

3

Metodologia experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental utilizado na síntese das ligas CuNi contendo nanopartículas de alumina ($\text{CuNi/Al}_2\text{O}_3$). A obtenção dos óxidos e a sua redução foi realizada mediante uma rota química que se fundamenta na decomposição térmica de nitratos seguida de redução seletiva com H_2 . Adicionalmente, serão descritos os métodos de caracterização dos óxidos e dos produtos obtidos após a redução por meio das seguintes técnicas: difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.1. Síntese de óxidos isolados (NiO , CuO , Al_2O_3) e coformados

Os nitratos possuem a particularidade de se decompor em temperaturas relativamente baixas ($200 - 400^\circ\text{C}$), com a concomitante produção de óxidos nanoestruturados e esta de acordo com os cálculos termodinâmicos realizados no capítulo 2. Os óxidos de Cu e Ni e suas misturas foram obtidas a partir de tratamento térmico de soluções aquosas, empregando-se os reagentes descritos no tópico 3.1.1.

3.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados na decomposição térmica dos nitratos são numerados a seguir:

- Nitrato de Níquel hexahidratado ($\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com 98% de pureza, da VETEC química fina ltda;
- Nitrato de Cobre hexahidratado ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com 99% de pureza da VETEC química fina ltda;
- Nitrato de Alumínio nonahidratado ($\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) com 98% de pureza da VETEC química fina ltda;
- Água deionizada

3.1.1.1. Soluções aquosas dos nitratos de interesse

As soluções foram preparadas a partir dos nitratos hidratados, na relação molar de interesse entre Cu, Ni e Al, mediante a dissolução à temperatura ambiente em 10 ml água deionizada, conforme descrito na Tabela 1 (ver quadrado em vermelho), as composições teóricas foram calculadas de acordo com a metodologia do Apêndice 1.

Tabela 1 - Proporções de reagentes necessários para a obtenção dos óxidos e dos produtos finais

Amostras	Reagentes: Nitratos (% em peso)			Produto da dissociação: Óxidos (% em peso)			Produto da redução : Ni, Cu, Al ₂ O ₃		
	Ni(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₂	NiO	CuO	Al ₂ O ₃	Ni	Cu	Al ₂ O ₃
Ni	100	----	----	100	----	----	100	---	---
Cu	---	100	---	---	100	---	---	100	---
Al ₂ O ₃	---	---	100	---	---	100	---	---	100
A	0.53	0.47	----	0.51	0.49	----	50	50	---
B	0.13	0.87	----	0.10	0.90	----	10	90	---
C	0.92	0.08	----	0.90	0.10	----	90	10	---
A-1	0.56	0.42	0.02	0.51	0.48	0.01	49.5	49.5	1
B-1	0.13	0.85	0.02	0.10	0.89	0.01	10	89	1
C-1	0.91	0.08	0.02	0.89	0.10	0.01	89	10	1

3.1.2. Equipamentos utilizados na síntese

O esquema do processo de obtenção dos óxidos e os equipamentos utilizados são ilustrados nas Figuras 11 e 12, nas quais podem ser observadas:

- Manta aquecedora
- Sensor de temperatura
- Variac-regulador de temperatura.
- Béquer 600 ml
- Vidro de relógio
- Proveta 50 ml

