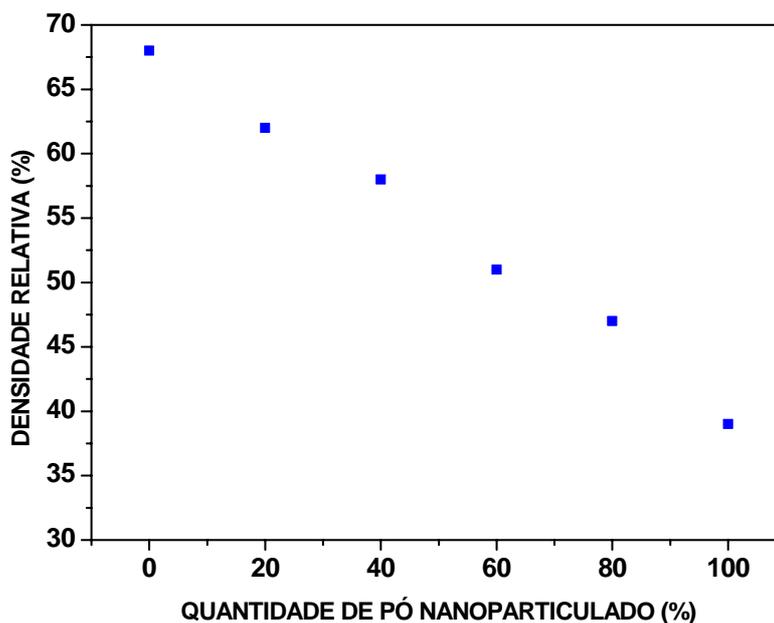


FIGURA 4.7 - Densidade relativa das cerâmicas a verde de  $Al_2O_3$ , obtidas a partir das misturas de pós micro e nanoparticulados compactados por prensagens uniaxial e isostática.

Para aumentar a densidade a verde se faz necessário a utilização de altas pressões, que são obtidas somente por equipamentos que utilizam um meio transmissor de pressão adequado.

Na Figura 4.8 observou-se que a curva de retração linear na sinterização da cerâmica de alumina produzida com 100 % de pó nanoparticulado, mostra uma retração parcial em 1250 °C, porém continua retraindo até 1500 °C, que é a temperatura máxima do ensaio. Desta forma, a temperatura de término da retração não pode ser observada. A cerâmica de alumina produzida com 100 % de pó microparticulado, por sua vez, mostrou maiores temperaturas de retração e não foi possível a determinação da temperatura de retração máxima pela interrupção do ensaio em 1500 °C.

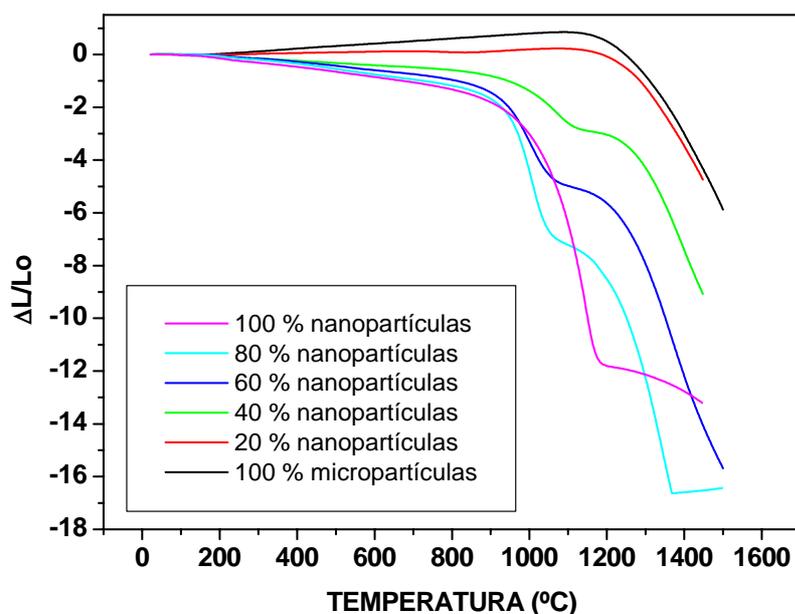


FIGURA 4.8 - Curvas de retração linear das misturas de pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro e nanoparticulados.

Apenas a curva de retração linear referente à cerâmica produzida com 80 % de pó nanoparticulados e 20 % de pó micro apresentou uma curva completa na faixa de temperatura do ensaio, sendo que a partir de 1400 °C a retração linear cessa.

A presença de nanopartículas no compactado inicial mostra que para quantidades maiores que 20 % temos duas temperaturas bem definidas nas quais ocorrem à retração (alta taxa retração). A primeira temperatura entre 1000 °C e 1100 °C, esta associada à densificação das nanopartículas e a outra temperatura acima de 1300 °C é relativa a densificação das micropartículas.

Pode-se avaliar a porcentagem de retração em função da temperatura e observamos que a retração é maior para os pós nanoparticulados e reduz à medida que se acrescenta o pó microparticulado.

A análise comparativa das curvas de retração linear da Figura 4.8, confirma que a adição de nanopartículas contribui para a diminuição da temperatura de sinterização.

A derivada da curva de retração linear apresentada na Figura 4.9, mostra as temperaturas onde as taxas de retração linear são máximas. A amostra produzida com 100 % de pó nanoparticulado apresenta uma taxa de retração máxima na temperatura de 1250 °C e acima disto irá sofrer outra retração menos acentuada. Pode ser observado que os compactados produzidos com 40, 60 e 80 % de pó nanoparticulado apresentam duas temperaturas onde ocorrem altas taxas de retração, o pico de temperatura menor associado às sinterizações das nanopartículas e o pico de temperatura maior às sinterizações de micropartículas. No entanto, nos três casos, os picos associados à densificação das nanopartículas ocorrem em temperaturas menores do que para a cerâmica produzida somente com pó nanoparticulado. A compreensão deste comportamento requer estudos mais sistemáticos que deverão ser realizados em trabalhos posteriores. No entanto, a ocorrência de duas temperaturas de máxima retração da cerâmica durante a sinterização é um indicativo de que a mistura dos pós micro e nanoparticulados não foi homogênea.

