



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15324-TDI/1367

**COMPÓSITOS CERÂMICOS POROSOS DE  
ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO EM  
SISTEMAS DE CONTROLE TÉRMICO PARA  
SATÉLITES: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Ana Claudia de Oliveira Hirschmann

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, Roger Ribeiro Riehl e Cosme Roberto Moreira da Silva, aprovada em 7 de julho de 2008.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/06.27.19.18>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

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

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

## **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva e Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15324-TDI/1367

# COMPÓSITOS CERÂMICOS POROSOS DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE CONTROLE TÉRMICO PARA SATÉLITES: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Ana Claudia de Oliveira Hirschmann

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, Roger Ribeiro Riehl e Cosme Roberto Moreira da Silva, aprovada em 7 de julho de 2008.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/06.27.19.18>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

H617c Hirschmann, Ana Claudia de Oliveira.

Compósitos cerâmicos porosos de alumina-zircônia para aplicação em sistemas de controle térmico para satélites: obtenção e caracterização/ Ana Claudia de Oliveira Hirschmann. – São José dos Campos: INPE, 2008.

137p. ; (INPE-15324-TDI/1367)

1. Cerâmica porosa. 2. Alumina. 3. Zircônia. 4. Tubos de calor circuitados. 5. Evaporador. I. Título.

CDU 620.1

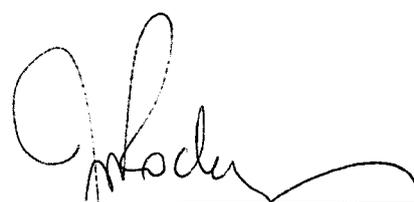
---

Copyright © 2008 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfílmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2008 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

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

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues



---

Presidente / INPE / SJCampos - SP

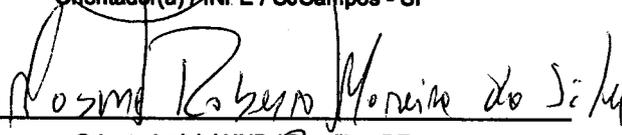
Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



---

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

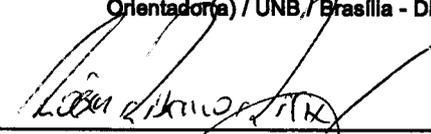
Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva



---

Orientador(a) / UNB, Brasília - DF

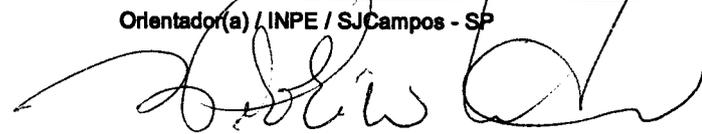
Dr. Roger Ribeiro Riehl



---

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Francisco Piorino Neto



---

Membro da Banca / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva



---

Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de  
Melo



---

Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Aluno (a): Ana Cláudia de Oliveira Hirschmann

São José dos Campos, 07 de julho de 2008



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

ALBERT EINSTEIN



*A meu marido Roberto, à minha querida filha Alana,  
A meus pais e irmãos*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Profs. Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, Roger Riehl e Cosme Roberto Moreira da Silva, pelo conhecimento transmitido, pela confiança em mim depositada. e por serem exemplos de profissionais e, acima de tudo, grandes amigos e pelos quais tenho muita gratidão.

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

À Divisão de Mecânica Espacial e Controle - DMC/INPE e ao Laboratório de Térmica, pela utilização dos equipamentos de caracterização térmica das cerâmicas.

À Divisão de Materiais - AMR do Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE do Comando da Aeronáutica - CTA, pela utilização de suas instalações.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues do laboratório LCP/INPE.

À Nadjara dos Santos do Laboratório de Térmica da DMC/INPE e ao João Marcos K. Assis do AMR/IAE/CTA pelas suas constantes colaborações durante este trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que me apoiaram ao longo destes anos e em especial aos membros do grupo de pesquisas - Ciência e Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas - SUCERA do LAS/INPE, ao Dr. Sérgio Luiz Mineiro, Dr. José Vitor Candido, Solange Tâmara e Rodrigo de Matos Oliveira .