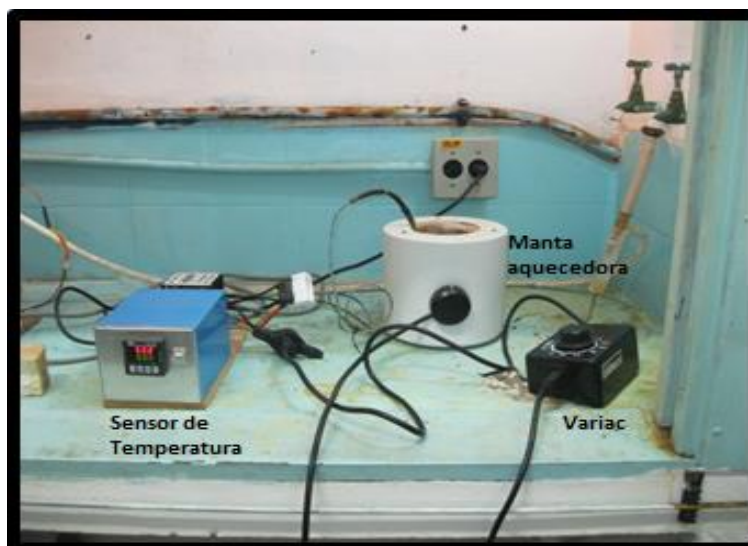


Figura 11 - Manta aquecedora para dissociação dos nitratos

3.1.3.Procedimento experimental

A preparação dos óxidos de NiO, CuO e Al₂O₃, tanto isolados (puros) quanto coformados, foi realizada através da pesagem dos nitratos puros e suas respectivas misturas previamente estabelecidas (Tabela 1). As soluções obtidas foram transferidas para um béquer aquecidas em uma manta térmica, dentro de uma capela para extração de gases, conforme descrito na Figura 12. As temperaturas utilizadas estão na faixa de 250-500°C para a obtenção dos óxidos isolados, descritas assim: 220°C CuO, 300°C NiO e 500°C Al₂O₃, e para os óxidos coformados foi utilizada uma temperatura de 500°C, de acordo com o estudado no capítulo 2. O início da decomposição térmica é de fácil visualização, uma vez que envolve a produção de fumaça de cor marrom, associada, principalmente à geração de NO. Após a completa dissociação, o óxido é coletado em forma de pó e pesado em uma balança analítica ($\pm 0.003\text{g}$). Nesta etapa as massas dos óxidos obtidos são comparadas com os cálculos estequiométricos prévios (Apêndice 1).

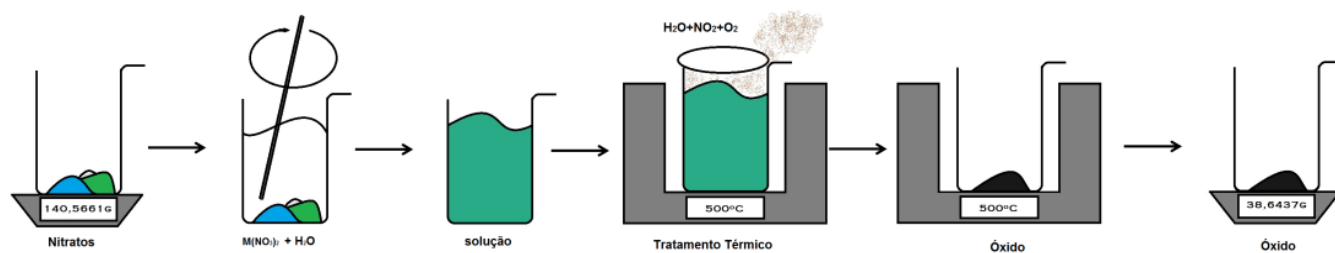


Figura 12 - Esquema da dissociação de nitratos em óxidos

3.2. Redução dos óxidos por hidrogênio

Para a redução com hidrogênio foram utilizados os seguintes reagentes:

- Óxidos isolados CuO e NiO, obtidos após a dissociação
- Óxidos co-formados conforme são apresentados na Tabela 1.
- Hidrogênio comercial
- Argônio Ultrapuro

O arranjo experimental é descrito na Figura 13.