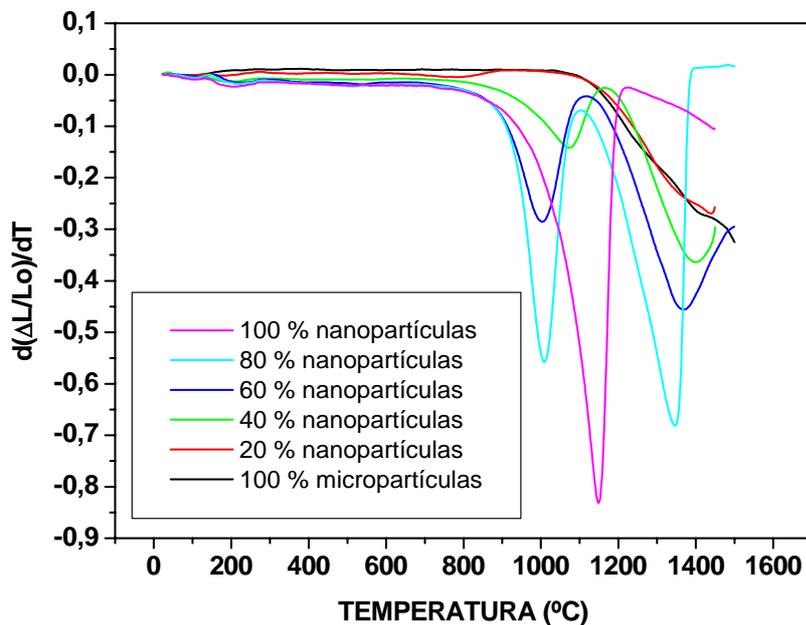


FIGURA 4.9 - Derivada da curva de retração linear dos compactados dos pós de alumina micro e nanoparticulados e suas misturas, durante a sinterização.

#### 4.4 Características das cerâmicas sinterizadas

##### 4.4.1 Densidade relativa

Os valores das densidades relativas das cerâmicas produzidas nas diversas temperaturas de sinterização são apresentados na Figura 4.10. As cerâmicas produzidas com os pós nanoparticulados e suas misturas com os pós microparticulados apresentam valores de densidade relativamente baixos.

No gráfico pode-se observar que a cerâmica composta por 80 % de nanoparticulados apresenta uma densidade de 54 % na temperatura de 1100 °C onde ocorre a primeira máxima taxa de retração linear e 77 % na temperatura de sinterização de 1400 °C, onde ocorre o término do segundo estágio de sinterização das partículas, esses valores são bem baixos para uma cerâmica de alumina densificada que pode atingir uma densidade de 97 %.

A cerâmica composta por 100 % de nanoparticulados apresentou uma densidade relativa de 54 % para a temperatura de sinterização de 1250 °C, esse valor foi extremamente baixo, este resultado é esperado devido à baixa densidade a verde apresentada na Figura 4.7.

Na temperatura de 1500 °C observou-se um aumento gradativo da densidade à medida que se adiciona micropartículas no sistema, como resultado tem-se a densidade de 89 % para a cerâmica composta por 100 % de microparticulados, valor considerado baixo conforme comentado anteriormente

Na temperatura de 1550 °C observa-se que os valores de densidade têm um pequeno aumento em relação à temperatura anterior, fornecendo uma densidade relativa de 92 % para a cerâmica composta por 100 % microparticulado e para os demais valores inferiores a 88 %.

Na temperatura de 1600 °C observa-se que as cerâmicas compostas por 20, 40 e 60 % nanoparticulados não tem alteração da densidade em relação à temperatura anterior, pode-se dizer que acima de 1600 °C não irá ocorrer aumentos significativos da densidade nestas cerâmicas, porém os valores continuam baixos em relação à cerâmica composta por 100 % microparticulado que atingiu uma densidade de 94 %.

Pode-se concluir que quanto maior a quantidade de microparticulados no sistema maior a densificação da amostra, isso ocorre devido alguns fatores mencionados anteriormente, que são característicos do pó nanoparticulado: presença de aglomerados e aumento da fricção entre as partículas que ocasionam o mau empacotamento das partículas durante a etapa de prensagem e que dificultam a densificação na etapa de sinterização devido à presença de grande quantidade de poros grandes.

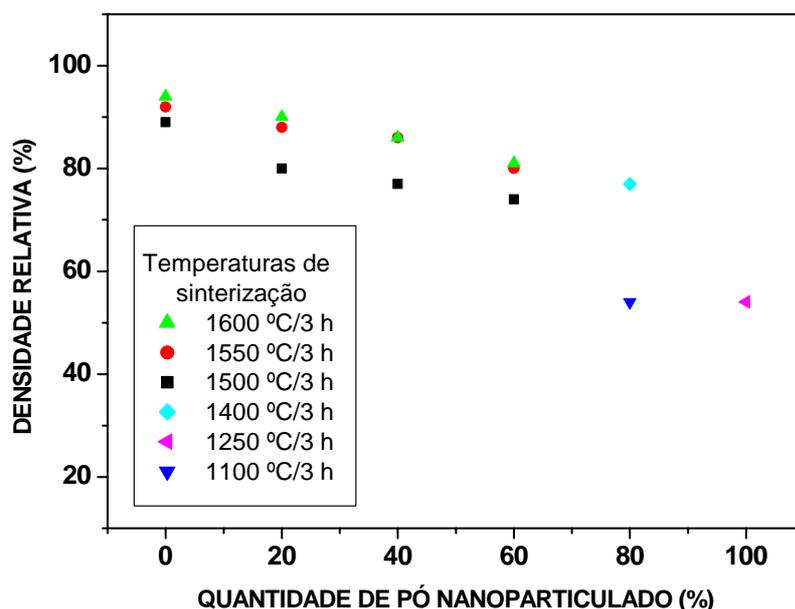


FIGURA 4.10 - Densidade relativa das cerâmicas sinterizadas em diversas temperaturas e obtidas a partir das mistura de pós micro e nanoparticulados.

Os valores de densidade relativa, poderão ser melhorados com a otimização das características físicas dos pós nanoparticulados calcinados e da homogeneidade das suas misturas aos pós microparticulados.

#### 4.4.2 Microestruturas das cerâmicas sinterizadas

As superfícies de fratura das cerâmicas produzidas e sinterizadas neste trabalho são mostradas nas Figuras 4.11 a 4.16. As temperaturas de sinterização utilizadas foram selecionadas de acordo com as curvas mostradas nas Figuras 4.8 e 4.9, considerando a temperatura na qual a retração máxima termina, ou seja, final do segundo estágio da sinterização (isolamento dos poros). Portanto, nesta investigação, não se espera atingir a densificação final das cerâmicas, o qual deverá ser realizado em trabalho futuro.

