

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS – PGMAT**

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO**  
**DE ESFERAS OCAS NANOESTRUTURADAS DE Ni E Ni-P**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Mestrando: Gustavo Tontini

Orientador: Valderes Drago

Coorientador: Aloísio Nelmo Klein

**Florianópolis, SC**

**22/3/2013**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tontini, Gustavo  
SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO DE ESFERAS OCAS NANOESTRUTURADAS  
DE Ni E Ni-P / Gustavo Tontini ; orientador, Valderes  
Drago ; coorientador, Aloísio N. Klein. - Florianópolis, SC,  
2013.  
80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Partículas  
Nanoestruturadas. 3. Deposição por Electroless. 4.  
Metalurgia do Pó. 5. Sinterização. I. Drago, Valderes. II.  
Klein, Aloísio N.. III. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais. IV. Título.

GUSTAVO TONTINI

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO  
DE ESFERAS OCAS NANOESTRUTURADAS DE Ni E Ni-P**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 22 de março de 2013.

---

Prof. Dr.Sc. Valderes Drago  
UFSC – Dpt° de Física  
Orientador/Presidente

---

Prof. Dr.-Ing. Aloísio Nelmo Klein  
UFSC – Dpt° de Engenharia Mecânica  
Coorientador

---

Prof. Dr.-Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
UFSC – Dpt° de Engenharia Mecânica  
Coordenador do PGMAT

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr.-Ing. Dachamir Hotza  
UFSC – Dpt° de Engenharia Química  
Membro

---

Dr. Eng. Cristiano Binder  
UFSC – Dpt° de Engenharia Mecânica  
Membro Externo

---

Prof. Dr. Eng. Cristian Bernardi  
UNIASSELVI – Dpt° de Engenharia  
Membro Externo



Aos meus avós, Mansueto e Marina,  
aos meus pais, Márcio e Leninha  
e aos bons amigos



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Márcio e Leninha e aos meus avós Mansueto e Marina, pelos exemplos de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiram alcançar esta conquista, bem como por acreditarem e me apoiarem nas horas mais difíceis desta trajetória.

Aos meus irmãos Bethânia, Guilherme, Ricardo e ao quase irmão Diogo G. Pinheiro que me inspiram e motivam a continuar crescendo e me tornando uma pessoa cada vez melhor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Valderes Drago e meu co-orientador, Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein, pela dedicação na transmissão de conhecimento, apoio e tempo dedicado tanto a este projeto quanto a minha própria formação.

Aos membros e ex-membros do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (a.k.a. LabMoss, MRT, Caverna de Criogenia Mössbauer, entre outros apelidos carinhosos), Junior Antunes “Ninja” Koch, Victor Alexandre “Vitão” Veit Schmachtenberg, Guilherme “Miguel” Dalla Lana Semione, André Messias “Chico” Teixeira, Rafael Heleno “Calouro” Campos e Milena “Mi” Vellanga pelas discussões, ajuda prestada e toda a diversão proporcionada.

Aos colegas do LabMat, Irene, Renan e Felipe pelas dicas, presteza e importantes discussões sobre as partes do projeto mais voltadas à metalurgia do pó e especialmente à Kaline que, nos acréscimos do segundo tempo, enriqueceu o trabalho com muito mais conhecimento do que eu esperava obter.

Aos grandes amigos Gilli, Luiz Fernando, Mallmann, Tati, Arthur, Kazu, Urashima, Curadi, Shinta, Tuzinho, Bill, Cora, Boli, Biro e Bah, pois foram indispensáveis na transposição de vários obstáculos que surgiram paralelamente a este projeto e também a tantos outros amigos do Movimento Escoteiro, do Xugah, do grupo Otaku, do #NaPaLm e da Dança pelas experiências únicas que tenham me proporcionado enquanto eu não estava trabalhando.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica e ao Laboratório de Difração de Raios-X pela disponibilidade das análises de MEV, MEVEC e DRX.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMat) e a todos os professores que contribuíram para minha formação.

A CAPES e a EMBRACO pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que não foram mencionados, mas de maneira direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.





“Há uma teoria que diz que se um dia alguém descobrir exatamente qual é o propósito do Universo e por que ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais bizarro e inexplicável.

Há uma outra teoria que diz que isso já aconteceu.”

(Douglas Adams, 1980)



## RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta de formação de materiais metálicos de baixa densidade através da sinterização de particulados, com perspectiva de aplicação em produtos de engenharia. Estes materiais na forma de esferas ocas nanoestruturadas de níquel são sintetizados por duas rotas distintas; a rota R1 utiliza vesículas de dodecil sulfato de sódio (SDS) como máscaras de sacrifício e hipofosfito de sódio como agente redutor, para formar esferas ocas e lisas de Ni-P com diâmetro médio de 1,4  $\mu\text{m}$ ; já a rota R2 utiliza a hidrazina como agente redutor para depositar níquel metálico puro e nanoestruturado sobre máscaras de sacrifício de polietileno glicol (PEG) para formar esferas ocas com diâmetro médio de 0,55  $\mu\text{m}$ . Um estudo preliminar da sinterização destes dois materiais através da dilatométrica é comparado com o de uma amostra de níquel comercial com granulometria de 6  $\mu\text{m}$ . A caracterização dos materiais particulados produzidos é feita por DRX, MEV, MEVEC e CDV; enquanto o estudo do processo da sua sinterização é realizado através da dilatométrica, sendo os produtos sinterizados analisados por MO, MEV, EED e medidas de densidade.

Palavras-chave: Níquel. Esferas ocas nanoestruturadas. Deposição por *electroless*. Dilatométrica. Sinterização.



## ABSTRACT

This work presents a proposal of formation of low density metallic materials through sintering of powders, with expectation of application on engineering products. These materials in the form of nanostructured hollow spheres of nickel are synthesized by two distinct routes; route R1 uses sodium dodecyl sulfate (SDS) vesicles as sacrificial templates and sodium hypophosphite as reducing agent, to form smooth hollow spheres of Ni-P alloy and mean diameter of 1,4  $\mu\text{m}$ ; route R2 uses hydrazine as reducing agent to deposit pure metallic nickel nanostructured over sacrificial templates of polyethylene glycol (PEG) to form hollow spheres with mean diameter of 0,55  $\mu\text{m}$ . A preliminary study of the sintering of these two materials through dilatometry is compared with a sample of commercial nickel with 6  $\mu\text{m}$  average size. The characterization of the produced particulate materials is made with XRD, SEM, SEM-FEG and DSC; while the study of the sintering process is conducted through dilatometry, being the sintered products analyzed by OM, SEM, EDS and density measurements.

Keywords: Nickel. Nanostructured hollow spheres. Electroless deposition. Sintering.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de moléculas dos diferentes tipos de surfactante.....	29
Figura 2 – Diferentes formas de agregados formados por surfactantes .....	29
Figura 3 – Formação de agregado micelar .....	30
Figura 4 – Propriedades físico-químicas em relação a concentração de surfactante.....	31
Figura 5 – Exemplo de formação de uma micela por copolímero em bloco.....	33
Figura 6 – Formação de estrutura esférica (“novelo”) a partir de moléculas de PEG.....	33
Figura 7 – Esquema proposto para formação de esferas ocas de níquel .....	35
Figura 8 – Micrografia de (a) sub-microesferas ocas de Ni-P com magnificação de 2500 X e (b) de uma microesfera oca de Ni-P “quebrada” por moagem mecânica.....	36
Figura 9 – Fluxograma do processamento de materiais a partir do pó.....	38
Figura 10 – Comparação entre a compressibilidade de pós dúcteis e pós duros.....	41
Figura 11 – Possíveis mecanismos de sinterização de fases sólidas por movimento individual de átomos ou íons na área do <i>neck</i> .....	44
Figura 12 – Pontos de formação de contato com a redução do tamanho de partículas .....	45
Figura 13 – Fluxograma da rota R1 .....	50
Figura 14 – Fluxograma da rota R2.....	51
Figura 15 – Ciclo de pré-sinterização aplicado aos corpos de prova CP1, CP2 e CP3 em atmosfera de mistura padrão com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamares de temperatura em 500 °C por 30 min e 700 °C por 40 min.....	53
Figura 16 - DRX da rota R1. Amostra amorfizada com tamanho médio de cristalito menor que 8 nm, com picos característicos de Ni cfc identificada através do cartão JCPDS 01-087-0712 .....	58
Figura 17 - Micrografia MEVEC da amostra R1 com magnificação de 2000 X (a) e histograma com a dispersão de diâmetros das partículas (b).....	59
Figura 18 - DRX da amostra R1 após um tratamento térmico a 700 °C/15 min sob fluxo de 95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub> . Amostra cristalina, com fases de Ni (JCPDS 01-087-0712) e Ni <sub>3</sub> P (JCPDS 00-034-0501) estimadas em 40,3 wt% e 59,7 wt% respectivamente, pelo método de Rietveld. ..	60
Figura 19 – CDV da amostra R1 .....	60
Figura 20 – DRX da rota R2. Fase única de Ni cfc identificada através do cartão JCPDS 01-087-0712, com tamanho de cristalitos de 20,3 nm, calculado através da fórmula de Scherrer	61

Figura 21 – Micrografias MEVEC da amostra R2 com magnificação de (a) 10000 X; (b) 90000 X; (c) 200000 X e (d) histograma com a dispersão de diâmetros das partículas .....	62
Figura 22 – Micrografia MEV da amostra R2 com magnificação de 15000 X após o tratamento de corrosão .....	63
Figura 23 – Curvas de dilatométrica dos corpos de prova CP1 e CP3 .....	64
Figura 24 – Curvas de dilatométrica dos corpos de prova CP2 e CP3 .....	65
Figura 25 – Retração ( $\epsilon$ ) e taxa de retração ( $\epsilon'$ ) da amostra CP2.....	66
Figura 26 – Imagens de MEV com magnificação de 1000 X e 5000 X respectivamente de regiões fraturadas das amostras CP1 (a,b), CP2 (c,d) e CP3 (e,f) após a etapa de pré-sinterização.....	68
Figura 27 – Imagem MEV com magnificação de 1000 X das amostras CP1 (a) e CP2 (b) sinterizadas e após a fratura respectivamente .....	69
Figura 28 - Imagens de MO com magnificação de 500 X e 2500 X respectivamente das amostras CP1 (a,b), CP2 (c,d) e CP3 (e,f) embutidas e polidas após a sinterização .....	70
Figura 29 – Imagens de MEV da amostra CP2 após sinterizada com magnificação de 1000 X por elétrons secundários (a) e elétrons retro-espalhados (b).....	71
Figura 30 – Diagrama de fase Ni-P.....	79



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades do Níquel .....	27
Quadro 2 – Principais surfactantes para estabelecimento de ambientes organizados .....	30
Quadro 3 – Diferentes formas estruturais de polímeros .....	32
Quadro 4 – Agentes redutores .....	37
Quadro 5 – Possíveis processos elementares (mecanismos de transporte) durante a sinterização de fase sólida. ....	44
Quadro 6 – Reagentes utilizados nas sínteses e seus fornecedores .....	48
Quadro 7 – Parâmetros dos compactados a verde após a compactação. ....	53
Quadro 8 - Parâmetros dos corpos de prova após a pré-sinterização. ....	54
Quadro 9 – Parâmetros utilizados nos ensaios de dilatométrica .....	63
Quadro 10 – Densidades medidas dos corpos de prova CP1, CP2 e CP3 .....	67



## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- at% – Porcentagem atômica
- CDV – Calorimetria diferencial de varredura
- CFC – Célula unitária cúbica de face centrada
- CMC – Concentração micelar crítica
- CP1 – Corpo de prova formado pelo pó produzido pela rota R1.
- CP2 – Corpo de prova formado pelo pó produzido pela rota R2.
- CP3 – Corpo de prova formado por pó de Ni puro comercial da empresa Epson Atmix Corporation e tamanho de partícula médio de 6  $\mu\text{m}$ .
- DRX – Difração de raios X
- EED – Espectroscopia de energia dispersiva
- Electroless* – Redução auto-catalítica sem potencial externo
- FWHM – Full Width Half Maximum (Largura Meia-Altura)
- HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- LabMoss – Laboratório de Espectroscopia Mössbauer
- LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- LDRX – Laboratório de Difração Raios-X
- M/P – Processamento de materiais a partir de pós
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MEVEC – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
- N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>•H<sub>2</sub>O – Hidrazina mono-hidratada
- NaOH – Hidróxido de sódio
- NaPO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O – Hipofosfito de sódio mono-hidratado
- Neck* – Região de contato entre partículas
- Ni – Níquel
- Ni-B – Liga de níquel-boro
- Ni-P – Liga de níquel-fósforo
- NiSO<sub>4</sub>•6H<sub>2</sub>O – Sulfato de níquel hexa-hidratado
- P – Fósforo
- PEG – Polietileno Glicol [HO-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-OH]
- PEG-XXX – Polietileno glicol com peso molecular médio de XXX.

PM – Peso Molecular

R1 – Esferas ocas e lisas de liga Ni-P com diâmetro médio de 1,38  $\mu\text{m}$

R2 – Esferas ocas de Ni metálico puro com diâmetro médio de 550 nm

SDS – Sodium Dodecyl Sulfate (Dodecil Sulfato de Sódio) [ $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ]

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

wt% – Porcentagem em peso

$\rho$  – Densidade

$\Phi$  – Diâmetro médio

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>19</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>21</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 – OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
3.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO NÍQUEL.....	27
3.2 – FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS OCAS NANOESTRUTURADAS.....	28
<b>3.2.1 – Produção de Materiais Particulados em Meios Auto-Organizáveis .....</b>	<b>28</b>
3.2.1.1 – Surfactantes .....	29
3.2.1.2 – Polímeros.....	32
<b>3.2.2 – Formação das Estruturas Esféricas Ocas de Níquel .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2.3 – Fundamentos de Deposição por <i>Electroless</i> .....</b>	<b>36</b>
3.3 – PROCESSAMENTO DE MATERIAIS A PARTIR DO PÓ.....	38
<b>3.3.1 – Produção do Pó .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2 – Conformação .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.3 – Sinterização .....</b>	<b>42</b>
3.3.3.1 – Sinterização de Fase Sólida .....	44
3.3.3.2 – Sinterização com Presença de Fase Líquida.....	45
<b>3.3.4 – Operações Complementares .....</b>	<b>46</b>
<b>4 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>47</b>
4.1 – APARATO EXPERIMENTAL.....	47
<b>4.1.1 – Pesagem das Amostras .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.2 – Placa de Aquecimento com Agitador Magnético.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1.3 – Banho de Ultrassom .....</b>	<b>47</b>

<b>4.1.4 – Secagem e Calcinação das Amostras</b> .....	<b>47</b>
<b>4.2 – REAGENTES</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS OCAS DE NÍQUEL</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3.1 – Rota R1</b> .....	<b>49</b>
<b>4.3.2 – Rota R2</b> .....	<b>50</b>
<b>4.4 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA</b> .....	<b>51</b>
<b>4.4.1 – Granulação</b> .....	<b>52</b>
<b>4.4.2 – Compactação</b> .....	<b>52</b>
<b>4.4.3 – Pré-Sinterização</b> .....	<b>53</b>
<b>4.5 – CARACTERIZAÇÕES</b> .....	<b>54</b>
<b>4.5.1 – Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e MEVEC)</b> .....	<b>54</b>
<b>4.5.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)</b> .....	<b>55</b>
<b>4.5.4 – Dilatometria</b> .....	<b>55</b>
<b>4.5.5 – Microscopia Óptica (MO)</b> .....	<b>55</b>
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1 – SÍNTESE DOS MATERIAIS PARTICULADOS</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.1 – Abordagens Iniciais</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1.2 – Rota R1</b> .....	<b>58</b>
<b>5.1.3 – Rota R2</b> .....	<b>61</b>
<b>5.2 – SINTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	<b>63</b>
<b>5.2.1 – Dilatometria</b> .....	<b>63</b>
<b>5.2.2 – Densidade</b> .....	<b>67</b>
<b>5.2.2 – Caracterização Microestrutural</b> .....	<b>68</b>
<b>6 – CONCLUSÕES</b> .....	<b>73</b>
<b>7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>75</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS</b> .....	<b>77</b>
<b>ANEXO A – DIAGRAMA DE FASE Ni-P</b> .....	<b>79</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

O crescente avanço tecnológico exige cada vez mais o desenvolvimento de materiais com características específicas para cada aplicação. Isto implica no maior conhecimento da correlação entre composição química, estrutura, microestrutura, parâmetros de processamento dos materiais e no aperfeiçoamento de suas técnicas de produção. Por outro lado, o competitivo mercado requer uma produtividade econômica e elevada, mantendo a qualidade.

Neste contexto, as técnicas de processamento de materiais a partir de pós (M/P), vêm crescendo continuamente, pois conseguem associar elevada produtividade a baixo custo, com um bom controle da microestrutura e, portanto, das propriedades do material.

Os parâmetros utilizados durante os processos do M/P, como pressão de conformação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização são substancialmente influenciados pelo tamanho e morfologia das partículas do pó (1). Partículas menores, por exemplo, apesar de gerarem uma anisotropia da carga aplicada durante a etapa de compactação devido a sua elevada superfície específica, usualmente exigem menor tempo e/ou temperatura de sinterização, possibilitando menor gasto energético (2).

Além disso, é conhecido, desde o trabalho pioneiro de Gleiter (1989) (3), que o campo de materiais nanoestruturados expande os horizontes no desenvolvimento de novos materiais, devido às suas dimensões reduzidas (menos de 1000 diâmetros atômicos) evidenciarem fenômenos que geram propriedades químicas, físicas e mecânicas totalmente novas. Daí surge o interesse no estudo da aplicação de técnicas de M/P em materiais nanoestruturados.