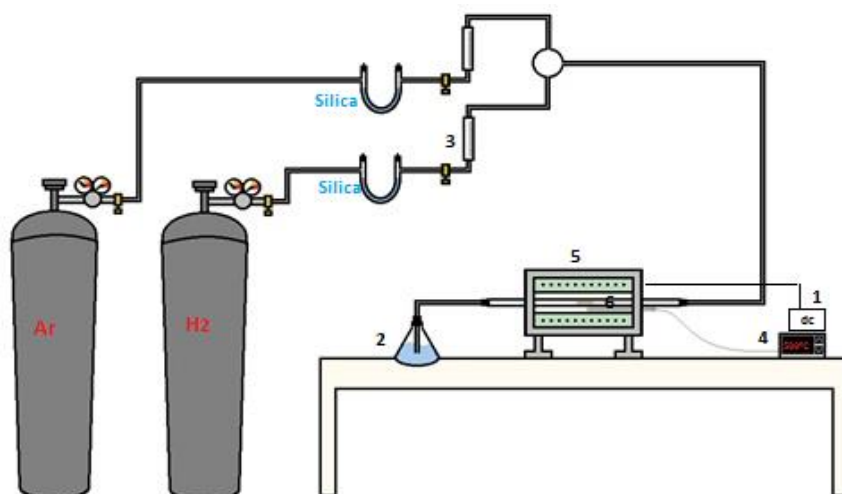


Figura 13 - Esquema da linha experimental utilizada para as reduções com H_2 , onde 1 é o variac, 2 é o sistema de saída dos gases, 3 os rotâmetros, 4 os controladores de temperatura, 5 o forno e 6 as barquetes

3.2.1. Procedimento Experimental

Amostras de aproximadamente 1g na forma de pó foram colocadas em barquetes de molita e inseridas em um forno tubular de 3cm de diâmetro, permanecendo em atmosfera inerte (argônio ultra puro) durante um minuto e posteriormente reduzidas com H_2 comercial. Os experimentos foram realizados no aparato experimental apresentado na Figura 13, e foram conduzidos em condições isotérmicas, para temperaturas na faixa de 200°C - 500°C e com um fluxo máximo de H_2 de 0,10L/min. Este valor foi estabelecido mediante testes, pois valores superiores provocam arraste do óxido durante a redução. Após os tempos de redução desejados, o material permanece dentro do forno em atmosfera inerte, até atingir a temperatura ambiente de modo a evitar uma re-oxidação, para então, ser removido, pesado, e devidamente caracterizado.

Os testes de redução foram conduzidos mediante o seguinte procedimento (ver Figura 13):

1. Verificar que as chaves de H_2 e Argônio se encontram fechadas. (Cilindros e rotâmetro 3).
2. Ligar o exaustor.
3. Abrir a chave de argônio e deixá-lo circular por alguns minutos (aprox.3 min).
4. Ligar o forno e deixar estabilizar na temperatura desejada.
5. Regular a vazão de Argônio a ser utilizada. (Abrir primeiro a chave do rotâmetro para evitar acumulação na linha (3))
6. Colocar a amostra dentro do reator. (Centro do reator (5)). Verificar que a vazão de saída dos gases na saída do reator (2) seja resfriada, no caso pode ser corroborado pela presença de bolhas, diminuído assim o risco de explosão.
7. Fechar e trocar rapidamente as chaves do Argônio a H_2 , saber que primeiro se fecha a chave perto da sílica e depois do rotâmetro. Ter muito cuidado ao abrir a chave de H_2 , pois é muito sensível. Deve-se lembrar aguardar 3 minuto para que a atmosfera seja só hidrogênio.

8. Seguir os passos anteriores toda vez que se colocar ou trocar uma amostra. No caso de tirar e colocar a mesma amostra, deve-se lembrar de passar argônio (3min) antes de tirar a amostra do reator.
9. Após finalizada a redução se deve baixar a temperatura do forno até 25°C e deixar esfriar a amostra no gás inerte e/ou hidrogênio.
10. Desligar o forno e fechar as chaves dos cilindros de Argônio e H₂. Deixar a linha sem gases acumulados.
11. Desligar o exaustor

A metodologia descrita foi utilizada tanto para a produção das ligas CuNi e dos compósito CuNi/Al₂O₃. Para o estudo cinético, cujos resultados se encontram apresentados no capítulo 4, o fluxo de hidrogênio é substituído por um fluxo de argônio interrompendo a reação para a medição de conversões intermédias. A conversão obtida é calculada para cada tempo mediante a de perda de massa em cada teste.