Nesta investigação não foi utilizado MgO, que evita o crescimento exagerado de grãos da alumina, pois o objetivo foi estudar o comportamento na sinterização de

partículas micro e nanoestruturadas sem a influência de qualquer tipo de aditivo de sinterização.

Na Figura 4.11 é mostrada a imagem obtida no MEV da cerâmica composta de 100 % de nanopartículas e submetida à temperatura de sinterização em 1250 °C por 3 horas.

Nas Figuras 4.11 (a) e (b), as superfícies de fratura mostram regiões com tamanhos de poros grandes, provenientes do empacotamento não homogêneo de partículas durante a etapa de conformação. Podem ser observadas ainda regiões compostas por agregados de nanopartículas (nanopartículas coalescidas). De acordo com as curvas de retração em função da temperatura e taxa de retração, mostradas nas Figuras 4.8 e 4.9, este pó nanoparticulado atinge a sua taxa de densificação máxima em 1250 °C, porém até 1500 °C ainda mostra retração.

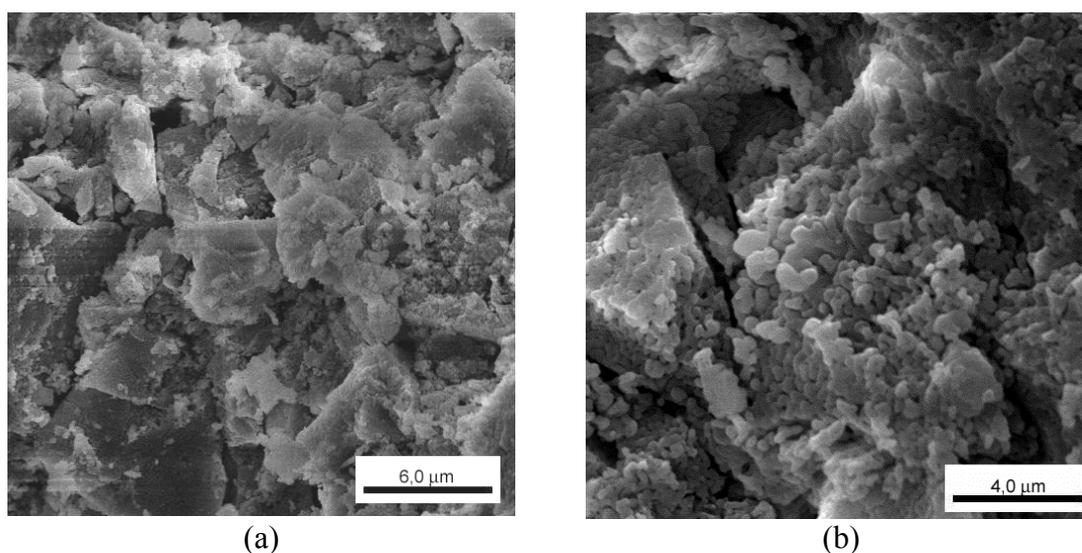


FIGURA 4.11 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir do pó obtido nanoparticulado (100% nanoparticulado) e sinterizadas em 1250 °C.

Os resultados apresentados acima sugerem que, apesar da temperatura de sinterização ser suficiente para densificar o sistema, a retração diferencial entre os agregados cria vazios na estrutura, que serão progressivamente eliminados com o

aumento da temperatura de sinterização. No entanto, o aumento da temperatura de sinterização resultará no crescimento dos grãos e o sistema passará de nanoestruturado para meso e/ou microestruturado. Este comportamento é relatado na literatura e, neste caso, a solução indicada é a prensagem a quente.

Na Figura 4.12 (a-c) são mostradas as imagens das cerâmicas compostas por 80 % de nanopartículas e tratadas termicamente nas temperaturas de 1100 e 1400 °C, ambas durante 3 horas.