O objetivo deste trabalho, apresentado no segundo capítulo, foi iniciar a exploração da cinética de sinterização de partículas esféricas ocas nanoestruturadas de níquel e liga níquel-fósforo. Tal estudo pode ser utilizado para a posterior utilização destes materiais em metalurgia do pó formando um material metálico de baixa densidade, com porosidade alveolar e com o alto potencial catalítico do níquel.

O método empregado na produção dos materiais particulados é o de deposição via redução auto-catalítica sem potencial externo (deposição por *electroless*) do material desejado sobre uma máscara de sacrifício esférica (4)(5). As vantagens deste método incluem o baixo custo dos reagentes envolvidos, a baixa temperatura e o baixo tempo de reação.

Para caracterizar os materiais particulados produzidos, foram utilizadas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia

eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC) e calorimetria diferencial de varredura (CDV).

A cinética de sinterização das amostras foi estudada através de dilatométrica, MEV, microscopia óptica (MO), espectroscopia de energia dispersiva (EED) e medidas de densidade.

O terceiro capítulo trata da revisão bibliográfica, onde são discutidos fundamentos sobre o método de produção de estruturas ocas nanoestruturadas via máscara de sacrifício e deposição por *electroless*, utilizados para a síntese dos materiais particulados. Neste capítulo, também serão abordados tópicos de M/P como conformação e sinterização.

O quarto capítulo trata da descrição dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho, onde é abordada a metodologia da síntese e caracterização das partículas. Destaca-se que o estudo sobre a sinterização é aplicado a materiais produzidos por duas rotas distintas:

Rota **R1** – Esferas ocas e lisas de liga Ni-P com 8,9 wt% de P, diâmetro médio ( $\Phi$ ) de 1,38  $\mu\text{m}$ , feitas com vesículas de SDS como máscaras de sacrifício e hipofosfito de sódio como agente redutor, baseadas no trabalho de Bernardi (2006) (4).

Rota **R2** – Esferas ocas com superfície irregular de Ni metálico puro com  $\Phi = 550$  nm, feitas com máscaras de sacrifício de PEG-10000 e hidrazina mono-hidratada como agente redutor.

No quinto capítulo são apresentados resultados, referentes à síntese, sinterização e caracterização das amostras produzidas pelas rotas R1 e R2, bem como uma discussão da cinética de sinterização através de análises de dilatométrica e metalografia dos corpos de prova produzidos com os materiais em comparação com um pó de Ni comercial com  $\Phi = 6$   $\mu\text{m}$ .

Os últimos capítulos tratam respectivamente das conclusões do trabalho, sugestões para trabalhos futuros, referências utilizadas no decorrer do texto e por fim anexos.



## **2 – OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo central iniciar a exploração da cinética de sinterização de partículas esféricas ocas nanoestruturadas de níquel e liga níquel-fósforo através de dilatometria e microscopia eletrônica.

Os materiais estudados provêm tanto de rotas existentes na literatura, bem como rotas originais produzidas no decorrer do projeto.

Tal estudo é motivado pela possibilidade de aplicação destes materiais na metalurgia do pó, formando um material metálico de baixa densidade, com porosidade alveolar e com o alto potencial catalítico do níquel.



### 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão discutidas algumas das principais propriedades físicas e químicas do níquel, bem como fundamentos sobre o método de produção de estruturas ocas micro e submicrométricas via máscara de sacrifício e deposição por *electroless*, utilizados para a produção do material. Ainda serão abordados tópicos de metalurgia do pó e sinterização.

#### 3.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO NÍQUEL

O níquel (Ni) é um metal brilhante, prateado com um tom dourado, maleável e dúctil. Por ter uma baixa taxa de oxidação à temperatura ambiente, é dito um elemento resistente à corrosão, sendo solúvel em apenas alguns ácidos (principalmente HNO<sub>3</sub>) e não sendo afetado por hidróxidos alcalinos (6). Também é um dos poucos metais que apresenta caráter ferromagnético em temperatura ambiente. Algumas propriedades do níquel são listadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Propriedades do Níquel

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Ponto de fusão	1452,85 °C
Peso molecular	58,71
Densidade	8,91 g/cm <sup>3</sup>
Forma cristalina	cfc
Módulo de Young	199.5 GPa
Módulo de Cisalhamento	76.0 GPa
Incompressibilidade	177.3 GPa
Coefficiente de Poisson	0.312 GPa
Cor	Prateado com tom dourado
Propriedades magnéticas	ferromagnético
Temperatura de Curie	355 °C

Fonte: Adaptado de MaTecK (2011) (6)

## 3.2 – FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS OCAS NANOESTRUTURADAS

Estruturas ocas nanoestruturadas micro e submicrométricas podem ser produzidas através do método de molde com máscaras de sacrifício (4)(7). No caso deste trabalho, as máscaras são vesículas de surfactante ou “novelos” de polímero, servindo como suporte para a deposição de níquel que, passa por um processo de redução auto-catalítica sem potencial externo (conhecido como processo de *electroless*) formando uma casca esférica nanoestruturada de níquel metálico. Depois de formadas, as estruturas são calcinadas em vácuo até que a máscara no interior vaporize, escapando pelos poros e ranhuras da superfície. Este processo ocorre sem a deformação das partículas resultando em uma estrutura oca.

### 3.2.1 – Produção de Materiais Particulados em Meios Auto-Organizáveis

Colóides são sistemas nos quais um ou mais componentes, com diâmetro médio menor que 500 nm, estão homogeneamente dispersos em equilíbrio em outra substância. Um sistema coloidal consiste em duas fases distintas: uma fase dispersa (fase interna) e uma fase contínua (meio de dispersão).

Soluções coloidais podem gerar ambientes organizados, onde os componentes da fase dispersa adquirem estruturas específicas, dependendo de propriedades como composição, pH, temperatura etc. Estas estruturas coloidais podem servir como suportes para reações químicas, formando partículas de proporções nano e micrométricas com morfologias bem controladas (8).

Após a reação, as máscaras coloidais normalmente são retiradas através de uma decomposição química, evaporação, força capilar, entre outras formas, deixando apenas a estrutura de interesse formada.

Em sequência será feita uma breve revisão da formação destes ambientes auto-organizáveis com o uso de surfactantes e polímeros.

### 3.2.1.1 – Surfactantes

Surfactantes (tensoativos) são moléculas anfifílicas que possuem uma estrutura R-X, onde R é uma cadeia hidrofóbica de hidrocarbonetos (cauda) e X é um grupo hidrofílico (cabeça). Dependendo da cabeça, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos, aniônicos, catiônicos, ou anfóteros respectivamente demonstrados na Figura 1.

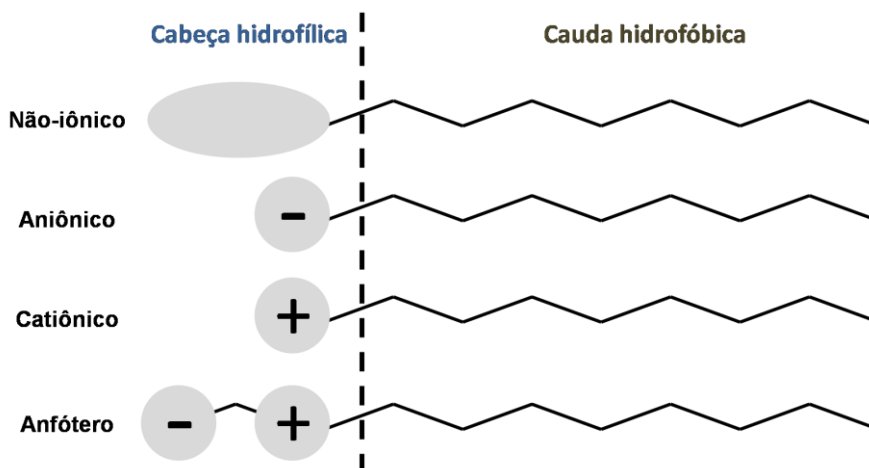


Figura 1 – Estrutura de moléculas dos diferentes tipos de surfactante

Uma das características comuns a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados com formas distintas em solução aquosa dependendo de sua concentração (9) (Figura 2).

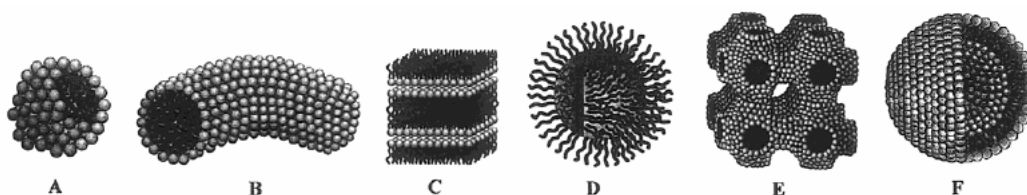


Figura 2 – Diferentes formas de agregados formados por surfactantes

Fonte: Galo et all. (2002) (9)

O Quadro 2 indica os principais surfactantes empregados para o estabelecimento de ambientes organizados.

Quadro 2 – Principais surfactantes para estabelecimento de ambientes organizados

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{N}^+(\text{pyridine ring})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: Maniasso (2001) (10)

A forma pela qual o surfactante agrega-se (exemplificadas na Figura 2) é controlada principalmente pelas interações, hidrofóbica e eletrostática (10).

Micelas (Figura 2A), por exemplo, são agregados moleculares com poucos nanômetros de diâmetro, possuindo ambas as regiões estruturais (hidrofílica e hidrofóbica), que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração micelar crítica (CMC).

Abaixo da CMC, o surfactante está predominante na forma de moléculas anfifílicas dispersas (monômeros). Quando a concentração está acima, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 3).

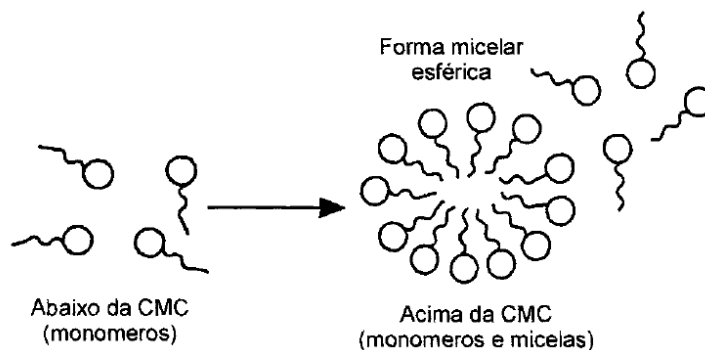


Figura 3 – Formação de agregado micelar

Fonte: Maniasso (2001) (10)

A CMC depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto e o tipo da cabeça) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, pH e outras). Esta concentração pode ser detectada pela brusca variação produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo como apresentado na Figura 4.

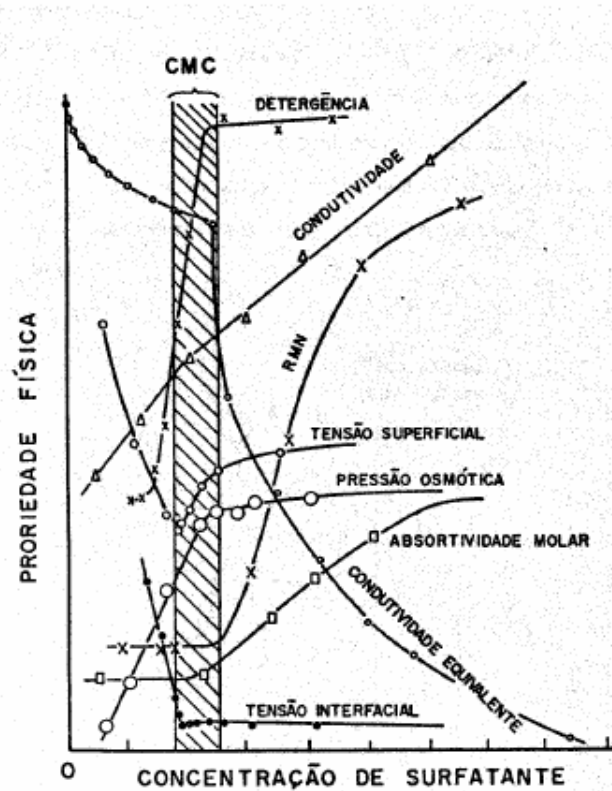


Figura 4 – Propriedades físico-químicas em relação a concentração de surfactante

Fonte: Bourrel e Schechter (1988) (11)

Na micela normal, a cabeça hidrofílica do surfactante está direcionada para o contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar, enquanto a cauda hidrofóbica fica no interior da micela, formando um núcleo central não polar.

A formação de associações de coloides pode também ocorrer em vários solventes não polares; neste caso, os agregados dos surfactantes são denominados de micelas reversas ou micelas invertidas.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar espécies pouco solúveis. Este efeito é consequência da solubilização dos reagentes na micela, sendo deste

modo atribuídos ao balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática, ocorrendo entre os reagentes e o sistema micelar (10).

### 3.2.1.2 – Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas por uma grande cadeia de unidades estruturais menores (monômeros) repetidas ligadas por ligações covalentes. O número de repetições da unidade estrutural é chamado de grau de polimerização.

Uma grande cadeia com dois ou mais monômeros diferentes também forma um polímero, chamado de copolímero. Os copolímeros podem ser classificados de acordo com a forma como as diferentes unidades estruturais estão arranjadas na cadeia (12). Supondo A e B como diferentes monômeros, alguns exemplos de formas estruturais de polímeros são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Diferentes formas estruturais de polímeros

<b>Tipo de Polímero</b>	<b>Forma Estrutural</b>
Homopolímero	...-A-A-A-A-A-A-A-A-A-...
Copolímero Alternado	...-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-...
Copolímero Periódico	(-A-B-B-A-A-A-B-A-) <sub>n</sub>
Copolímero em Bloco	... -A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-...
Copolímero Grafítizado	$\begin{array}{c} \dots -A-A-A-A-A-A-A-A-A- \dots \\ \dots -B-B-B-B- \lrcorner \quad \lrcorner B-B-B-B- \dots \end{array}$

Polímeros também podem formar ambientes organizados em soluções, sendo que os mecanismos desta organização dependem de sua forma estrutural. Um copolímero em bloco anfífilico, por exemplo, terá um comportamento em solução semelhante ao dos surfactantes, formando estruturas de acordo com a relação entre o tamanho dos blocos. Uma vantagem dos copolímeros em bloco é a de, devido a composição química dos blocos, ser possível formar micelas normais e vesículas não apenas em meios polares, como também em meios apolares (8). A Figura 5 mostra a formação de uma micela a partir de copolímeros em bloco.



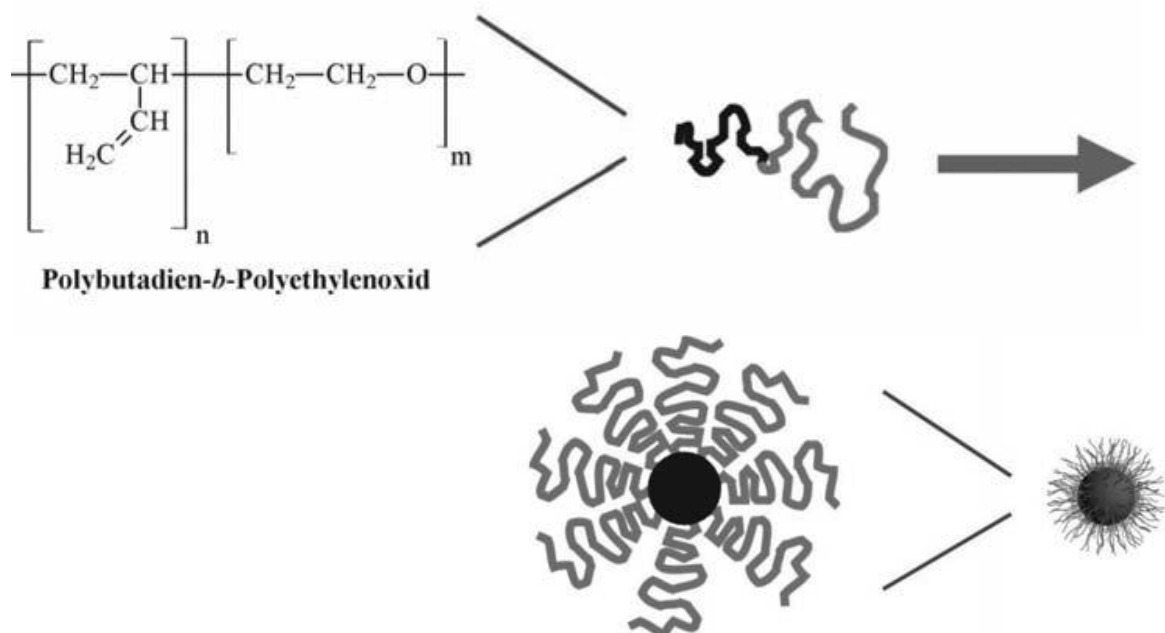


Figura 5 – Exemplo de formação de uma micela por copolímero em bloco

Fonte: Föster (2003) (8)

Outras formas de polímeros que não em bloco, também podem formar estruturas como micelas e vesículas, porém seus mecanismos não são bem conhecidos.

No caso do homopolímero polietileno glicol (PEG), com fórmula estrutural  $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$ , acredita-se que suas maiores moléculas ( $\text{PM} > 400$ ) em solução aquosa se enrolem umas sobre as outras, semelhantemente a um novelo de lã, formando estruturas esféricas como demonstrado na Figura 6.