No entanto para a formação da liga é necessário um tratamento térmico conhecido como sinterização. O pó obtido após a redução é prensado a frio durante 15 min a uma pressão uniaxial de 2 kgf para formar uma pastilha e posteriormente sinterizado entre 800-1000°C. A temperatura de sinterização foi escolhida a partir de dados da literatura ^[7-11].

O fluxograma da obtenção das ligas CuNi e dos compósitos CuNi/Al₂O₃ é apresentado na Figura 14.

FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DO NANO-COMPÓSITO

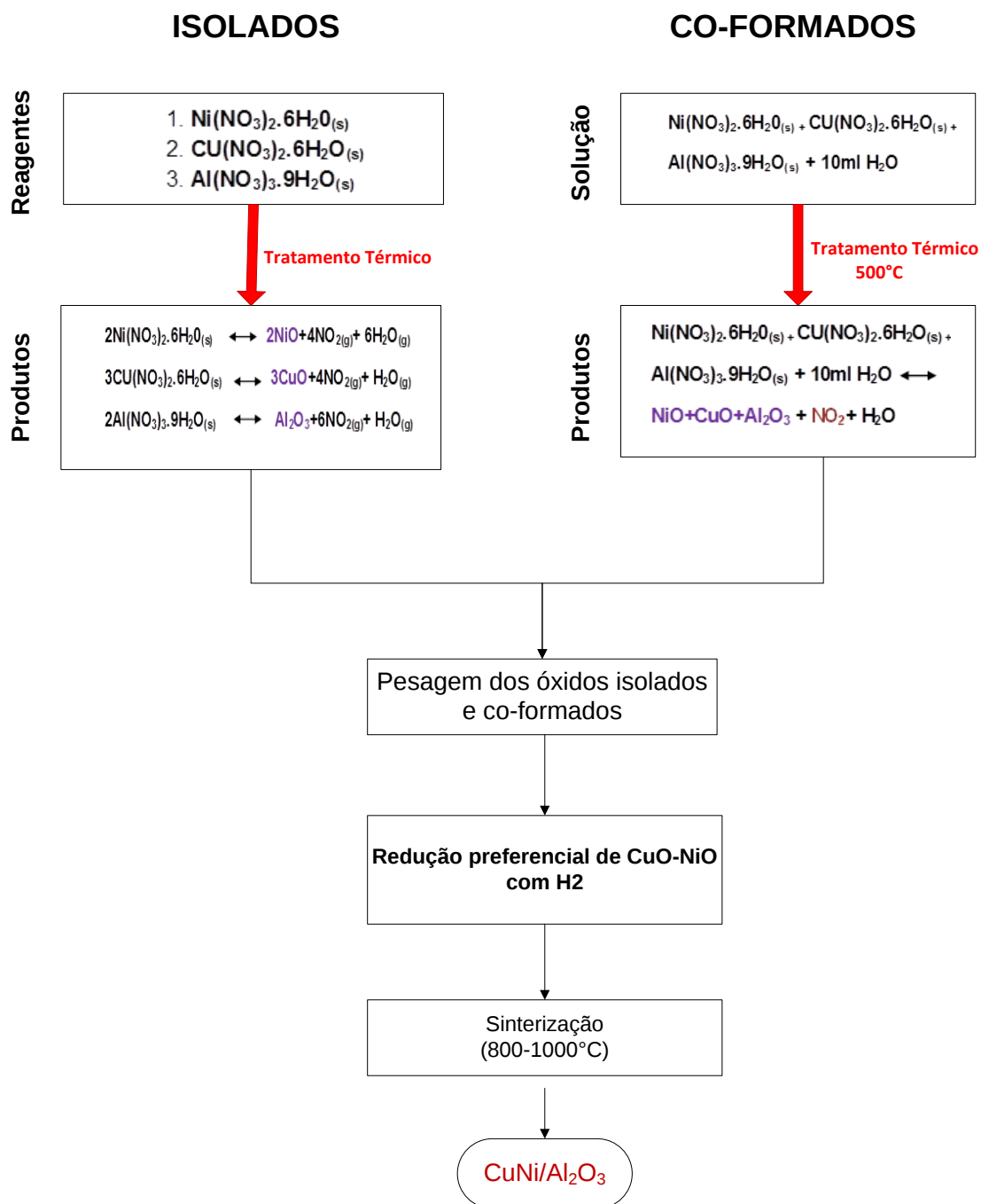


Figura 14 - Fluxograma da síntese dos nanocompósitos CuNi/Al₂O₃

3.3. Técnicas de caracterização

Os produtos e os precursores (óxidos) foram caracterizados mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), Difração de Raios X (DRX), e Microscopia Eletrônica de Transmissão convencional (MET). A análise por MET também foi feita no modo varredura (STEM), e modo analítico através da espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDXS). A caracterização dos óxidos foi complementada com uma análise química quantitativa por absorção atômica. Para os compósitos CuNi/Al₂O₃ foram mediadas propriedades tais como: dureza.

3.3.1. Difração de Raios-X (DR-X)

A difração de raios X foi empregada para caracterizar todos os produtos resultantes de cada etapa experimental, tais como: óxidos, produtos reduzidos e compósitos. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCTI). A análise tem como objetivos a determinação das fases presentes e cálculo do tamanho médio de cristalito, através do método de Rietveld com parâmetros fundamentais.

As condições operacionais e características do equipamento foram as seguintes:

Difratômetro fabricado pela empresa Panalytical, modelo X-pert Pro, com detector multi-pontual X-Celerator e monocromador de grafite acoplado. O difratômetro opera na geometria Bragg-Brentano e pode ser aplicado em análises de amostras pulverizadas.

O refino da estrutura cristalográfica foi realizado com o programa TOPAS, que emprega o método de Rietveld com parâmetros fundamentais, disponível na rede do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