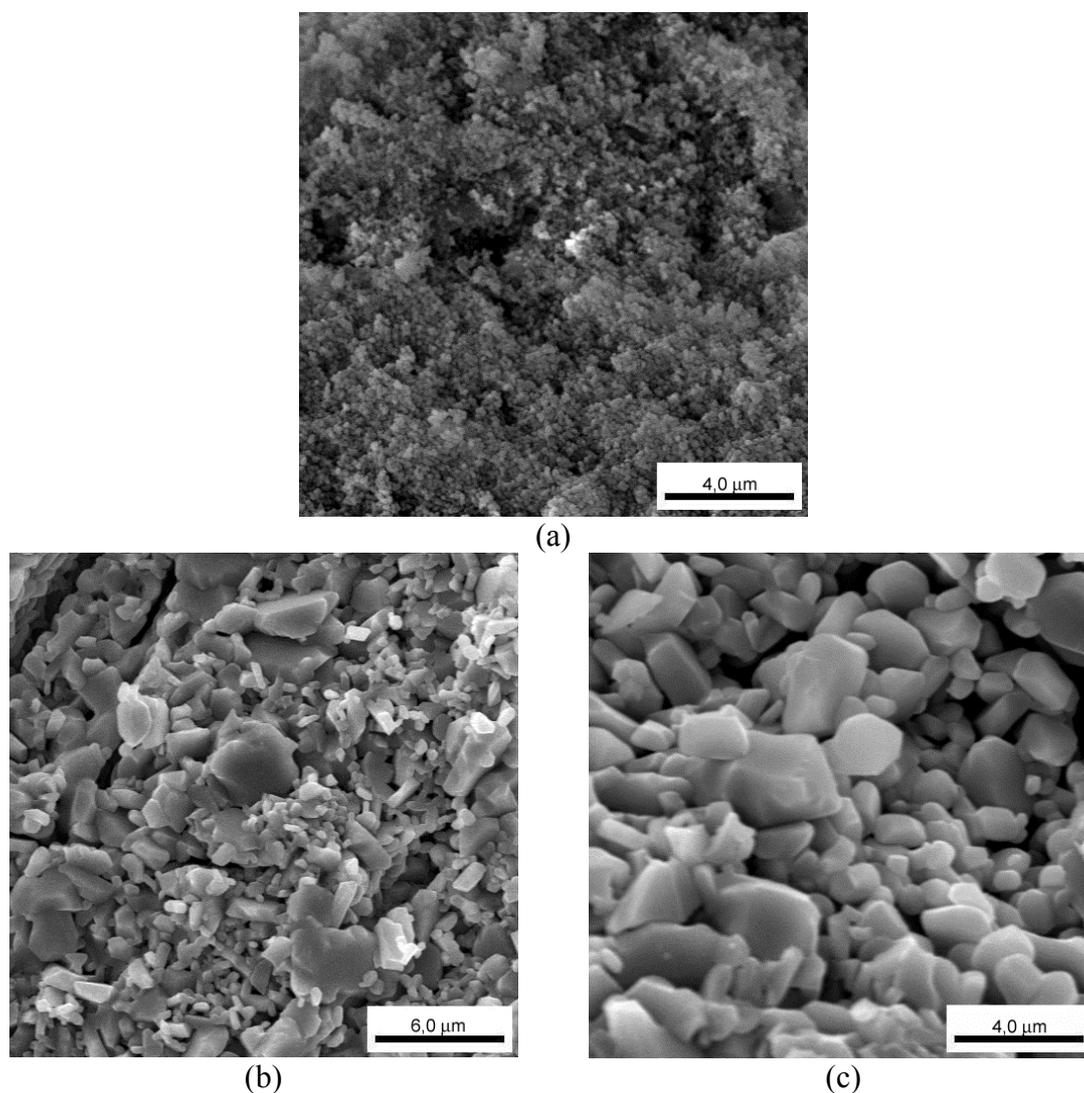


FIGURA 4.12 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas com 80 % nanoparticulado e 20 % microparticulado, (a) 1100 °C, (b) e (c) 1400 °C.

A Figura 4.12 (a) mostra a superfície de fratura de uma cerâmica tratada em 1100 °C por 3 horas. Pode ser observada uma estrutura com distribuição homogênea de partículas muito pequenas com uma quantidade grande de poros. O aspecto da superfície sugere que a sinterização pode estar no início do primeiro estágio. Porém, os microscópios de varredura disponíveis não possuem resolução suficiente para uma observação detalhada da interação entre as partículas da amostra.

Nas Figuras 4.12 (b) e (c) observa-se as regiões compostas por grãos originados pelas micro e nanopartículas, indicando a ocorrência de um crescimento muito grande dos grãos, pois a estrutura é praticamente toda microestruturada. Nesta imagem, a maioria dos grãos estão em contato com poros isolados entre eles, sugerindo que o sistema atingiu o segundo estágio de sinterização (isolamento dos poros). Este comportamento é coerente com a curva mostrada nas Figuras 4.8 e 4.9.

As imagens obtidas no MEV das cerâmicas compostas por 60 % de pó nanoparticulado, submetidas às temperaturas de sinterização de 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C pelo período de 3 horas, são mostradas na Figura 4.13 (a-c). Para a cerâmica tratada na temperatura de 1500 °C (Figura 4.13 (a)), a imagem da superfície de fratura mostra uma distribuição não homogênea dos grãos, embora com tamanhos relacionados aos pós iniciais. Na cerâmica tratada em 1550 °C, observa-se uma quantidade grande de poros pequenos entre os grãos, que são provenientes da retração entre as nanopartículas do pó inicial e também regiões com poros grandes, causadas pelas falhas de empacotamento das micro e nanopartículas na etapa de compactação.

Para a cerâmica tratada em 1600 °C, a superfície de fratura mostra o desaparecimento dos poros pequenos e um crescimento dos grãos. Este resultado indica que o sistema está no terceiro estágio de sinterização.

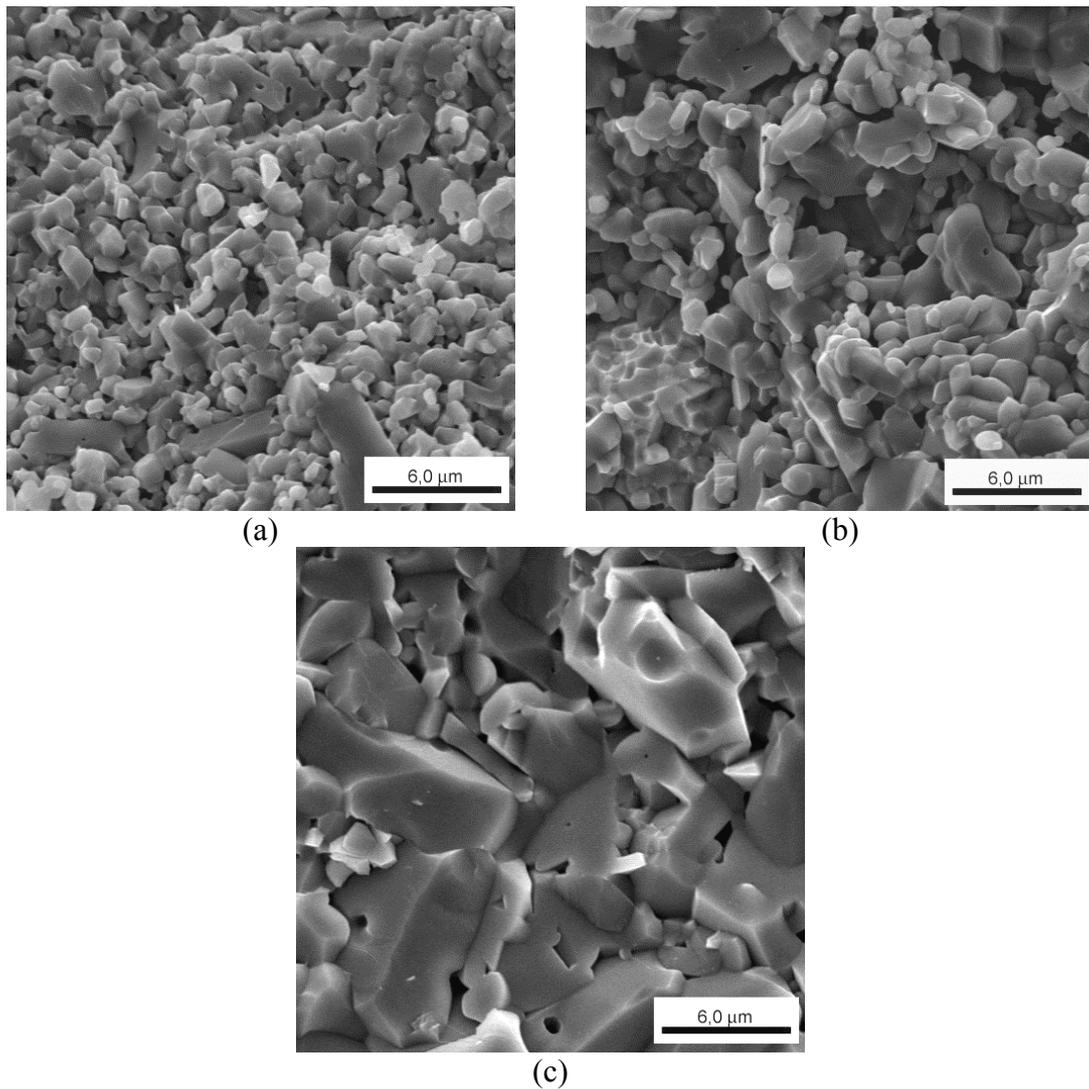


FIGURA 4.13 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 60 % de pó nanoparticulado e 40 % de pó microparticulado, (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.