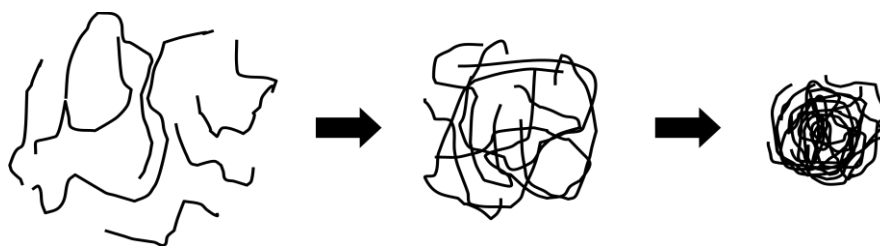


Figura 6 – Formação de estrutura esférica (“novelo”) a partir de moléculas de PEG

Possivelmente o PEG se enrola graças aos átomos de oxigênio no meio da macromolécula. Estes podem interagir com os átomos de hidrogênio presentes nas cadeias

poliméricas, formando pontes de hidrogênio e causando o acoplamento intra e intermolecular. À medida que se aumenta a temperatura do sistema, as moléculas de PEG tendem a se desagregar e esticar (13), possivelmente devido à energia térmica quebrar estas ligações físicas que são mais fracas.

### 3.2.2 – Formação das Estruturas Esféricas Ocas de Níquel

Acredita-se que o processo de formação das estruturas esféricas ocas de níquel sobre uma máscara de sacrifício de SDS ou PEG (surfactante e polímero utilizados neste trabalho), aconteça de acordo com o esquema mostrado na Figura 7 (4)(14).

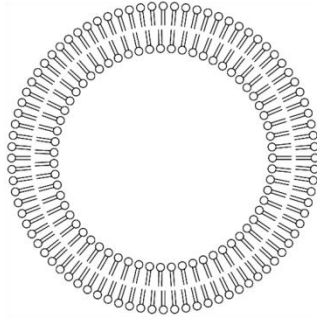
A 1ª etapa da figura mostra a formação da vesícula de SDS ou novelo de PEG em meio aquoso. Na segunda etapa, o hidróxido de níquel (formado, por exemplo, pela reação entre  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NaOH}$ ) na forma de gel tende a adsorver-se ao redor da máscara esférica. Então, o hidróxido adsorvido é reduzido pelo agente redutor, formando-se núcleos catalíticos (3ª etapa) para o crescimento de uma casca esférica nanoestruturada. Dependendo do agente redutor utilizado, esta casca pode ser composta por níquel metálico puro (com hidrazina, por exemplo) ou por uma liga metálica como Ni-P (com hipofosfito de sódio), Ni-B (com boroidreto de sódio) ou outras ligas (15).

Tradicionalmente, a reação de redução utilizada no processo de deposição por *electroless* pode ser catalisada por algum metal, tal como Ni, Co, Ag, Au e outros (15). Portanto, os próprios átomos neutros de níquel adsorvidos na superfície da vesícula formam agregados metálicos que funcionam como centros de nucleação catalítica para deposição de novos átomos, formando uma casca nanoestruturada como mostrado na 4ª etapa.

Por fim, o material é aquecido até o ponto de ebulição do formador da máscara, que escapa através da porosidade e defeitos da capa de níquel nanoestruturada, resultando em uma esfera oca.

**1ª etapa: Formação da máscara esférica**

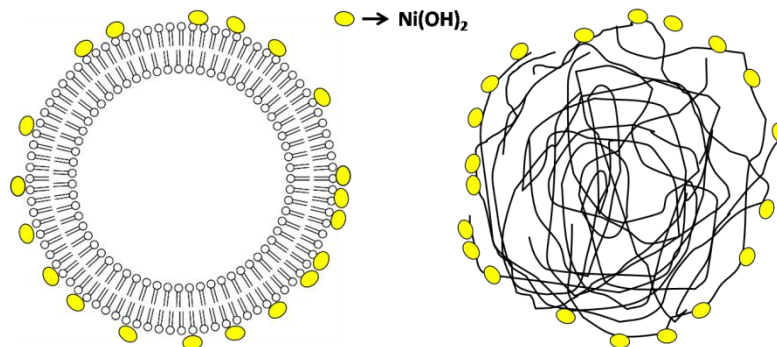
Máscara de SDS (Vesícula)



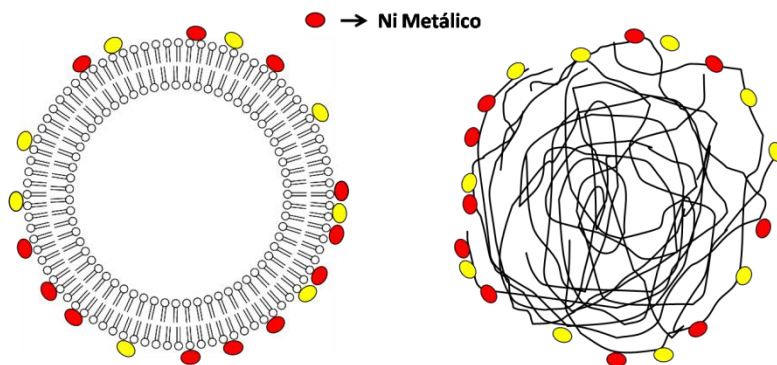
Máscara de PEG ("Novelo")



**2ª etapa: Adsorção do hidróxido de Ni nas máscaras**



**3ª etapa: Redução auto-catalítica do Ni(OH)<sub>2</sub> pelo agente redutor**



**4ª etapa: Casca esférica nanoestruturada após a calcinação**

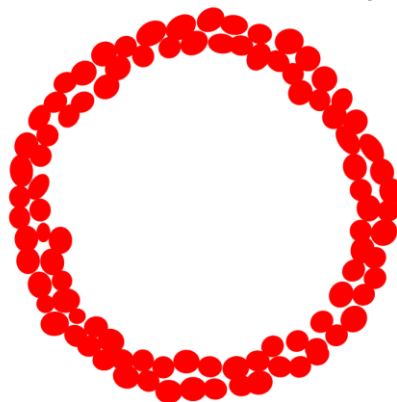


Figura 7 – Esquema proposto para formação de esferas ocas de níquel

A Figura 8a apresenta uma imagem de MEV de esferas ocas de Ni-P (14 at% P) com diâmetro médio ( $\Phi$ ) de 1,4  $\mu\text{m}$ , produzidas por Bernardi (2006) (4). A Figura 8b mostra uma esfera produzida pelo mesmo método e “quebrada” por moagem mecânica, evidenciando sua estrutura oca. A densidade do material particulado foi estimada por picnometria líquida em 3,8  $\text{g}/\text{cm}^3$  (4).

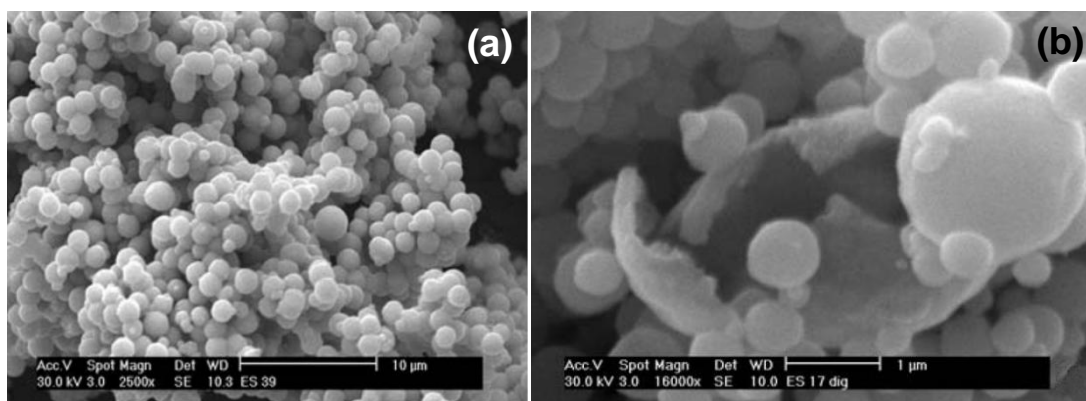
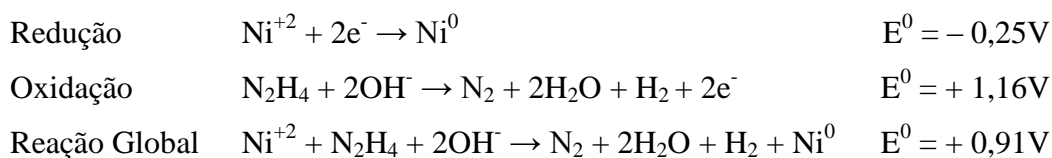


Figura 8 – Micrografia de (a) sub-microesferas ocas de Ni-P com magnificação de 2500 X e (b) de uma microesfera oca de Ni-P “quebrada” por moagem mecânica

Fonte: Bernardi (2006) (4)

### 3.2.3 – Fundamentos de Deposição por *Electroless*

Os mecanismos eletroquímicos por trás do processo de deposição de metais e ligas sem a utilização de um potencial externo (*electroless*) são as simultâneas deposições catódica do metal e oxidação anódica do redutor. Como exemplo, a reação do níquel com hidrazina como agente redutor:



As condições eletroquímicas para que a redução e a deposição química ocorram são que o potencial de oxidação do redutor seja maior do que o potencial de redução do íon metálico, e que o metal possua uma razoável atividade catalítica com o substrato onde será

depositado. O processo de deposição por *electroless* é chamado de uma reação auto-catalítica, pois o próprio depósito atua como catalisador da reação de redução (15).

Soluções ou banhos de deposição por *electroless* são constituídos por uma fonte de cátions metálicos (sal), um agente redutor e um complexante adequado.

O Quadro 4 apresenta alguns dos agentes redutores mais utilizados na redução química do níquel em solução aquosa.

Quadro 4 – Agentes redutores

Agente Redutor	PM	Reação de Oxi-Redução com Níquel	pH	E <sup>0</sup> (V)
<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub></b> (Hipofosfito de Sódio)	106	$\text{Ni}^{+2} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{Ni}^0$	4 – 6 7 – 10	+ 0,499 + 1,57
<b>NaBH<sub>4</sub></b> (Borohidreto de Sódio)	38	$4\text{Ni}^{+2} + \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ni}^0$	12 – 14	+ 1,24
<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b> (Hidrazina)	32	$\text{Ni}^{+2} + \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{Ni}^0$	8 – 12	+ 1,16

Fonte: Adaptado de Mallory e Hadju (1990) (15)

Agentes complexantes podem ser utilizados para alterar convenientemente algumas propriedades da reação como a cor da solução, potencial de redução, solubilidade, mobilidade, entre outras. Em um banho de *electroless*, agentes complexantes possuem três funções principais:

- Exercer a função de um tampão, prevenindo variações muito rápidas no pH da solução durante a reação;
- Prevenir a precipitação dos sais metálicos, especialmente pelos hidróxidos;
- Reduzir a concentração de íons Ni<sup>2+</sup> livres.

Além da composição do banho, fatores como pH e temperatura apresentam influência crucial no processo de *electroless*.

### 3.3 – PROCESSAMENTO DE MATERIAIS A PARTIR DO PÓ

O crescente avanço tecnológico exige cada vez mais o desenvolvimento de materiais com características específicas para cada aplicação. Por outro lado, o competitivo mercado requer uma elevada produtividade, econômica e mantendo a qualidade.

Neste contexto, as técnicas de processamento de materiais a partir de pós (M/P) vêm tendo crescimento contínuo, pois conseguem associar elevada produtividade a baixo custo, com um bom controle da microestrutura e, portanto, das propriedades do material. Estas técnicas abrangem materiais metálicos (metalurgia do pó), cerâmicos (processamento cerâmico) e compósitos particulados.

O método consiste em converter pós metálicos, cerâmicos e/ou compósitos com propriedades como composição, tamanho e forma específicas em peças com as propriedades físicas, químicas e mecânicas desejadas para a respectiva aplicação (1). O M/P pode ser esquematizado de acordo com a Figura 9.

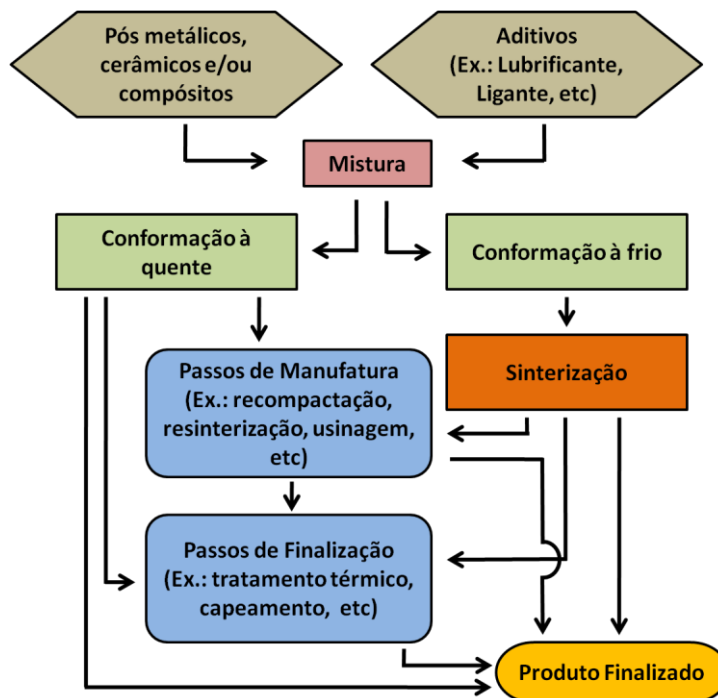


Figura 9 – Fluxograma do processamento de materiais a partir do pó

Fonte: Adaptado de Angelo e Subramanian (2008) (1)

Depois de misturados os pós e possíveis ligantes, estes são acomodados e compactados em um molde com a forma da peça desejada. Durante ou após a conformação, submete-se a peça por determinado tempo a uma temperatura mais elevada, conhecido como processo de sinterização. Como será mostrado na seção 3.3.3, o tempo e a temperatura de sinterização dependem principalmente da composição e do tamanho das partículas a serem sinterizadas.

Dentre as principais vantagens do M/P, pode-se destacar (1):

- Processo alternativo mais econômico quando da fabricação de grandes lotes de peças de alta precisão em série;
- Temperaturas de processamento baixas em relação a fundição;
- Elevado controle microestrutural;
- Facilidade na fabricação de peças com geometria complexa;
- Utilização eficiente dos recursos, sem grandes perdas de material;
- Para muitos materiais, como metais refratários, por exemplo, é o único processo de fabricação tecnologicamente viável em função da microestrutura exigida ou das propriedades físicas, químicas e mecânicas do próprio material.

### **3.3.1 – Produção do Pó**

A produção do pó é de grande importância para o M/P, tendo em vista que a microestrutura do componente sinterizado será dependente principalmente da composição e morfologia de sua matéria prima.

Os pós utilizados podem ser formados por partículas de elementos puros, misturas ou ligas. A escolha do material inicial é influenciada pela necessidade da respectiva aplicação e eventualmente pelo processo de fabricação utilizado.

Existem várias técnicas utilizadas para a produção de pó, mecânicas (moagem, usinagem, disparo, etc), físicas (atomização, deposição eletrolítica) e químicas (redução, decomposição térmica, reação de estado sólido, etc) (1). Métodos físicos normalmente garantem simplicidade e velocidade no processo, enquanto métodos químicos geralmente permitem melhor controle no tamanho e morfologia das partículas de pó.

Depois de determinados e produzidos os pós, estes devem ser bem misturados de forma a adquirir uma boa homogeneização na microestrutura do material processado. Neste passo, podem ser adicionados aditivos (ligantes, lubrificantes, etc) para melhorar ou até mesmo viabilizar os processos de compactação e sinterização adequados do material.

### **3.3.2 – Conformação**

Após devidamente produzidos e misturados, os pós passam por um processo de conformação onde podem ser comprimidos em um molde com o formato do componente desejado, formando o que se chama de “corpo verde”. O corpo verde deve ter resistência suficiente para ser ejetado das ferramentas de conformação e levado subsequentemente ao processo de sinterização sem sofrer danos. Algumas formas de conformação normalmente utilizadas são compactação uniaxial em matriz, moldagem por injeção, colagem de barbotina, etc. (1).

Quando utilizado o processo de compactação, existe uma grande diferença entre os pós metálicos e pós cerâmicos ou duros. Durante a compactação dos pós metálicos, além da definição de forma, ocorre grande densificação em função da deformação plástica. Já nos materiais particulados duros, ocorre apenas o rearranjo de partículas (16). A Figura 10 mostra uma comparação entre a compressibilidade de pós dúcteis (metais) e pós duros (cerâmica, W e ligas, compósitos particulados).



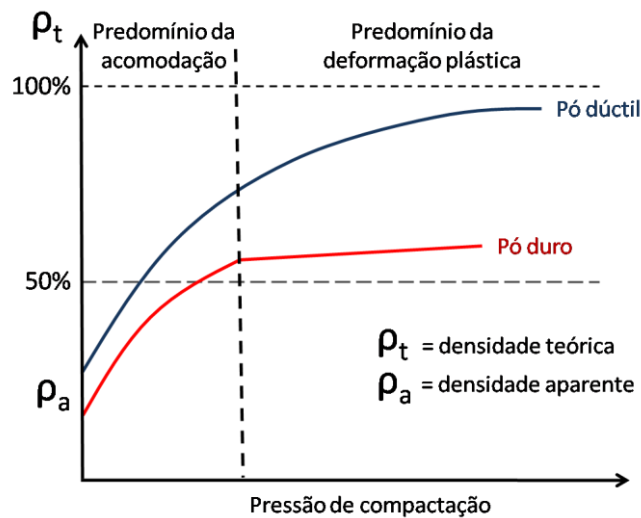


Figura 10 – Comparação entre a compressibilidade de pós dúcteis e pós duros

Fonte: Adaptado de Galloto (2005) (16)

Desta maneira, espera-se obter elevada densidade a verde após a compactação de pós dúcteis, exigindo menor transporte de massa durante a sinterização, que serve apenas para promover continuidade de matéria entre as já grandes superfícies de contato entre partículas (17).