A análise das misturas dos óxidos que contem Al₂O₃ também foi feita após tratamento térmico na estufa a 950°C por 4 horas de modo a promover o crescimento dos cristais da alumina presente.

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A caracterização mediante Microscopia Eletrônica de varredura/Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) foi feita para todas as amostras presentes na parte experimental. Os elementos presentes em cada amostra foram determinados mediante EDS, em análises tanto globais (áreas selecionadas) como pontuais. As análises foram feitas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da PUC-Rio, com as seguintes características do equipamento e de trabalho:

Equipamento modelo TM - 3000, fabricado pela empresa Hitachi, que opera com médio vácuo, tensão de 15 kV, contraste via elétrons retroespalhados, e que permite alcançar uma resolução máxima de 100 nm:

3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é a técnica bastante apropriada para amostras que contém alumina manométrica e foi a principal motivação para o uso desta técnica, uma vez que a capacidade de resolução do MET vai muito além da alcançada por um microscópio óptico ou microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também foram realizados mapeamentos por EDXS de diferentes conjuntos de partículas.

Todas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no microscópio JEOL JEM-2100F com detector Thermo SEVEN para espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDXS) operado a 200kV do Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia LabNano, do CBPF/MCTI.

As amostras para o MET foram dispersas em álcool isopropílico e suspensas em banho de ultrassom por 10 min. Uma gota da suspensão foi dispersa sobre a grade de cobre recoberta com filme de carbono, seguido da secagem do solvente.

3.3.4. Medidas de Dureza

As análises de dureza Vickers foram realizadas de modo a avaliar a influência da adição de alumina na formação dos compósitos. Esperando obter maior dureza nas ligas com Al_2O_3 . Os ensaios foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos ITUC, da PUC-Rio, empregando o Durometro de Wolpert (órgão expedidor Aroflux), aplicando uma força de 5kgf durante 15 segundos. As provas foram efetuadas a temperatura ambiente.