Na Figura 4.14 são mostradas as imagens obtidas no MEV das superfícies de fratura das cerâmicas compostas pela misturas de 40 % de pó nanoparticulado e 60 % de pó microparticulado e submetidas às temperaturas de sinterização em 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C pelo período de 3 horas.

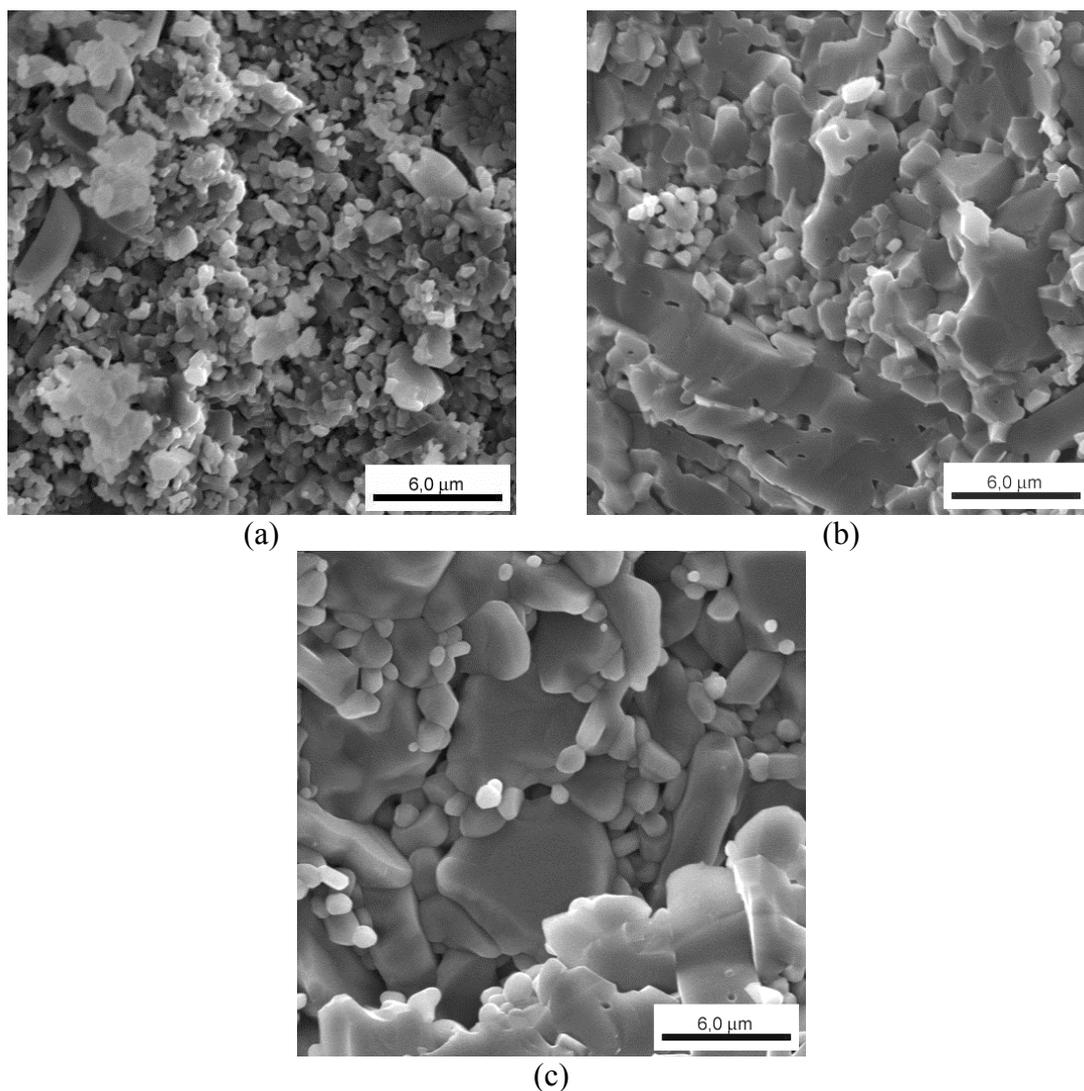


FIGURA 4.14 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 40 % de pó nanoparticulado e de 60 % de pó microparticulado, (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C

A superfície de fratura da cerâmica tratada na temperatura de 1500 °C (Figura 4.14 (a)) apresenta uma microestrutura heterogênea com regiões densas formadas por partículas menores e regiões porosas formadas por partículas maiores, o que indica que a temperatura não foi suficiente para atingir o segundo estágio de sinterização. A cerâmica tratada em 1550 °C mostra uma superfície de fratura com grãos grandes e pequenos, e a existência de alguns poros entre os grãos, o que indica que o sistema

atingiu o terceiro estágio de sinterização. Para a cerâmica tratada na temperatura de 1600 °C, a estrutura apresenta grãos de tamanhos grandes, porém ainda estão presentes alguns poros entre as partículas.

Na Figura 4.15 são mostradas as imagens obtidas no MEV das cerâmicas composta por 20 % de pó nanoparticulado e 80 % de pó microparticulado, submetidas às temperaturas de sinterização de 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C pelo período de 3 horas.