Apesar de ser possível alcançar elevada densidade à verde na compactação de pós dúcteis, há dificuldades associadas à obtenção de densidade uniforme ao longo do volume das peças em função da perda de carga por atrito entre as partículas do pó, bem como, entre o pó e o ferramental de compactação. Como consequência, a tensão real que atua durante a compactação varia de ponto a ponto ao longo do volume. Os gradientes de densidade ocasionados podem ter consequências drásticas sobre o controle dimensional na sinterização.

Com o objetivo de reduzir o atrito entre as partículas de pó e o ferramental, pode-se adicionar um aditivo lubrificante orgânico. Assim, pretende-se reduzir os gradientes de densidade no compactado, diminuir o desgaste do ferramental de compactação e minimizar a carga de extração da peça, evitando ocorrência de falhas como trincas. Estes lubrificantes orgânicos devem ser completamente removidos após a compactação, pois seus resíduos podem afetar negativamente as propriedades do material sinterizado (18).

Outro processo para melhorar a escoabilidade de pós finos é a granulação (19). Para quantidades pequenas em laboratórios de pesquisa utiliza-se o método em tambor giratório no

qual adicionasse o pó metálico ou cerâmico, um ligante orgânico dissolvido em um solvente volátil. O tambor ou cilindro ao girar inclinado, ocasiona a colisão e conseqüente junção entre as partículas, através do ligante, resultando em grânulos, cujo tamanho depende do tempo de granulação, entre outros fatores. O ligante adicionado para a granulação, também confere resistência à verde suficiente aos compactados verdes, visando a extração e manuseio das peças ainda a verde (20).

Já para pós duros, a densificação ocorrerá principalmente durante a sinterização. Exige-se então, maior sinterabilidade dos pós duros, devendo adaptar o processo às elevadas variações dimensionais que ocorrem na sinterização destes.

No caso de pós duros ou pós em que se deseja manter a morfologia das partículas, em vez de utilizar a compactação, pode-se utilizar um processo de pré-sinterização para conferir resistência à verde suficiente, visando o manuseio das peças antes da etapa de sinterização.

### 3.3.3 – Sinterização

Sinterização é um tratamento térmico no qual, através do transporte de matéria ativado termicamente (difusão e outros mecanismos de transporte) é estabelecida a continuidade da matéria entre as partículas do pó, gerando um corpo sólido com poros residuais. O percentual, tamanho e geometria dos poros dependem de todos os parâmetros do processo, como tempo e temperatura de sinterização e propriedades dos materiais utilizados. Em componentes únicos e puros, a sinterização ocorre completamente em fase sólida. Já em sistemas multicomponentes, no entanto, uma fase líquida pode estar envolvida, desde que a matriz sólida garanta a estabilidade geométrica do corpo (21).

Sob o ponto de vista termodinâmico, a sinterização é um fenômeno espontâneo que possui como força motriz a diminuição de energia livre do compactado verde, ou seja, se chamarmos  $G_v$  a energia livre do compactado verde e  $G_s$  a energia livre do corpo após sinterizado, a variação da energia livre ocorrida na sinterização é  $\Delta G = G_v - G_s$ .

No M/P, a diminuição da energia livre do sistema provém de vários fenômenos que ocorrem simultaneamente, ou seja:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \dots$$

$\Delta G_1$  = diminuição da superfície livre específica (crescimento de contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume poroso e arredondamento dos poros);

$\Delta G_2$  = eliminação de defeitos da rede fora do equilíbrio termodinâmico (discordâncias, defeitos de ponto, etc);

$\Delta G_3$  = eliminação de heterogeneidades em sistemas multicomponentes (eliminação de gradientes de potencial químico).

Na prática, a sinterização consiste no aquecimento de peças compactadas (peças a verde) a uma temperatura específica, abaixo do ponto de fusão do metal-base da mistura do pó. Devem ser controladas condições como velocidade de aquecimento e resfriamento, tempo, temperatura e atmosfera do forno (2).

Alguns cuidados devem ser tomados antes ou durante a etapa de sinterização. A atmosfera deve ser inerte na temperatura de sinterização, para evitar qualquer tipo de reação indesejada (oxidação, descarbonetação, perda descontrolada de elementos de liga por pressão de vapor, etc) com o material. Desta forma, controlar a atmosfera de sinterização significa evitar que haja gradientes de potencial químico entre a fase gasosa e a peça.

Aditivos como lubrificantes e ligantes orgânicos devem ser removidos antes de atingir a temperatura de sinterização, através de ataques químicos ou de um patamar em temperatura mais baixa durante o ciclo de aquecimento. Uma extração incompleta destes resulta em contaminações que podem prejudicar tanto o processo quanto as propriedades da peça final (18).

Embora o excesso de energia livre do compactado verde seja a força motriz da sinterização, o valor desta não governa a cinética do processo de transporte de matéria e, conseqüentemente, a cinética de densificação da peça na sinterização. Esta cinética é controlada pelos mecanismos de transporte de matéria e pela distância que a matéria necessita ser transportada para alcançar a densificação desejada no material. Do ponto de vista prático, a sinterização pode ser dividida em dois tipos distintos: sinterização de fase sólida; e sinterização com presença de fase líquida.

### 3.3.3.1 – Sinterização de Fase Sólida

O Quadro 5 apresenta possíveis mecanismos de transporte de massa durante a sinterização<sup>1</sup> de fase sólida. A Figura 11 apresenta um esquema de alguns mecanismos de transporte por movimento individual de átomos ou íons entre duas partículas.

Quadro 5 – Possíveis processos elementares (mecanismos de transporte) durante a sinterização de fase sólida.

Sem transporte de material	Adesão	
Com transporte de material	Difusão superficial Difusão volumétrica via vacâncias Difusão volumétrica via interstícios Difusão de contornos de grão Vaporização e re-condensação	Movimento individual de átomos ou íons
	Fluxo plástico Fluxo viscoso Escorregamento em contorno de grão Rotação de partículas	Movimento coletivo

Fonte: Thümmmler e Oberacker (1993) (21)

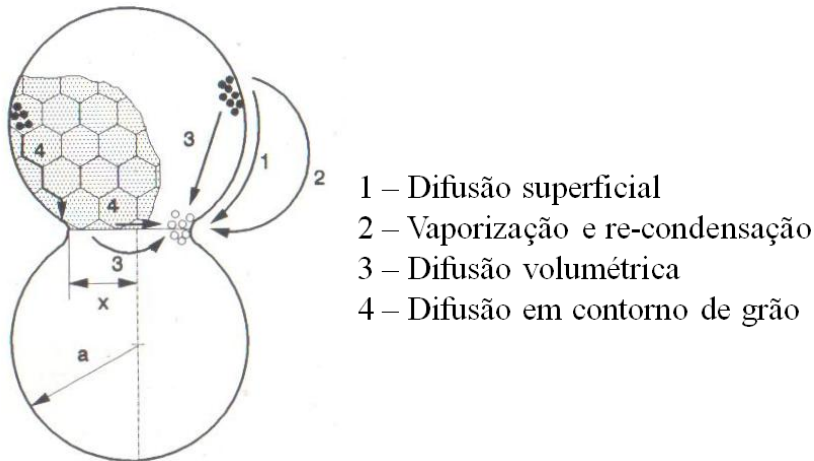


Figura 11 – Possíveis mecanismos de sinterização de fases sólidas por movimento individual de átomos ou íons na área do *neck*

Fonte: Thümmmler e Oberacker (1993) (21)

<sup>1</sup> Uma explicação mais detalhada de cada mecanismo de transporte com o respectivo desenvolvimento termodinâmico pode ser encontrada na referência (26).

Existe forte influência do tamanho de partículas na densificação durante a sinterização. A Figura 12 mostra a influência do tamanho de partículas idênticas no número de regiões de formação de contato (*necks*). Em um processo difusivo, para a mesma temperatura e tempo, o diâmetro de cada *neck* entre partículas iguais cresce igualmente, independente do tamanho das partículas em contato. A dinâmica de formação dos necks pode ser relativamente mais complexa quando as partículas em contato tem tamanhos diferentes, como apresentado por Ch'ng e Pan J. (2007) (22).

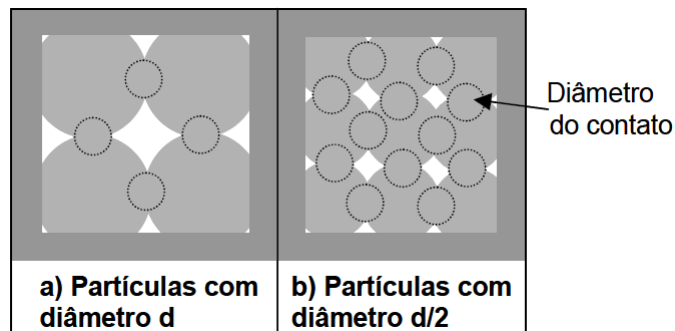


Figura 12 – Pontos de formação de contato com a redução do tamanho de partículas

Fonte: Adaptado de Galliotto (2005) (16)

### 3.3.3.2 – Sinterização com Presença de Fase Líquida

Sinterização com fase líquida é amplamente utilizada no M/P tanto para produtos metálicos como cerâmicos. A principal vantagem é o grande aumento na taxa de sinterização, alcançando densidades muito próximas da densidade teórica dos materiais e permitindo a diminuição nos tempos de sinterização desde que a fase líquida tenha uma boa molhabilidade nas fases sólidas. Mesmo pequenas quantidades de fase líquida podem resultar em uma considerável melhora da sinterização. A taxa de densificação depende, no entanto, da quantidade de fase líquida, que pode chegar a mais de 30 % do volume, dependendo do sistema (21).

Na maioria dos casos, a presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização garante uma maior área de contato entre os componentes sólidos facilitando os processos de difusão e esferoidização de poros (21).

### **3.3.4 – Operações Complementares**

Após o processo de sinterização, as peças podem passar por operações complementares a fim de melhorar ou alterar suas características ou propriedades mecânicas.

Usinagem, calibração, tratamentos térmicos e tratamentos superficiais são algumas das operações complementares mais comumente utilizadas em materiais sinterizados.

## **4 – DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo são abordados os reagentes e equipamentos utilizados na síntese e caracterização das amostras, bem como o método utilizado na preparação das mesmas.

### **4.1 – APARATO EXPERIMENTAL**

#### **4.1.1 – Pesagem das Amostras**

A balança utilizada para medir a massa dos reagentes e amostras foi da marca BIOPRECISA modelo FA-2104N com precisão de 0,1 mg.

#### **4.1.2 – Placa de Aquecimento com Agitador Magnético**

A placa de aquecimento utilizada nas sínteses foi da marca Micro Química modelo MQAMA 301.

#### **4.1.3 – Banho de Ultrassom**

O banho de ultrassom durante as sínteses foi feito utilizando o ultrassom marca UNIQUE modelo Ultra Cleaner 800A com aquecimento.

#### **4.1.4 – Secagem e Calcinação das Amostras**

As amostras foram secas em uma estufa a vácuo marca Marconi modelo MA 030/12.

## 4.2 – REAGENTES

Os reagentes utilizados nas sínteses das estruturas ocas de Ni e Ni-P são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6 – Reagentes utilizados nas sínteses e seus fornecedores

Reagente	Nome	PM	Indústria
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de níquel hexa-hidratado	262,85	Merck
SDS	Dodecil sulfato de sódio	288,38	Vetec
PEG-10000	Polietileno glicol	~ 10000	Aldrich
NaOH	Hidróxido de sódio	40,00	Reagen
$\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hipofosfito de sódio mono-hidratado	105,99	Vetec
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidrazina mono-hidratada	50,06	Fluka

## 4.3 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS ESTRUTURAS OCAS DE NÍQUEL

Foram utilizadas duas rotas distintas para a preparação das estruturas ocas de níquel, sendo estas:

Rota **R1** – Esferas ocas e lisas de liga Ni-P, feitas com vesículas de SDS como máscaras de sacrifício e hipofosfito de sódio como agente redutor, desenvolvidas por Bernardi (2006) (4).

Rota **R2** – Estruturas ocas de Ni metálico puro, feitas com máscaras de sacrifício de PEG-10000 e hidrazina mono-hidratada como agente redutor.



### 4.3.1 – Rota R1

#### Procedimento:

Todo o procedimento é realizado com as soluções sob agitação magnética e a 80 °C.

1. Dissolve-se 3,0 mg (10,4  $\mu\text{mol}$ ) de SDS em 15 ml de água por 30 min.
2. Dissolve-se 3,000 g (11,41 mmol) de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 15 ml de água e mistura-se ao SDS.
3. Leva-se a mistura para um banho de ultrassom por 10 min para formar as vesículas.
4. Dissolve-se 0,460 g (11,50 mmol) de NaOH em 20 ml de água por 10 minutos e então mistura-se na solução.
5. Dissolve-se 4,398 g (41,50 mmol) de  $\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em 10 ml de água e acrescenta-se na solução sob forte agitação.

A reação começa a ocorrer aproximadamente 4 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 5), período este conhecido como “tempo de incubação”. Em seguida, começa uma intensa evolução de gases com a cor da solução se tornando rapidamente negra. A agitação é diminuída para evitar que o agitador magnético esmague as partículas. Em pouco mais de 20 minutos a evolução de gases cessa e o pó se acumula no fundo do recipiente deixando a solução restante quase transparente. O pH final da solução fica entre 4 e 5.

6. O precipitado é lavado 3 vezes com água e 3 vezes com etanol, com auxílio de uma centrífuga.
7. O produto final é calcinado em estufa à vácuo a 100 °C por 2 h.

A Figura 13 apresenta um fluxograma com o procedimento da rota R1 para formação de esferas ocas de Ni-P, utilizando SDS como máscara de sacrifício:

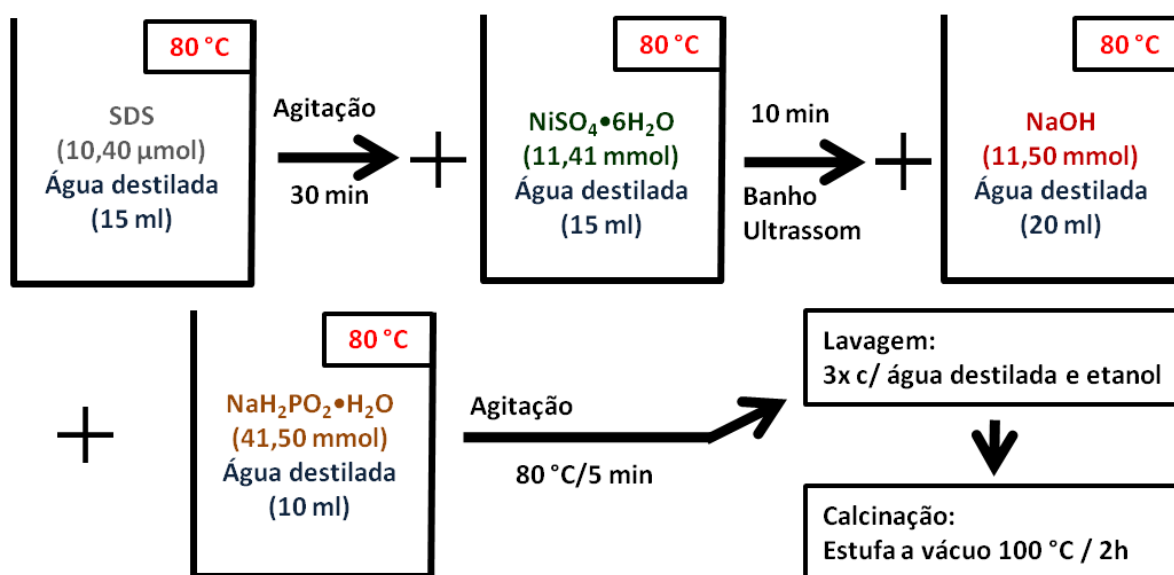


Figura 13 – Fluxograma da rota R1

#### 4.3.2 – Rota R2

##### Procedimento:

Todo o procedimento é realizado com as soluções sob agitação magnética e a 80 °C.

1. Dissolve-se 1,0 mg (0,1  $\mu\text{mol}$ ) de PEG-10000 em 15 ml de água por 30 min.
2. Dissolve-se 3,000 g (11,4 mmol) de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 15 ml de água e mistura-se ao PEG-10000.
3. Leva-se a mistura para um banho de ultrassom por 10 min.
4. Dissolve-se 0,460 g (11,5 mmol) de NaOH em 10 ml de água e mistura-se na solução.
5. Dissolve-se 0,460 g (11,5 mmol) de NaOH em 10 ml de água e então acrescenta-se 2,44 ml (41,5 mmol) de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
6. A mistura de NaOH com  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é então adicionada vagarosamente na solução.

A reação começa a ocorrer aproximadamente 10 minutos após o agente redutor ser adicionado (item 6). Em seguida, começa uma intensa evolução de gases. A agitação é diminuída para evitar que o agitador magnético esmague as partículas. A agitação é diminuída para evitar que o agitador magnético esmague as partículas. Em pouco mais de

20 minutos a evolução de gases cessa e o pó se acumula no fundo do recipiente deixando a solução restante quase transparente. O pH final da solução fica entre 10 e 11.

7. O precipitado é lavado 3 vezes com água e 3 vezes com etanol, com auxílio de um imã para decantar o pó.
8. O produto final é calcinado em estufa à vácuo a 100 °C por 5 h.

A Figura 14 apresenta um fluxograma com o procedimento da rota R2 para formação de esferas ocas de Ni utilizando PEG-10000 como máscara de sacrifício:

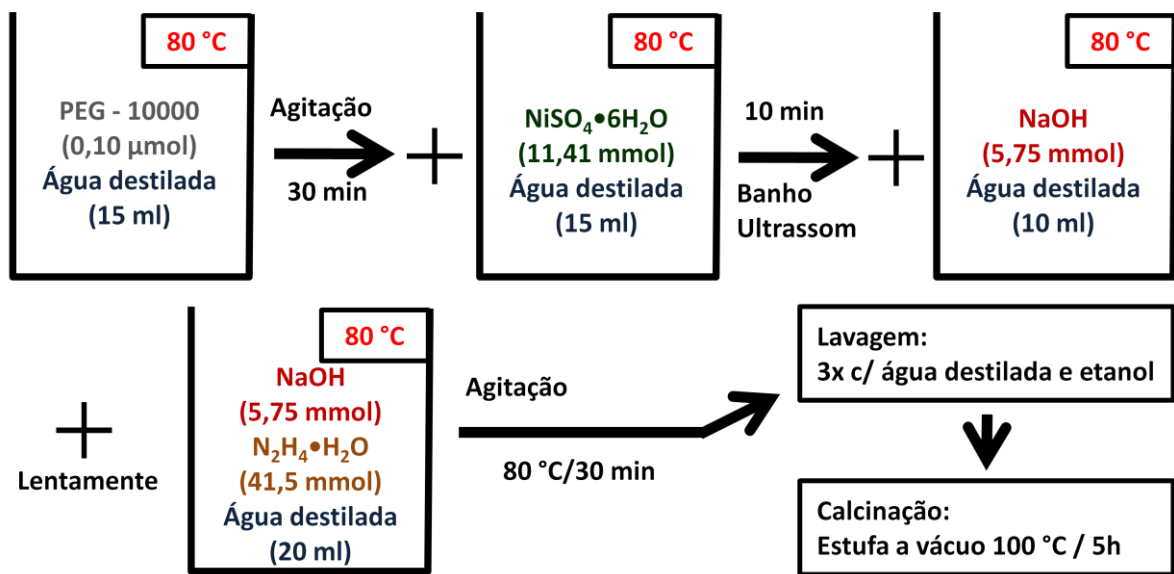


Figura 14 – Fluxograma da rota R2

#### 4.4 – PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para dilatometria foram preparados granulando-se o pó e utilizando-se um processo de compactação uniaxial seguido por pré-sinterização em atmosfera redutora. Foram preparados corpos de prova dos pós relatados na Seção 4.3, bem como de uma amostra de níquel puro comercial da empresa Epsom Atmix Corporation para comparação:

CP1 – Com a amostra produzida pela rota R1.

CP2 – Com a amostra produzida pela rota R2.

CP3 – Com níquel puro da empresa Epson Atmix Corporation e tamanho de partícula médio de 6  $\mu\text{m}$ .

#### **4.4.1 – Granulação**

Como os pós estudados são muito finos, antes da preparação dos corpos de prova, estes passaram por uma etapa de granulação para diminuir o seu tempo de escoabilidade e conferir alguma resistência mecânica a verde para os compactados serem levados ao forno sem deformarem.

Para o processo de granulação, foi utilizado o método do tambor giratório de acordo com a referência (20). Cada material foi misturado separadamente a 2% em massa de parafina em um becker de 250 ml. Ciclohexano foi adicionado até molhar todo o pó para dissolver a parafina, fazendo-a envolver as partículas. Com o pó ainda molhado, o becker foi inclinado e axialmente rotacionado a uma velocidade moderada por aproximadamente 15 minutos até que a maior parte do solvente orgânico evaporasse, deixando as partículas cobertas por parafina e aglomerando-as devido as colisões entre elas durante a rotação do becker. Após o processo de granulação o pó foi seco por 24h em dessecador evacuado.

#### **4.4.2 – Compactação**

Após granulados, as amostras foram compactadas em uma prensa manual, com matriz de compactação de duplo efeito, aplicando uma pressão de 100 MPa. Foi escolhida uma baixa pressão de compactação visando preservar ao máximo a estrutura das partículas, apenas conferindo resistência a verde suficiente para o manuseio até a pré-sinterização. Para auxiliar na remoção dos corpos de prova sem danificá-los, a matriz e o punção foram lubrificadas com LILO WAX. Foram compactados corpos de prova com geometria cilíndrica de diâmetro aproximado de 9,5 mm.

O Quadro 7 mostra os parâmetros dos corpos formados após a compactação. As dimensões de altura e diâmetro foram obtidas com um paquímetro e a densidade calculada geometricamente.

Quadro 7 – Parâmetros dos compactados a verde após a compactação.

Corpo	Material	$\Phi$ das partículas ( $\mu\text{m}$ )	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
CP1	R1	1,38	3,10	9,75	0,907
CP2	R2	0,55	4,20	9,80	0,940
CP3	Ni Epson Atmix	6,00	7,00	9,70	2,692

#### 4.4.3 – Pré-Sinterização

Visando a extração do ligante orgânico e para conceder mais resistência a verde aos corpos de prova, estes foram submetidos a um processo de pré-sinterização em atmosfera de mistura padrão ( $95\%N_2/5\%H_2$ ), com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , um patamar de temperatura a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min para retirar a parafina e resíduos superficiais do lubrificante LILO WAX e em seguida um patamar a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 40 minutos para pré-sinterizar o material, como apresentado na Figura 15:

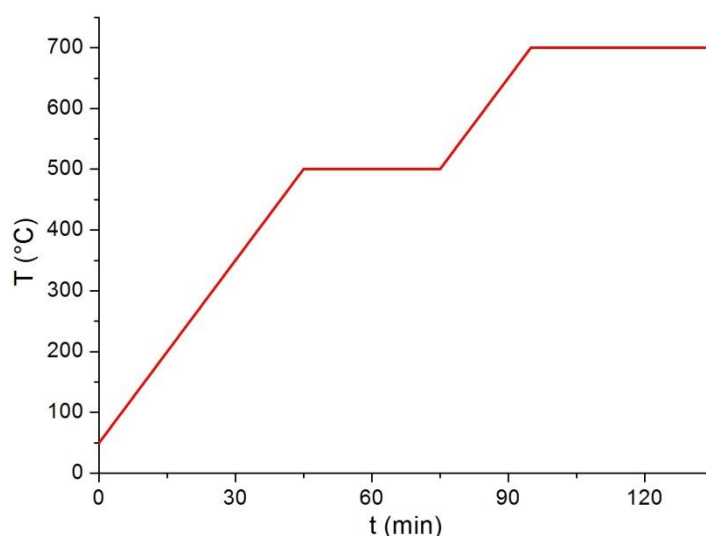


Figura 15 – Ciclo de pré-sinterização aplicado aos corpos de prova CP1, CP2 e CP3 em atmosfera de mistura padrão com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e patamares de temperatura em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min e  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 40 min.

Os parâmetros dos corpos de prova após a pré-sinterização são listados no Quadro 8. É possível perceber pela perda de massa após a pré-sinterização que o ligante orgânico foi retirado com sucesso.

Quadro 8 - Parâmetros dos corpos de prova após a pré-sinterização.

<b>Corpo</b>	<b>Altura (mm)</b>	<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Perda de massa após a pré-sinterização</b>
CP1	3,30	9,65	0,885	2,4%
CP2	3,50	9,70	0,920	2,1%
CP3	7,20	10,00	2,636	2,4%

## 4.5 – CARACTERIZAÇÕES

### 4.5.1 – Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi feita em um difratômetro marca PANalytical modelo X'PERT MPD – PRO, na geometria  $\theta - 2\theta$ , utilizando radiação de cobre com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Precisão de  $0,001^\circ$  em  $2\theta$ .

A caracterização dos picos do perfil de DRX foi feita através do programa X'PERT HIGHSCORE PLUS.

### 4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e MEVEC)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas com os equipamentos da marca JEOL, modelos JSM-6390L V Scanning Electron Microscope de 30kV (MEV) JSM-6701F Scanning Electron Microscope de 30kV (MEVEC). Ambos equipados com sonda espectroscopia de energia dispersiva (EED) EDS-EDAX.

A dispersão de diâmetros das partículas foi determinada manualmente através do programa de análise de imagens gratuito Pocket ImAT (23).

#### **4.5.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)**

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi feita em um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDTQ600.

#### **4.5.4 – Dilatometria**

A sinterização dos materiais foi estudada através de análises de dilatométrica com o equipamento da marca NETZSCH, modelo DIL 402 C.

#### **4.5.5 – Microscopia Óptica (MO)**

Imagens de microscopia óptica foram obtidas com um equipamento da marca Olympus, modelo BX60M.





## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são discutidas as caracterizações dos materiais particulados sintetizados e em seguida um estudo sobre sua sinterização através de dilatométrica e microscopia eletrônica.

### **5.1 – SÍNTESE DOS MATERIAIS PARTICULADOS**

#### **5.1.1 – Abordagens Iniciais**

Com base nas rotas de síntese de esferas ocas desenvolvidas por Bernardi (2006) (4) (Rota R1 – Seção 4.3.1), buscou-se produzir um material particulado de mesma morfologia, porém constituído por Ni metálico puro para efetuar os testes de sinterização.

Como apresentado na Seção 3.2.2, dependendo do agente redutor utilizado, a deposição de níquel pode conter algum teor de outro elemento. No caso da rota R1, utiliza-se o redutor hipofosfito de sódio que forma um depositado composto pela liga Ni-P.

Para formar o depositado de Ni metálico puro, utiliza-se a hidrazina como agente redutor (15).

Como primeiras tentativas, fizeram-se rotas semelhantes à R1, com hidrazina como agente redutor em vez do hipofosfito de sódio. Diferentemente da reação reportada por Bernardi (4), nestes experimentos, a solução adquiriu tonalidade azul marinho e houve a formação de uma espuma espessa e sobrenadante, sem a formação de nenhum precipitado. Mesmo testando diferentes temperaturas e concentrações de reagentes, não se obteve sucesso na produção de esferas ocas. Acredita-se que neste caso, a máscara de SDS sofre alguma interação com a hidrazina, inibindo ou reduzindo sua capacidade redutora e impedindo a reação de ocorrer normalmente.

A partir desta dificuldade, diferentes propostas de rotas, tanto novas como reportadas na literatura foram exploradas, sendo escolhido como material promissor para estudo da sinterização a inédita Rota R2 na qual se substituiu o surfactante SDS, formador da máscara esférica de sacrifício, pelo polímero PEG-10000 (Seção 4.3.2), por esta ter sido a rota que apresentou a melhor relação entre rendimento, diâmetro médio e dispersão de diâmetros.

### 5.1.2 – Rota R1

Seguindo a rota R1, obteve-se 503 mg de um pó cinza escuro magnético (amostra R1). Comparando o níquel presente nos reagentes e considerando que o produto final é formado por níquel metálico puro, pode-se calcular o rendimento da reação:

$$R = \frac{m_{\text{produto}}^{\text{Ni}}}{m_{\text{reagentes}}^{\text{Ni}}} \times 100\% = \frac{503 \text{ mg}}{670 \text{ mg}} \times 100\% = 75\%$$

A Figura 16 apresenta o perfil de DRX da amostra R1. O difratograma apresenta uma amostra bastante amorfizada, mas onde ainda é possível identificar as linhas de difração características do Ni cfc através do cartão JCPDS 01-087-0712 com os picos em  $2\theta = 44,596^\circ$  relativo ao plano (111),  $2\theta = 52,047^\circ$  (200) e  $2\theta = 76,827^\circ$  (220). Aplicando a fórmula de Scherrer (24) com a FWHM do pico mais intenso do perfil, obtém-se que o material é formado por cristalitos com tamanho médio menor que 8 nm. Esta amorfização acontece graças à presença de fósforo intersticial que deforma a rede de níquel, reduzindo a ordem a longo alcance.

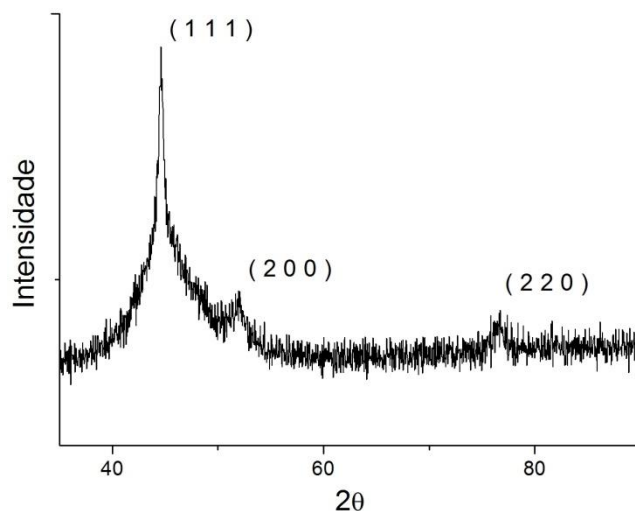


Figura 16 - DRX da rota R1. Amostra amorfizada com tamanho médio de cristalito menor que 8 nm, com picos característicos de Ni cfc identificada através do cartão JCPDS 01-087-0712

Uma imagem MEVEC (Figura 17a) com magnificação de 2000 X revela esferas lisas com  $\Phi = 1,38 \mu\text{m}$  e desvio padrão de  $0,46 \mu\text{m}$ . A Figura 17b apresenta o histograma de dispersão de diâmetros.

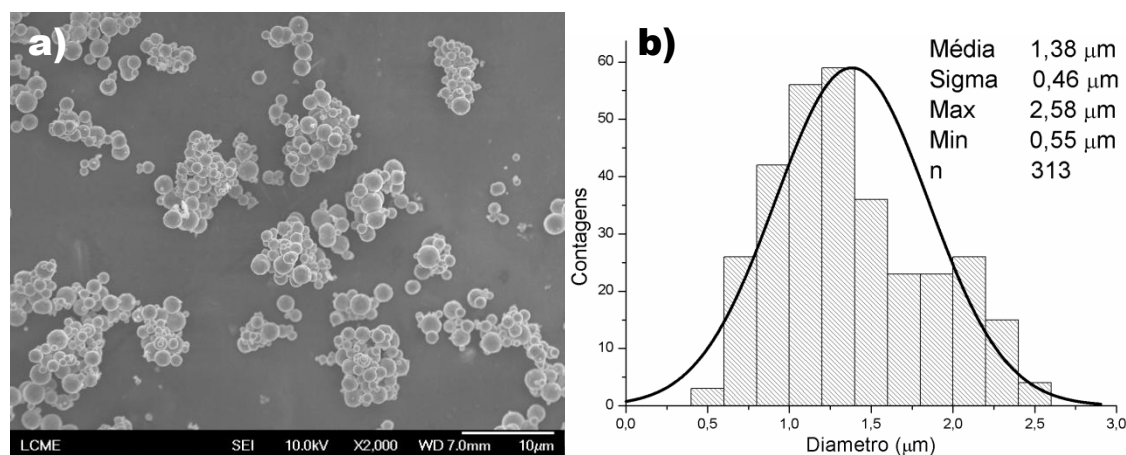


Figura 17 - Micrografia MEVEC da amostra R1 com magnificação de 2000 X (a) e histograma com a dispersão de diâmetros das partículas (b)

Tanto o perfil de DRX da amostra, quanto o diâmetro médio das partículas está em bom acordo com os resultados apresentados em Bernardi (2006) (4). A dispersão de diâmetros é significativamente maior do que a relatada, o que pode ser devido às micrografias terem sido obtidas a partir da mistura de várias replicações da mesma amostra e não de apenas uma síntese.

Para identificar a quantidade de P presente no material R1, foi analisado o perfil de raios-X de uma amostra tratada a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 min sob fluxo de gás de 95% $\text{N}_2$ /5% $\text{H}_2$ . A Figura 18 apresenta o difratograma da amostra identificando duas fases distintas e bem definidas de: Ni cfc através do cartão JCPDS 01-087-0712; e  $\text{Ni}_3\text{P}$  através do cartão JCPDS 00-034-0501. Pelo método de Rietveld, as fases foram estimadas em 40,3 wt% de Ni e 59,7 wt% de  $\text{Ni}_3\text{P}$ , o que representa um total de  $8,93 \text{ wt}\%^2$  de P.

<sup>2</sup> Para uma liga Ni-P,  $8,93 \text{ wt}\% = 14,92 \text{ at}\%$  de P. O percentual de P relatado por Bernardi (2006) (4) nas partículas de Ni-P é em média de 14 at%.

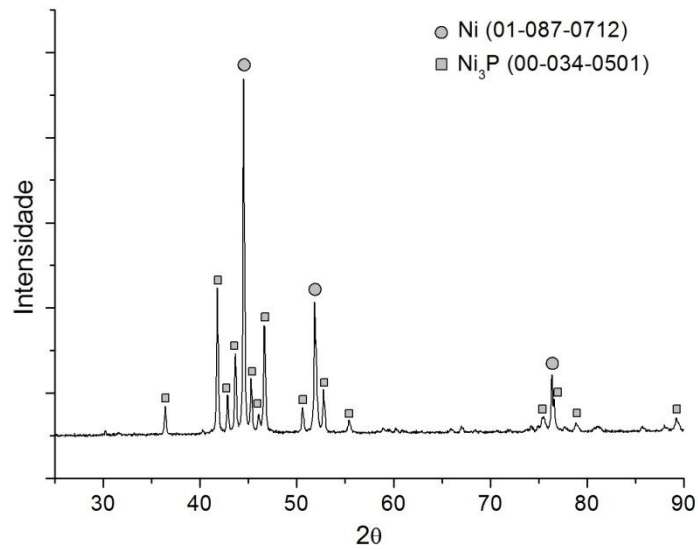


Figura 18 - DRX da amostra R1 após um tratamento térmico a 700 °C/15 min sob fluxo de 95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>. Amostra cristalina, com fases de Ni (JCPDS 01-087-0712) e Ni<sub>3</sub>P (JCPDS 00-034-0501) estimadas em 40,3 wt% e 59,7 wt% respectivamente, pelo método de Rietveld.