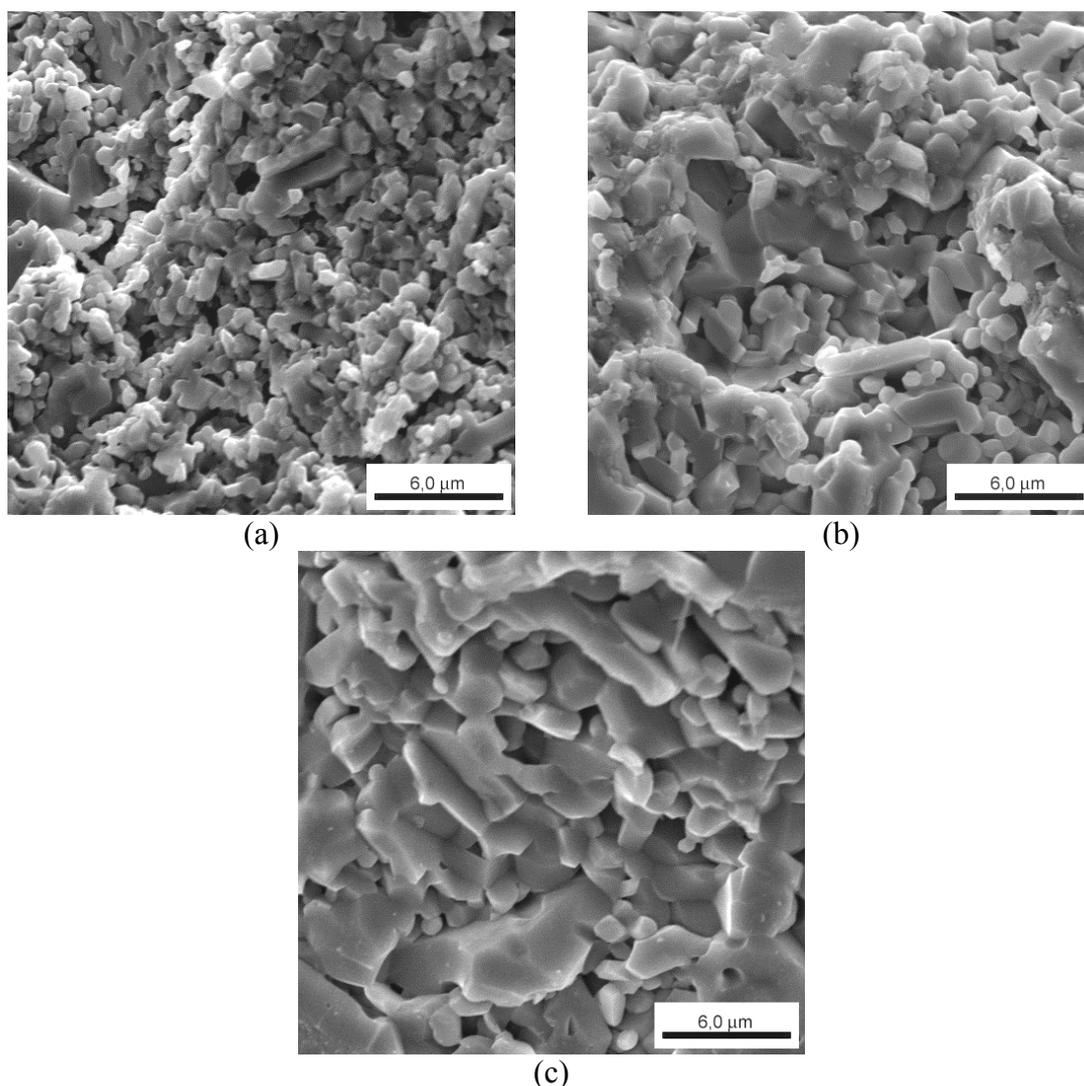


FIGURA 4.15 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de 20 % de pó nanoparticulado e 80 % de pó microparticulado, (a) 1500°C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.

As microestruturas mostradas (Figura 4.15) seguem o mesmo comportamento da microestrutura das cerâmicas compostas por 40 % de nanoparticulados, porém com uma quantidade menor de poros entre as partículas.

Na Figura 4.16 são mostradas as imagens obtidas no MEV da cerâmica composta por 100 % de pó microparticulado, submetida às temperaturas de sinterização de 1500 °C, 1550 °C e 1600 °C pelo período de 3 horas.

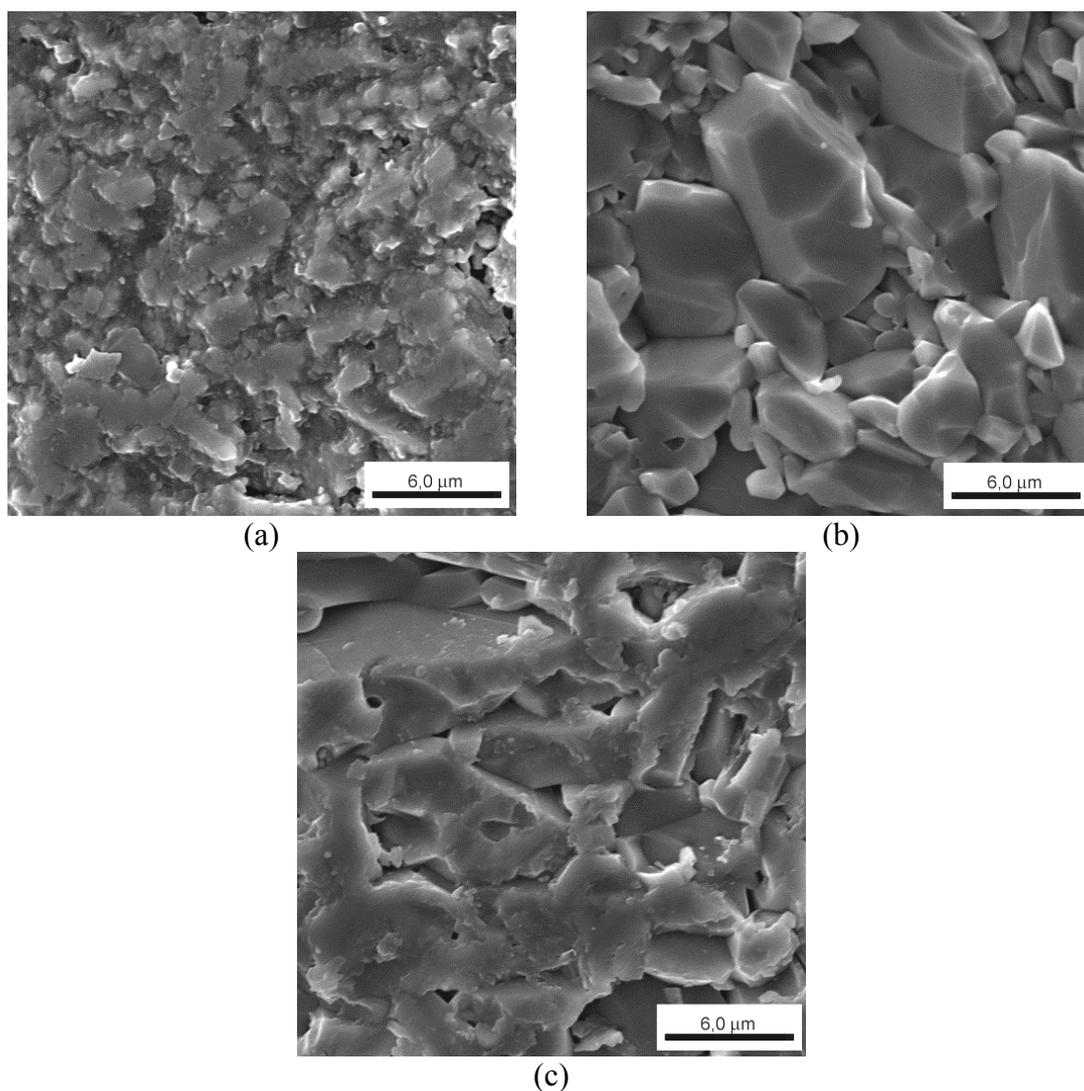


FIGURA 4.16 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura de cerâmicas obtidas a partir do pó microparticulado comercial (100 % microparticulado), (a) 1500 °C, (b) 1550 °C e (c) 1600 °C.