A Figura 19 apresenta uma análise térmica por CDV da amostra R1 até 1150 °C.

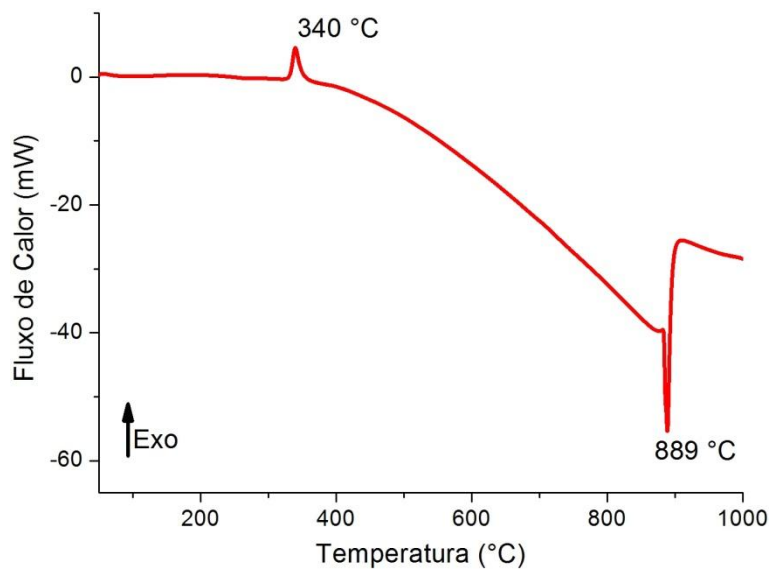


Figura 19 – CDV da amostra R1

O pico em 340 °C representa uma reação exotérmica referente à formação de uma fase sólida Ni<sub>3</sub>P. Este pico já era esperado, estando de acordo com o resultado de CDV de esferas

de Ni-P até 600 °C apresentado por Bernardi (2006) (4). Em 889 °C ocorre a reação endotérmica referente à formação total de fase líquida do Ni<sub>3</sub>P.

A temperatura de fusão encontrada é 166 °C menor do que a apresentada no diagrama de fases para uma liga Ni-P com 8,9 wt% de P (Anexo A). Nano-cristalitos metálicos apresentam um aumento na distância de ligação entre os átomos da superfície, o que trás como consequência a redução da temperatura de fusão prevista pelo diagrama de fases (25).

### 5.1.3 – Rota R2

Na rota R2, após a lavagem, obteve-se 640 mg de um pó cinza escuro fortemente magnético (amostra R2). Calculando o rendimento da reação da mesma forma que para a rota R1:

$$R = \frac{m_{\text{produto}}^{\text{Ni}}}{m_{\text{reagentes}}^{\text{Ni}}} \times 100\% = \frac{640 \text{ mg}}{670 \text{ mg}} \times 100\% = 95\%$$

A Figura 20 apresenta o perfil de DRX da amostra R2, onde é possível identificar apenas as linhas de difração características do Ni cfc através do cartão JCPDS 01-087-0712, com os picos em  $2\theta = 44,497^\circ$  relativo ao plano (111),  $2\theta = 51,851^\circ$  (200) e  $2\theta = 76,383^\circ$  (220). Aplicando a fórmula de Scherrer (24) com a FWHM do pico mais intenso do perfil, obtém-se um tamanho médio de cristalito de 20,3 nm.

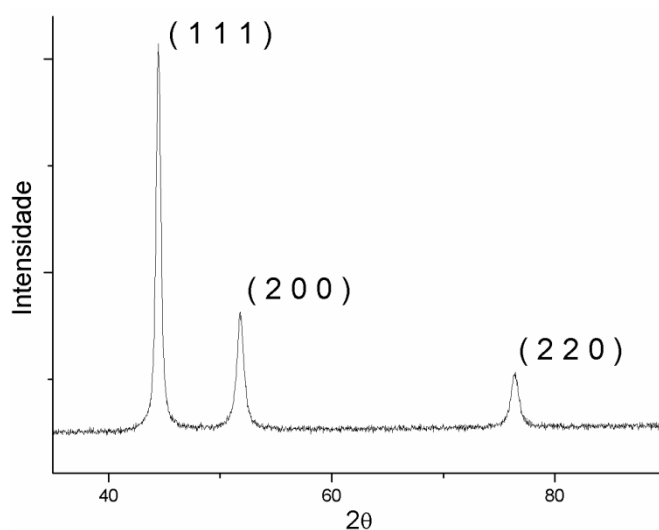


Figura 20 – DRX da rota R2. Fase única de Ni cfc identificada através do cartão JCPDS 01-087-0712, com tamanho de cristalitos de 20,3 nm, calculado através da fórmula de Scherrer

A Figura 21(a-c) apresenta imagens de MEVEC com magnificações de 10000 X, 90000 X, e 200000 X respectivamente, mostrando um material bem disperso, formado por estruturas esféricas recobertas por pequenos caroços. A Figura 21d apresenta um histograma da dispersão de tamanhos das estruturas, resultando em um  $\Phi = 550$  nm e desvio padrão de 130 nm.

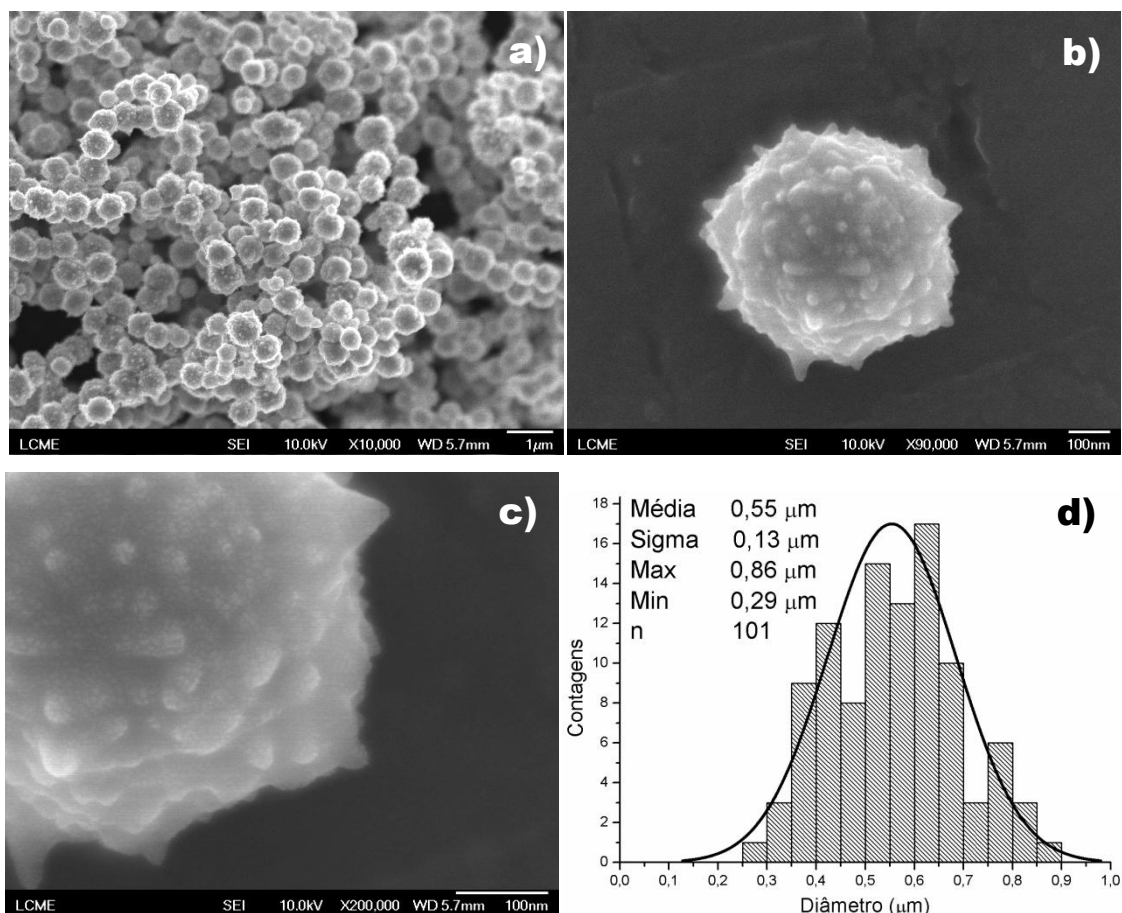


Figura 21 – Micrografias MEVEC da amostra R2 com magnificação de (a) 10000 X; (b) 90000 X; (c) 200000 X e (d) histograma com a dispersão de diâmetros das partículas

Uma pequena parte da amostra R2 foi submetida a um tratamento de corrosão, imerso em banho de ácido nítrico (C = 10%) por 5 minutos para verificar se as esferas são ocas. A Figura 22 apresenta uma imagem de MEV da amostra R2 após o tratamento de corrosão com magnificação de 15000 X revelando uma estrutura oca nas esferas corroídas.

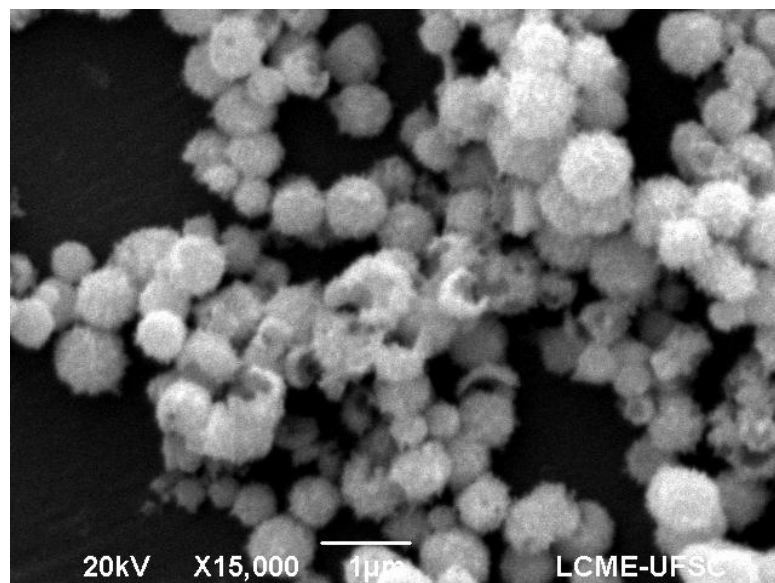


Figura 22 – Micrografia MEV da amostra R2 com magnificação de 15000 X após o tratamento de corrosão

## 5.2 – SINTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 5.2.1 – Dilatometria

Foram efetuados ensaios de dilatometria com um corpo de prova de cada material seguindo os parâmetros apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 – Parâmetros utilizados nos ensaios de dilatometria

Corpo	Taxa de Aquecimento	T. Máx.	Patamar na T. Max.	Atmosfera
CP1	10 °C/min	800 °C	1h	95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub>
CP2	10 °C/min	1150 °C	1h	95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub>
CP3	10 °C/min	1150 °C	1h	95%N <sub>2</sub> /5%H <sub>2</sub>

Com a atmosfera em fluxo de mistura padrão (95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>), a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura máxima onde permaneceu no patamar por 1h e em seguida foi reduzida na mesma taxa inicial. O corpo CP1 é formado por duas fases,

uma de Ni puro (40,3 wt%) e outra de Ni<sub>3</sub>P (59,7 wt%) precipitado durante a etapa de pré-sinterização (Figura 18). Como a fase Ni<sub>3</sub>P forma fase líquida em aproximadamente 889 °C, como pode ser visto na Figura 19, escolheu-se a temperatura máxima de 800 °C para o ensaio de dilatométrica da amostra CP1.

As Figuras Figura 23 e Figura 24 apresentam as curvas dos ensaios de dilatométrica das amostras CP1 (esferas ocas lisas de Ni-P com 1,38 µm) e CP2 (esferas ocas de Ni com 550 nm) em comparação com o corpo CP3 formado por partículas de Ni comercial da empresa Epson Atmix com tamanho médio de partícula de 6 µm.

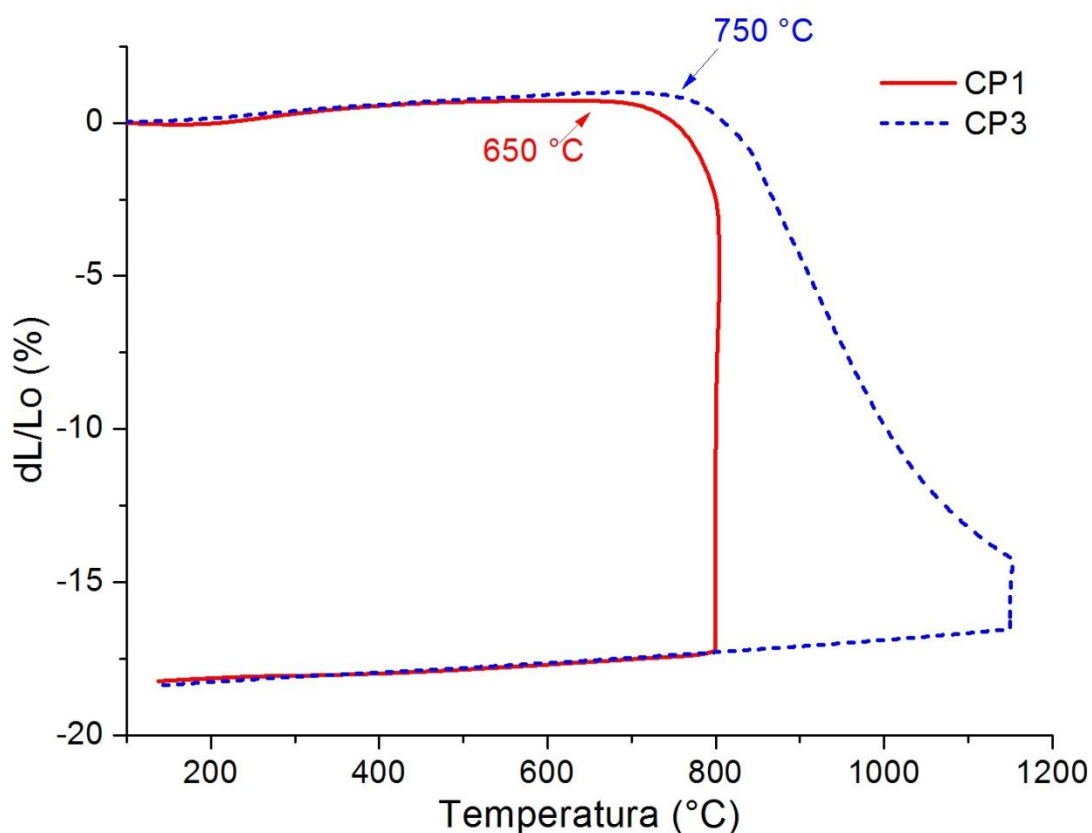


Figura 23 – Curvas de dilatométrica dos corpos de prova CP1 e CP3

Quanto menores as partículas de um material, maior a energia superficial livre e, portanto menor a temperatura em que inicia a retração do corpo (Seção 3.3.3.1). Como esperado, o corpo de prova CP1 inicia sua retração em uma temperatura mais baixa que o corpo CP3.



A retração de CP1 supera a dilatação térmica aproximadamente em 650 °C. Durante o ensaio, o corpo sofreu uma retração de 18,37%. Além do tamanho de partículas favorecer a densificação durante a sinterização, é possível que na temperatura de 800 °C uma porção de Ni<sub>3</sub>P do corpo CP1 tenha começado a formar fase líquida, facilitando os mecanismos de transporte de massa e aumentando a taxa de retração como visto na Seção 3.3.3.2.

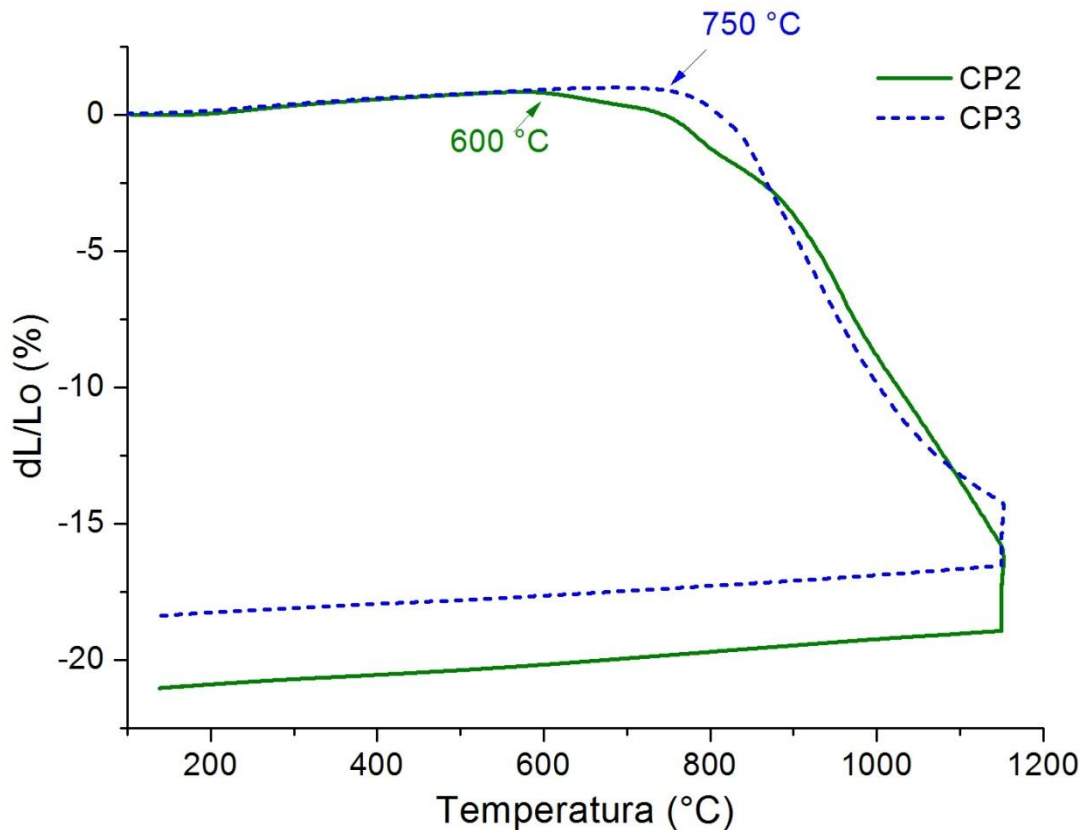


Figura 24 – Curvas de dilatométrico dos corpos de prova CP2 e CP3

A retração da amostra CP2 inicia em 600 °C. Submetida ao mesmo ensaio da CP3, a retração final do corpo CP2 foi de 21,03%. O comportamento da curva CP2 entre 600 °C e aproximadamente 1000 °C pode ser mais bem discutido a partir da taxa de retração ( $\epsilon'$ ), dada pela derivada da curva de dilatométrico ( $\epsilon$ ) Figura 25.

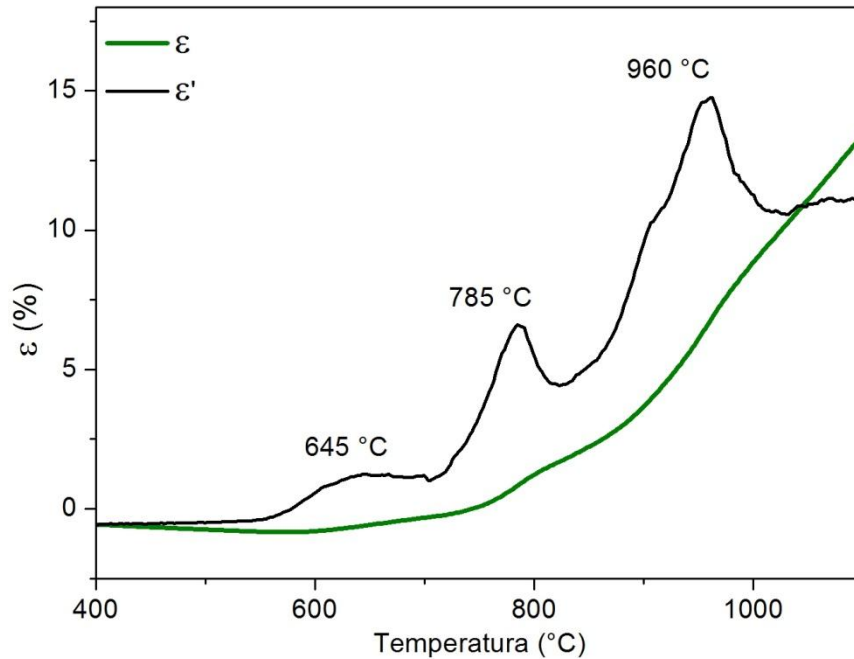


Figura 25 – Retração ( $\epsilon$ ) e taxa de retração ( $\epsilon'$ ) da amostra CP2

A taxa de retração da amostra CP2 apresenta três máximos em 645 °C, 785 °C e 960 °C respectivamente. Dois ou mais máximos na taxa de retração indicam uma mudança no mecanismo de transporte de massa dominante (21).

Enquanto para partículas grandes, a retração durante a sinterização é dominada pelos processos difusivos, a taxa de retração de corpos de prova formados por partículas finas submetidas a uma baixa pressão de compactação pode ser influenciada pelos mecanismos de transporte de massa coletivos (fluxo plástico ou viscoso, deslizamento de contornos de grão e rotação de partículas) em temperaturas mais baixas, devido à baixa viscosidade das zonas de contato (26).

Lembrando que as partículas que compõem o corpo CP2 são esferas de 550 nm com caroços de poucos nanômetros sobre a superfície (Figura 21c), os primeiros dois máximos na taxa de retração podem ser atribuídos a estas estruturas superficiais. Os pequenos caroços sobre a casca entram em contato antes das próprias esferas, agindo como partículas com raio de curvatura muito pequeno podendo sofrer fluxo plástico e rotação em temperaturas mais baixas e causando os primeiros picos na taxa de retração. O pico em 960 °C deve estar atribuído à dominação dos processos difusivos na cinética de sinterização.

## 5.2.2 – Densidade

As dimensões e massas dos corpos de prova foram medidas após as etapas de compactação e pré-sinterização do material com paquímetro e balança de precisão e suas respectivas densidades ( $\rho$ ) calculadas geometricamente. Após sinterizados, a densidade dos corpos foi medida selando a sua superfície com graxa de silicone e utilizando o princípio de Arquimedes. Os valores obtidos e a relação entre a densidade do sinterizado e a densidade teórica ( $\rho_t$ ) do Ni fcc ( $8,91 \text{ g/cm}^3$ ) são apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 – Densidades medidas dos corpos de prova CP1, CP2 e CP3

Corpo	Material	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$			$\frac{\rho}{\rho_t}$
		Compactado	Pré-Sinterizado	Sinterizado	
CP1	R1	3,92	3,67	5,449	61%
CP2	R2	2,97	3,56	7,325	82%
CP3	Ni Epson Atmix	5,20	4,66	8,235	92%

Como esperado, após a compactação, os corpos produzidos com os materiais R1 e R2 atingiram uma densidade à verde relativamente menor do que com o níquel comercial de  $6 \mu\text{m}$ , devido ao seu menor tamanho de partícula. É possível que a menor densidade nos corpos CP1 e CP2 seja um indício de que as partículas ocas não foram esmagadas durante a compactação. Porém, como explicado na Sessão 3.3.2, a tensão real que atua sobre as partículas durante a etapa de compactação é menor do que a aplicada sobre a matriz, devido à perda de carga por atrito entre as partículas do pó. Quanto menor o tamanho de partículas ou granulos do pó, maior a superfície específica e, portanto maior a perda de carga diminuindo a densificação final do compactado. Portanto, não é possível comprovar apenas por esta etapa que a morfologia das partículas não foi danificada, sendo necessária uma posterior análise da microestrutura.

No caso do corpo CP1, a densidade também é diretamente influenciada pela quantidade de fósforo na liga Ni-P. Por exemplo, uma liga Ni-P com 3 wt% P tem densidade de  $8,5 \text{ g/cm}^3$ , enquanto uma liga com 11 wt% P tem densidade de  $7,75 \text{ g/cm}^3$  (27).

## 5.2.2 – Caracterização Microestrutural

A microestrutura dos corpos de prova a verde (após a pré-sinterização) foi estudada através de análises de MEV e DRX da fratura dos corpos, enquanto os corpos sinterizados foram embutidos, polidos e caracterizados através de MO e EED.

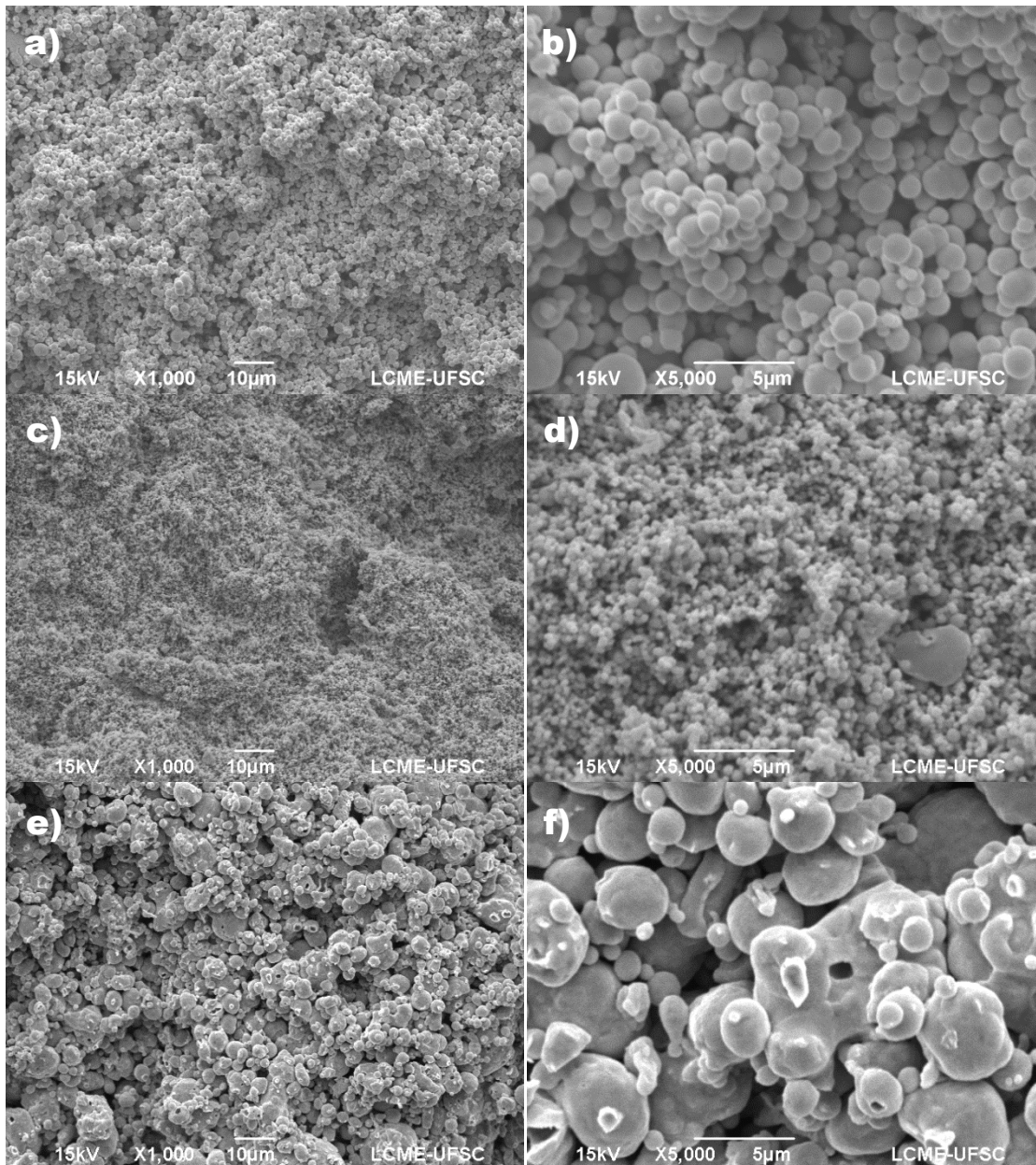


Figura 26 – Imagens de MEV com magnificação de 1000 X e 5000 X respectivamente de regiões fraturadas das amostras CP1 (a,b), CP2 (c,d) e CP3 (e,f) após a etapa de pré-sinterização

Pela Figura 26 é possível verificar que as partículas mantiveram sua morfologia após a compactação e pré-sinterização, não sendo destruídas e nem deformadas. Identificou-se também a formação de *necks* entre várias partículas indicando o início da sinterização e responsáveis pelo aumento da resistência a verde dos corpos.

Após sinterização em dilatômetro, as amostras foram cortadas. Uma metade de cada amostra foi fraturada e analisada por MEV enquanto a outra metade foi embutida em baquelite e polidas para análise por microscopia óptica e eletrônica. A Figura 27 – Imagem MEV com magnificação de 1000 X das amostras CP1 (a) e CP2 (b) sinterizadas e após a fratura respectivamente mostra a metade fraturada das amostras CP1 e CP2, evidenciando que a morfologia de esferas ocas foi perdida após a sinterização, deixando um corpo com alta porosidade comunicante.

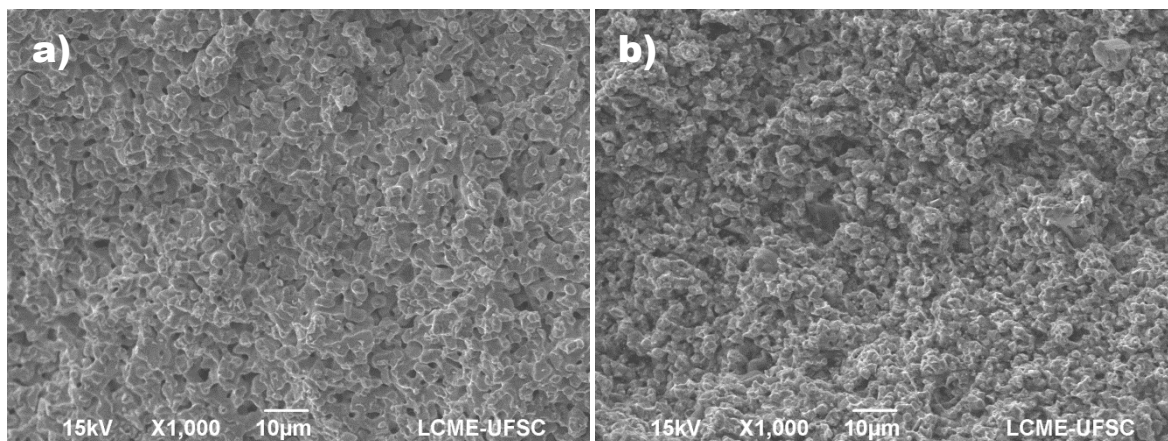


Figura 27 – Imagem MEV com magnificação de 1000 X das amostras CP1 (a) e CP2 (b) sinterizadas e após a fratura respectivamente

A Figura 28 apresenta imagens de MO com magnificações de 500 X e 2500 X respectivamente de cada uma das amostras. Como o níquel é um material muito dúctil, a morfologia original das partículas da amostra R1 foi completamente perdida após a preparação. O corpo CP1 apresenta uma alta porosidade (Figura 28a). Com magnificação de 2500 X (Figura 28b), verifica-se que além dos poros (fase 1), a matriz metálica contém duas fases distintas. A fase mais escura (fase 2) apresenta um aspecto típico de material que formou fase líquida durante a sinterização, envolvendo a fase mais clara. Análise de EED da fase 2 confirma a presença de Ni e P, enquanto a fase 3 é formada apenas por Ni metálico. Este resultado corrobora a suposição de que a taxa de retração do corpo CP1 durante a sinterização foi intensificada pela presença de uma fase líquida (Figura 23). A evidência de

formação de fase líquida também está em conformidade com a discussão da Figura 19 de que o diagrama de fases (Anexo A) sofre uma diminuição das temperaturas de mudança de fase para materiais nano-estruturados.

Os corpos CP2 e CP3 (Figura 28c-f) também perderam completamente a morfologia original das partículas. Diferentemente da amostra fraturada, a amostra CP2 embutida aparenta ter alta densificação, como já discutido, devido a alta ductibilidade do Ni.

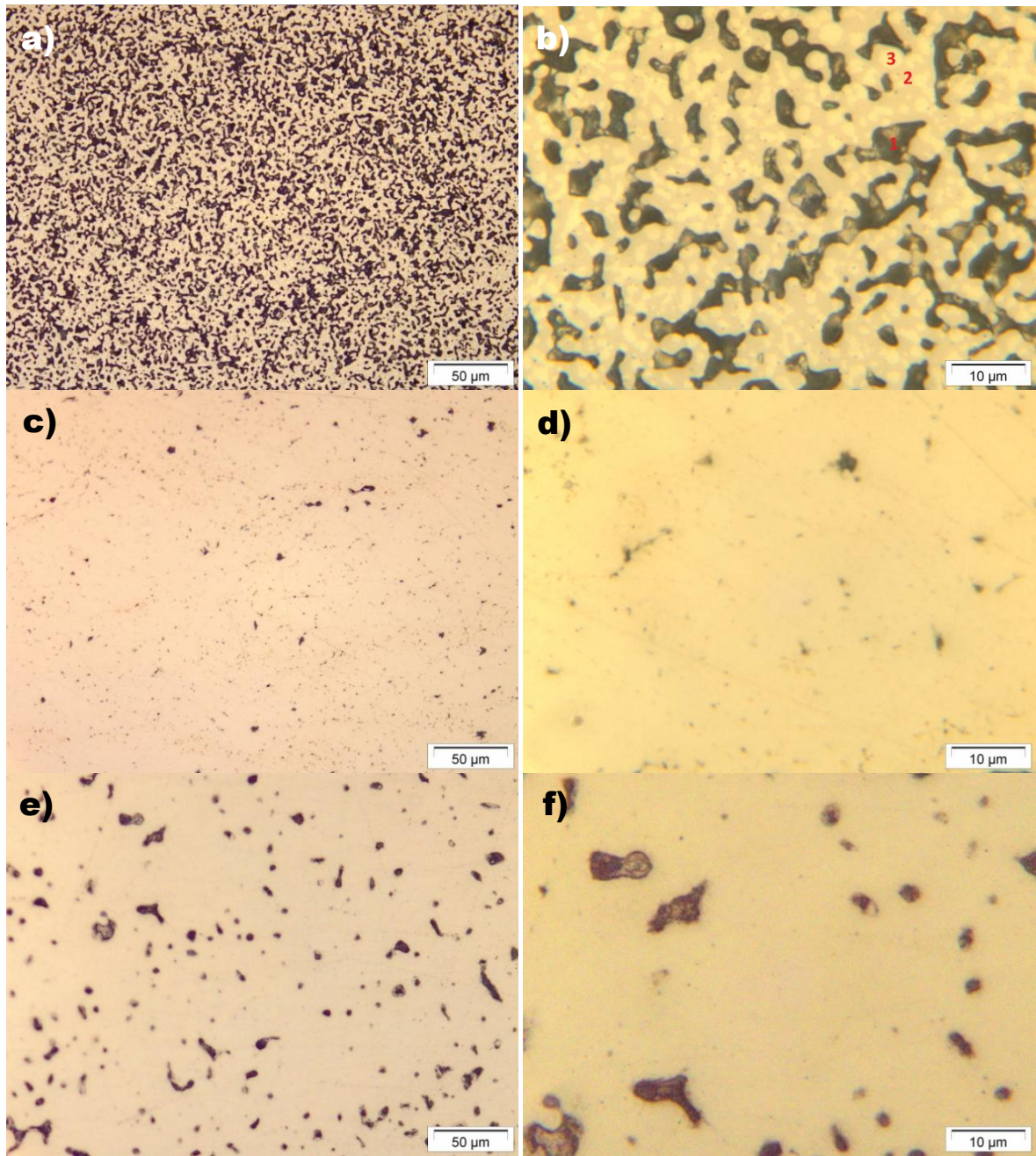


Figura 28 - Imagens de MO com magnificação de 500 X e 2500 X respectivamente das amostras CP1 (a,b), CP2 (c,d) e CP3 (e,f) embutidas e polidas após a sinterização

Imagens de MEV por elétrons retro-espalhados de todas as amostras embutidas apresentaram uma diferença de composição entre a matriz e os poros. A Figura 29 mostra uma comparação entre imagens de MEV da mesma região da amostra CP2 por elétrons secundários (Figura 29a) e elétrons retro-espalhados (Figura 29b).