Na temperatura de 1500 °C as imagens da superfície de fratura mostram (Figura 4.16 (a)) que o grau de densificação foi homogêneo por toda a amostra, porém não foi suficiente para o crescimento dos grãos. Em 1550 °C inicia o crescimento de grãos, porém existe a presença de poros pequenos. Na temperatura de 1600 °C temos uma microestrutura densa com grãos de tamanhos grandes, mas ainda existe uma porosidade residual.

As superfícies de fratura das cerâmicas tratadas termicamente analisadas mostram que os aglomerados de nanopartículas contribuem para o empacotamento dos agregados microparticulados. Em todos os casos as cerâmicas que atingiram o segundo estágio de sinterização apresentaram um crescimento acentuado de grãos, apresentando características microestruturadas. Estes resultados indicam a necessidade do uso de aditivos que inibam o crescimento de grãos na sinterização. No entanto, como neste trabalho optou-se por sinterizar as cerâmicas (com diferentes quantidades de pós iniciais micro e nanoparticulados) em temperaturas diferentes, a comparação das estruturas forma em termos de estágios de sinterização.

Devido ao fato da fração de partículas pequenas serem originadas de aglomerados de nanopartículas (que podem ser destruídos durante a compactação), os modelos de empacotamento estabelecidos [33] os resultados deste trabalho indicam a necessidade de um estudo detalhado do empacotamento em sistemas contendo micro e nanopartículas.

As imagens, obtidas por MEV, das superfícies de fratura das cerâmicas, confeccionadas com quantidades de pó nanoparticulado maior do que 40 % mostram regiões densas e regiões porosas. Na sinterização, as cerâmicas mostraram comportamentos de misturas em relação à retração, ou seja, as regiões compostas por pó nanoparticulado densificou em temperaturas diferentes do restante do sistema.

Para o pó 100 % nanoparticulado, a taxa máxima de densificação ocorre na temperatura de 1170 °C (Figura 4.9), porém a cerâmica continua a retrair até a temperatura máxima de ensaio em 1500 °C. Por outro lado, para as cerâmicas obtidas a partir da mistura de 80 % de pó nanoparticulado e 20 % de pó microparticulado, em 1400 °C o sistema não mostra mais retração (Figura 4.8). Porém, a microestrutura da

superfície de fratura desta cerâmica mostra que o sistema não atingiu o terceiro estágio de sinterização, ou seja, apresenta muitos poros isolados. Estas cerâmicas foram compactadas com a pressão máxima convencionalmente utilizada para sistemas submicroparticulados (400 MPa). Devido os resultados de baixa densificação verificamos a necessidade do uso de uma pressão adicional durante a sinterização, que é conseguido pelo uso de conformação e sinterização simultâneas por prensagem a quente.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Este trabalho de dissertação atingiu os objetivos aos quais se propôs, na produção de pó nanoparticulado de alumina e redução da temperatura de sinterização de cerâmica obtidas a partir de misturas deste pó ao pó microparticulado.

O método de precipitação de hidróxido de alumínio a partir de solução de nitrato de alumínio foi adequado para a obtenção de pó de alumina nanoparticulado formado por aglomerados de nanopartículas (nanopartículas fracamente ligadas).

Os resultados deste trabalho indicam que as nanopartículas densificam em temperaturas diferentes das micropartículas, nas cerâmicas obtidas a partir das misturas deste pós.

Apesar da temperatura de sinterização (onde ocorre a maior taxa de retração e, conseqüentemente, de densificação) ter sido diminuída pela presença de nanopartículas, as cerâmicas apresentam poros que, mesmo em temperaturas de sinterização maiores não foram totalmente eliminados. Os tratamentos térmicos de sinterização em temperaturas maiores provocam um crescimento exagerado de grãos, resultando em cerâmicas totalmente microestruturadas.

As cerâmicas sinterizadas, obtidas a partir da mistura de 80 % de pó nanoparticulado e de 20 % de pó microparticulado e sinterizadas em 1400 °C, apresenta os maiores valores de densidade relativa, quando comparadas às cerâmicas com outras composições de pós e sinterizadas em temperaturas maiores. No entanto, os valores de densidade determinados não correspondem ao observado nas imagens de MEV, que mostram um grau de densificação muito maior para a maioria das cerâmicas.

Os resultados deste trabalho indicam que conformação na temperatura ambiente, mesmo utilizando prensagem isostática, seguida da sinterização via estado sólido, não é uma alternativa para a substituição da conformação por prensagem a quente, na obtenção de cerâmicas de alumina densas totalmente e parcialmente nanoestruturadas.

## 5.1 Sugestões trabalhos futuros

Os resultados deste estudo indicaram a necessidade de outras investigações com o objetivo de compreender os fenômenos envolvidos na compactabilidade a verde das misturas do pós micro e nanoparticulados e nas respectivas sinterabilidades. Desta forma, são recomendados os seguintes estudos complementares:

- Realizar a moagem de alta energia nos pós com a mistura de micro e nanopartículas, com o objetivo de diminuir o tamanho dos agregados visando melhorar o empacotamento das partículas.
- Utilizar microondas para a secagem e calcinação do pó nanoparticulado para evitar a formação de agregados de partículas e realizar um estudo da compactabilidade a verde dos pós micro e nanoparticulados e suas misturas;
- Realizar estudos de sinterização das cerâmicas por microondas, com os pós calcinados também por esta técnica, com objetivo de aumentar a densificação e minimizar o crescimento de grãos;
- Estudar a quantidade e a influência do MgO na inibição do crescimento de grãos de cerâmicas obtidas a partir de pós micro e nanoparticulados e de suas misturas; e
- Estudar as propriedades mecânicas das cerâmicas obtidas a partir de misturas de pós micro e nanoparticulados, e sinterizadas de forma convencional e por microondas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **NanoStructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 3-14, 1995.
- [2] GLEITER, H. Nanostructured Materials: basic concepts and microstructures. **Acta Materials**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- [3] GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and Perspectives. **NanoStructured Materials**, v. 1, n. 1, p. 1-19, fev. 1992.
- [4] KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.-C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. **Scripta Materials**, v. 44, p. 2065-2068, 2001.
- [5] GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. **NanoStructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749-768, maio 1996.
- [6] GROZA, J. R. Nanosintering. **NanoStructured Materials**, v. 12, n. 7, p. 987-992, 1999.
- [7] HU, S. E.; ROCO, M. C. **Nanostructure science and technology: a worldwide study**. Maryland, USA: 1999. National Science and Technology Council (NSTC).
- [8] BRUECK, S. J. et all. **Implications of emerging micro and nanotechnologies**. Washington, USA: 2003. National Academies Press.
- [9] WASEDA, Y.; MURAMATSU, A. **Morfology control of materials and nanoparticles: advanced materials processing and characterization**. London: Springer Verlag, 2004
- [10] FENDLER, J. H. **Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and applications**. Weinheim, USA: 1998. Wiley-VCH Verlag.
- [11] SCHMID, G. **Nanoparticles: from theory to application**. Weinheim, USA: 2005. John Wiley & Sons.
- [12] WINTERER, M. **Nano-crystalline ceramics: synthesis and structure**. Berlin, Germany: 2002. Spring-Verlag.

- [13] FREER, R. **Nanoceramics**. Manchester, England: 1993. Institute of Materials.
- [14] GOLDSTEIN, A. N. (ed.). **Handbook of nanophase materials**. New York, USA: 1997. Marcel Dekker, Inc..
- [15] BOWEN, P.; CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. **Powder Technology**, v. 128, p. 248-255, 2002.
- [16] REED, S. J. **Principles of ceramic processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995. 656 p.
- [17] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego, EUA: 1996. Academia Press Inc. 961 p.
- [18] ZEVERT, W. F. M. G.; WINNUBST, A. A.; THENISSEN, G. S. A. M. E BURGGRAAF, A. J. Powder preparation and compaction behaviour of fine-grained Y-TZP. **Journal Materials Science**, v. 25, n. 8, p. 3449-3455, ago. 1990.
- [19] CASTEL, B. **Les Alumines et leurs Applications**. Paris, France: 1990. Nathan Communication.
- [20] KRELL, M.; MA, H. Nanocorundum - Advanced synthesis and processing. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1141-1153, nov. 1999.
- [21] BAGWELL, R. B.; MESSSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115: p. 45-63, 1996.
- [22] DENG, Z.-Y.; FUKUSAWA, T.; ANDO, M. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . **Journal American Ceramic Society**, v. 84, n. 3: p. 485-491, 2001.
- [23] HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured materials. **NanoStructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 191-200, 1995.
- [24] HAHN, H.; AVERBACK, R. S. Low-temperature creep of nanocrystalline titanium(IV) oxide. **Journal American Ceramic Society**, v. 74, p. 2918-2921, nov. 1991.

- [25] FERKEL, H. ; HELLMIG, R. J. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 5, p. 617-622, jun. 1999.
- [26] NONO, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**. São José dos Campos - SP. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1990.
- [27] VABEN, R.; STÖVER, D. Processing and properties of nanophase ceramics. **Journal Materials Processing Technology**, v. 92, n. 93, p. 77-84, 1999.
- [28] MAYO, M. J.; HAGUE, D. C.; CHEN, D. J. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity. **Materials Science and Engineering A**, v. 166, n. 1-2, p. 145-159, jul. 1993.
- [29] CHAIM, R.; Fabrication and characterization of nanocrystalline oxides by crystallization of amorphous precursors. **NanoStructured Materials**, v. 1, n. 6, p. 479-489, nov. 1992.
- [30] SCHIMDT, H. The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders. **Interceram**, v. 43, n. 2, p. 90-93, jan. 1994.
- [31] HERNÁNDEZ, T.; BAUTISTA, C. E MARTÍN, P. Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 366-372, jan. 2005.
- [32] LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 608-613, fev. 1998.
- [33] BIRNINGER, R. Nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 117, p. 33-43, 1989.
- [34] GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics**. Princenton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1989. 458 p.
- [35] DZISKO, V. A.; IVANOVA, A. S. Formation of aluminum hydroxide during aging. **Kinetika i Kataliz**, v. 17, n. 2, p. 483-490, abr. 1976.

- [36] SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 21, p. 5949-5952, jan. 1993.
- [37] SCHWARTZ, M. **Handbook of structural ceramics**. New York, USA: 1998. Academic Press Inc..
- [38] XIE, Z.; WANG, C.; FAN, X. AND HUANG, Y. Microwave processing and properties of Ce-Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with 2.45 GHz irradiation. **Materials Letters**, v. 38, n. 3, p. 190-196, fev. 1999.
- [39] RAMAKRISHNAN, K. N. Powder particle size relationship in microwave synthesized ceramic powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 259, p. 120-125, ago. 1998.
- [40] SKANDAN, G. Processing of nanostructured zirconia ceramics. **Nanostructured Materials**, v. 5, n. 2, p. 111-126, 1995.
- [41] CAIRO, C. A. A. **Otimização de parâmetros de prensagem isostática para minimização de defeitos de compactação de corpos cerâmicos**. São Carlos - SP. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Carlos, 1990.
- [42] Norma Técnica: ASTM C693-93. **Standard test method for density of glass by Buoyancy**. 2003

## ANEXO A

### 6.1 Publicações

#### 6.1.1 Artigos em revista internacional indexada

- FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. . Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 661-664, 2006.

#### 6.1.2 Artigos e resumos em anais de congressos

- FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles.. In: Powder Technology (PTECH 2005), 2005, Costa do Sauípe. Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. v. 1. p. 21361-21365.
- FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. Processing and microstructure study of alumina ceramic from mixtures of nano and microsized powder particle. In: IV Encontro da SBPMat, 2005, Recife. IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Recife: Editora Universitária UFPE, 2005. v. 1. p. 54.

#### 6.1.3 Artigo submetido

- FONSECA, S. T., NONO, M.C.A., CAIRO, C. A. A. Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles from precipitation of aluminum nitrate. Submitted to Materials Science Forum- (2007).

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.