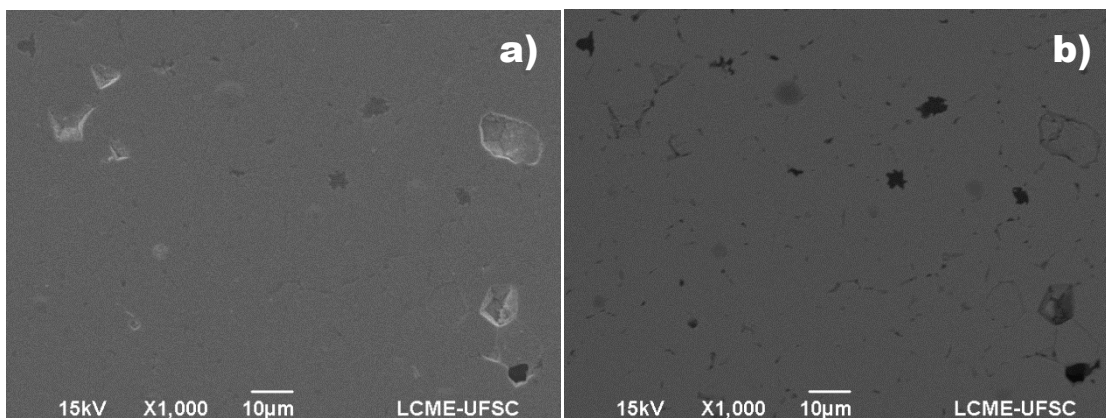


Figura 29 – Imagens de MEV da amostra CP2 após sinterizada com magnificação de 1000 X por elétrons secundários (a) e elétrons retro-espalhados (b)

Análise de EED dos poros escuros da Figura 29b indica forte presença de C. Como não se encontrou vestígios de SDS, PEG-10000, parafina ou outra fonte de C nos corpos após a pré-sinterização, esta contaminação certamente é proveniente da baquelite usada para embutir as amostras e que durante o polimento, foi desprendida e aprisionada dentro dos poros do material.





## 6 – CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo central iniciar a exploração da sinterização de partículas esféricas ocas nanoestruturadas de níquel e liga níquel-fósforo para seu uso em metalurgia do pó. O trabalho foi dividido em duas etapas: 1 – Produção e caracterização dos pós para o estudo, através de uma rota de Ni-P encontrada na literatura e o desenvolvimento de uma rota simples e rápida para síntese de partículas esféricas ocas de Ni metálico puro; 2 – estudo da cinética sinterização dos materiais selecionados através de análises de dilatométrica e microscopia eletrônica. Com base nos resultados experimentais obtidos podem-se fazer as seguintes afirmações:

- Uma nova rota de partículas esféricas ocas de Ni puro com  $\Phi = 550$  nm (R2) foi desenvolvida utilizando PEG-10000 como formador de mascaras de sacrifício e hidrazina como agente redutor. O potencial redutor da hidrazina é relativamente alto e por este motivo acelera muito o processo de nucleação e crescimento da camada de níquel sobre a máscara, resultando em esferas ocas com superfície acidentada.
- As rotas selecionadas de esferas ocas lisas de Ni-P com  $\Phi = 1,38$   $\mu$ m (R1) e esferas ocas com superfície irregular de Ni puro com diâmetro médio de 550 nm (R2) apresentam bom rendimento, tempo de síntese de aproximadamente 1 h e são facilmente escaláveis.
- Não se conseguiu produzir quaisquer partículas em rotas de uma etapa com SDS como formador de máscaras de sacrifício e apenas hidrazina como agente redutor. Foram variadas as concentrações dos reagentes, o pH inicial da solução e temperaturas de 80-95°C sem sucesso nas sínteses. Aparentemente a hidrazina reduz prioritariamente o SDS e não os íons  $\text{Ni}^{+2}$ .
- Granulando os pós nanoestruturados com o método de tambor giratório e 2 wt% de parafina, foi possível compactar corpos de prova a verde em uma matriz de 9,5 mm com uma prensa uniaxial utilizando 100 MPa sem destruir ou esmagar as partículas.

- Submeter os compactados a verde das amostras nanoestruturadas a uma pré-sinterização com patamares em 500 °C/30 min e 700 °C/40 min, retira com sucesso toda a fase ligante de parafina, mantendo resistência a verde suficiente para manipulação sutil dos corpos e não destrói a morfologia das partículas.
- O corpo de prova formado por R1, iniciou sua retração em 650 °C e apresentou uma sinterabilidade muito superior a do corpo formado pelo Ni comercial com 6 µm de tamanho médio quando sinterizado a 800 °C por 1 h.
- Durante a sinterização da amostra R1, a fase de Ni<sub>3</sub>P precipitada em 340 °C começa a formar fase líquida pouco abaixo de 800 °C, facilitando a difusão atômica e tornando sua taxa de retração maior que dos outros materiais. A queda na temperatura de formação de fase líquida em relação ao diagrama de fase Ni-P com 8,93 wt% de P se deve ao material ser nano-estruturado.
- A morfologia esférica e oca do material R1 se perde completamente após a sinterização a 800 °C por 1 hora, formando um material com alta porosidade homogênea. A densidade do corpo é de 5,449 g/cm<sup>3</sup>.
- O corpo de prova formado R2 iniciou sua retração em 600 °C e apresentou uma retração final maior que o Ni comercial com 6 µm de tamanho médio quando sinterizado a 1150 °C por 1h.
- A derivada da curva de dilatométrica (taxa de retração) do corpo de prova formado por R2 apresenta três máximos, evidenciando mudanças do regime dominante de transporte de massa durante a sinterização.
- A morfologia esférica e oca do material R2 se perde completamente após a sinterização a 1150 °C por 1 hora, formando um material com alta densificação. A densidade do corpo sinterizado fica em torno de 7,325 g/cm<sup>3</sup>.

## 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo da evolução microestrutural para diferentes temperaturas e tempos de sinterização dos materiais particulados ocas.
2. Aprofundar o estudo da sinterização de partículas ocas nanoestruturadas com diferentes tamanhos de partículas e comparar com partículas maciças de mesmos tamanhos.
3. Estudo da utilização de pó submicrométrico de Ni-P em misturas de pó de níquel para formação de fase líquida durante a sinterização.
4. Exploração dos mecanismos de transporte de massa dominantes durante a sinterização do pó de esferas de Ni ocas com 550 nm através da interrupção da sinterização em diferentes temperaturas e análise da microestrutura.
5. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas dos materiais sinterizados.
6. Mapeamento de morfologia de partículas obtida variando parâmetros da rota R2 como temperatura, concentração dos reagentes e adição de complexantes.
7. Caracterizar o tamanho e a estrutura da casca esférica formada na rota R2 através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
8. Medir a área específica do material produzido pela rota R2 através do método de BET, bem como sua permeabilidade e reatividade para avaliar seu potencial de aplicação em catálise.



## 8 – REFERÊNCIAS

1. **Angelo, P. C. e Subramanian, R.** *Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. 2nd. New Delhi : PHI Learning Private Limited, 2008. 978-81-203-3281-2.
2. **Kang, Suk-Joong L.** *Sintering - Densification, Grain Growth & Microstructure*. Oxford : Elsevier, 2005. 0750663855.
3. **Gleiter, H.** Nanocrystalline materials. *Prog. Mat. Sci.* 1989, Vol. 33, p. 223.
4. **Bernardi, Cristian.** *Produção e caracterização de esferas ocas sub-micrométricas de Ni-P por redução auto-catalítica*. PGMAT, UFSC. Florianópolis, 2006. Dissertação de Mestrado.
5. **Deng, Y., et al.** Submicrometer-sized hollow nickel spheres synthesized. *Materials Research Bulletin*. 2005, Vol. 40, pp. 1864 – 1870.
6. **MaTecK.** Nickel single crystal. *MaTecK*. [Online] 2008. [Citado em: 14 de Outubro de 2011.] <http://tinyurl.com/67ugygb>.
7. **Caruso, Frank.** Hollow Inorganic Capsules via Colloid-Templated Layer-by-Layer Electrostatic Assembly. [ed.] Markus Antonietti. *Colloid Chemistry II*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, Vol. 227, pp. 145 - 168. DOI 10.1007/3-540-36412-9\_6.
8. **Förster, Stephan.** Amphiphilic Block Copolymers for Templating. [ed.] Markus Antonietti. *Colloid Chemistry II*. s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, Vol. 226, pp. 1 - 28. DOI 10.1007/b10822.
9. **Galo, J. de A. A., et al.** *Chemical Reviews*. 2002, Vol. 102, 11, pp. 4093 - 4138.
10. **Maniasso, Nelson.** Ambientes micelares em química analítica. *Quim. Nova*. 2001, Vol. 24, 1, pp. 87 - 93.
11. **Bourel, M. e Schechter, R. S.** *Microemulsions and Related Systems*. [ed.] Marcel Dekker. New York : s.n., 1988. pp. 31-111. Vol. 30.
12. **Jenkins, A. D., et al.** Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Pure & Appl. Chem.* 1996, Vol. 68, 12, pp. 2287 - 2311. DOI 10.1351/pac199668122287.
13. **Schmachtenberg, Victor Alexandre Veit.** *Sulfetos de Níquel Nanométricos: Síntese e Caracterização por uma Rota Sem Solvente*. PGFSC, UFSC. Florianópolis : s.n., 2011. Dissertação de Mestrado.
14. **Li, Jun, et al.** Hydrothermal synthesis of Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> hollow microspheres, characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, Vol. 332, 1, pp. 231 - 236. DOI 10.1016/j.physletb.2003.10.071.

15. **Mallory, G. O. e Hadju, J. B.** *Electroless Plating - Fundaments and Applications*. Orlando : American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990. 0936569077.
16. **Galiotto, Alexandre.** *Estudo da Sinterabilidade de Materiais Ferrosos Contendo Elevados Teores de Sulfetos como Aditivos*. Departamento de Eng. Mecânica, UFSC. Florianópolis : s.n., 2005. Dissertação de Mestrado.
17. **Lenel, F. V.** *Powder Metallurgy: Principles and Applications* . Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1980. pp. 218 - 248. 0918404487.
18. **Collares, C. E.** *Conformação a Frio de Pré-Formas Sinterizadas de Ferro Puro e da Liga Fe-3,5%Ni*. Dep. de Eng. Mecânica, UFSC. Florianópolis : s.n., 1999. Dissertação de Mestrado.
19. **Bernardes, Laudo José Landi.** A Granulação de Materiais. *Cerâmica Industrial*. Maio/Junho de 2006, Vol. 11.
20. **Mocellin, Irene Cristina Magnabosco.** *Uma contribuição para o desenvolvimento de estruturas porosas metálicas via metalurgia do pó*. Engenharia Mecânica, UFSC. Florianópolis : s.n., 2012. Dissertação de Mestrado.
21. **Thümmler, F. e Oberacker, R.** *An Introduction to Powder Metallurgy*. London : The Institute of Materials, 1993. 9780901716262.
22. **Ch'ng, H. N. e Pan, J.** Sintering of particles of different sizes. *Acta Materialia*. 2007, 55, pp. 813-824. DOI 10.1016/j.actamat.2006.07.015.
23. **Bratfisch, Matheus.** Pocket ImAT – Pocket Image Analysis Tools. [Online] [Citado em: 21 de Janeiro de 2013.] <http://tinyurl.com/bocnoeb>.
24. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd. s.l. : Addison-Wesley Pub. Co., 1978. 0-201-01174-3.
25. **Cao, Guozhong.** *Nanostructures & Nanomaterials*. London : Imperial College Press, 2004.
26. **Schatt, Werner e Wieters, Klaus-Peter.** *Powder metallurgy : processing and materials*. Shrewsbury, U.K. : European Powder Metallurgy Association, 1997. 1899072055.
27. *Electroless Nickel Plating - A Guide*. *Artistic Plating*. [Online] [Citado em: 25 de Janeiro de 2013.] <http://tinyurl.com/bszlqpp>.
28. **Okamoto, H.** Ni-P (Nickel-Phosphorus). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2010, Vol. 31, 2, pp. 200-201. DOI 10.1007/s11669-010-9664-1.

## ANEXO A – DIAGRAMA DE FASE Ni-P

O diagrama de fase Ni-P é apresentado na Figura 30.

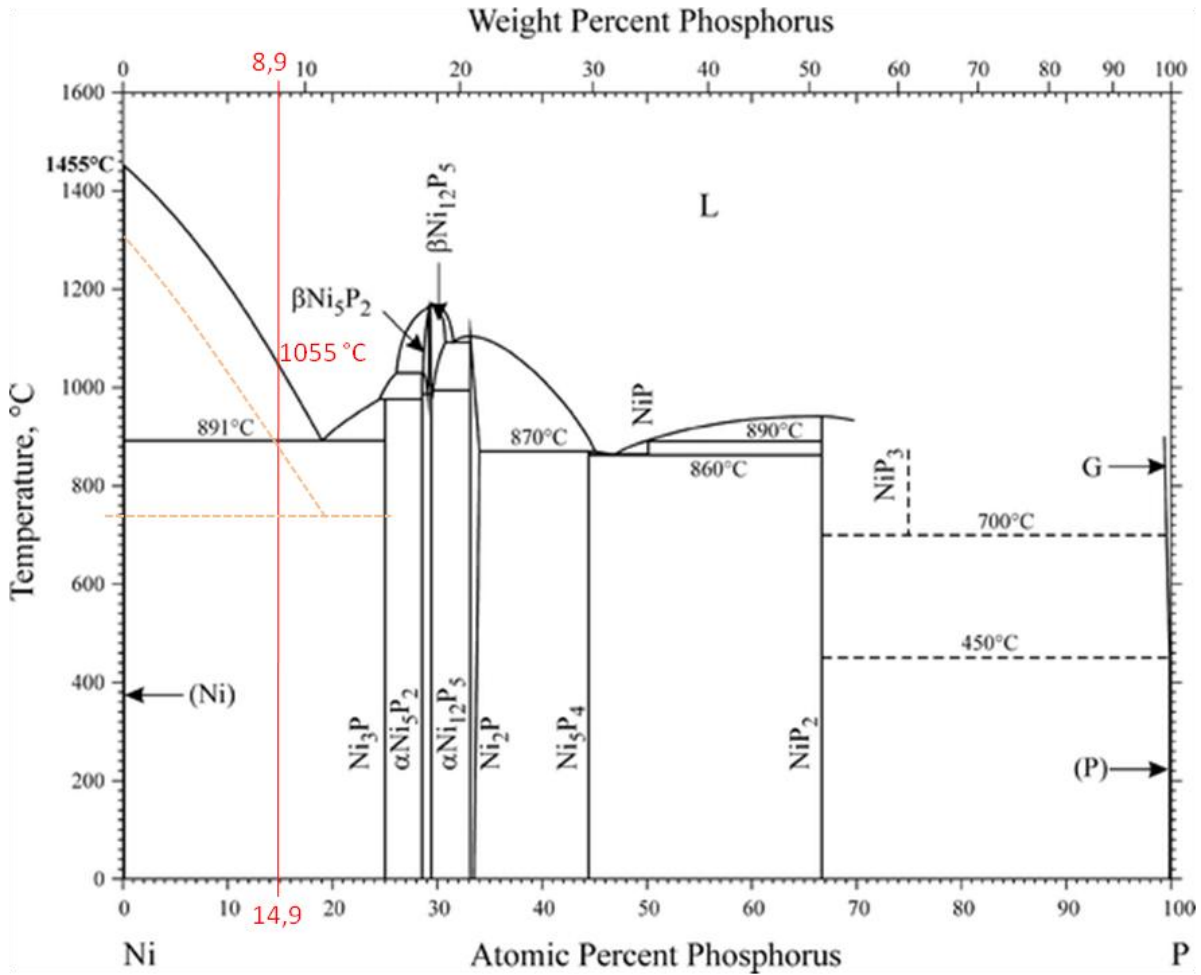


Figura 30 – Diagrama de fase Ni-P  
Fonte – Okamoto (2010) (28)