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelos auxílios financeiros de bolsas de doutorado.

Ao senhor Sérgio de Paula da Empresa Cognis Ltda, pela doação dos materiais precursores poliméricos utilizados neste trabalho.

Ao Roberto Smidt Hirschmann, meu marido, pelo amor, dedicação, pelo carinho, sempre ao meu lado me incentivando tanto nos momentos bons como nos momentos de dificuldades e dúvidas.

A meus pais, Cláudio Marques de Oliveira e Vera Maria Costa de Oliveira e minha filha Alana Costa de Oliveira, meus irmãos Douglas, Natasha e Poliana por sempre acreditarem e me incentivarem nos estudos.

A meus amigos Sra. Eliana Smidt, Sra. Norma Ângela Smith e Sr. Orlando Carlos Pereira.

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



## RESUMO

Para controlar a temperatura dos satélites são usados diversos sistemas de controle térmico (condução pela estrutura, dissipadores com capacitores térmicos, tubos de calor circuitados). Os tubos de calor circuitados (*Loop Heat Pipe* – LHP), por se tratarem de dispositivos de grande capacidade de controle passivo da temperatura dos diversos componentes de satélites, estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Térmica da Divisão de Engenharia Mecânica (DMC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os componentes principais do sistema LHP são: evaporador capilar; linhas de transporte de líquido e vapor; condensador e câmara de compensação. O evaporador capilar necessita de uma estrutura porosa localizada em seu interior, onde são geradas as forças capilares utilizadas para movimentar o fluido de trabalho contido no interior da tubulação. O calor é transferido de uma região de temperatura alta para este evaporador capilar e dissipado no ambiente frio do espaço de forma totalmente passiva e sem a necessidade de qualquer controle ativo de sua operação, seguindo o princípio de evaporação (absorção de calor da fonte quente) e condensação (rejeição de calor na fonte fria). Neste trabalho foi proposto o estudo de estruturas porosas de cerâmicas. Os requisitos para a utilização destas cerâmicas foram: i) possuir uma estrutura de poros interconectados; ii) ser quimicamente inerte aos fluídos de trabalho mais adequados ao ambiente espacial; iii) manter sua integridade estrutural durante a montagem e o lançamento do satélite, iv) possuir densidade e condutividade térmica baixa e área superficial alta e v) permitir a confecção de peças com ranhuras superficiais controladas. As cerâmicas de óxidos de metais, especificamente alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) apresentam potenciais para satisfazer estes requisitos do projeto. Com o objetivo de atender estes requisitos foram desenvolvidos e caracterizados, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), compósitos cerâmica - cerâmica de alumina - zircônia tetragonal policristalina dopada com 3 % em mol de ítria (3Y-TZP), todos sub-microestruturados e microporosos, com o objetivo de utilizar como estrutura porosa do evaporador. No presente trabalho foram utilizadas dois métodos para a obtenção das cerâmicas porosas: i) queima de partículas orgânicas e ii) incorporação de espuma. O método de queima de partículas orgânicas foi utilizado para o processamento do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP), com o uso do material orgânico carboximetilcelulose (CMC) como agente formador de poros. As amostras foram preparadas por prensagem uniaxial (60 MPa) e posteriormente sinterizadas em 1400 e 1500 °C. O outro método utilizado foi o de incorporação de espuma para a obtenção de cerâmicas porosas, no qual uma espuma aquosa produzida separadamente, foi adicionada à suspensão de uma mistura de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP). As amostras do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  foram também sinterizadas em 1400 e 1500 °C. As microestruturas e as fases cristalinas dos pós iniciais e dos compósitos cerâmicos foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As curvas de distribuição de tamanhos de poros interconectados (DTP) nestas amostras foram obtidas por porosimetria de mercúrio. As propriedades mecânicas destes materiais foram obtidas pelo uso do ensaio de compressão diametral. Comparando-se os resultados obtidos para as cerâmicas porosas sinterizadas processadas pelos dois métodos propostos, constatou-se que a técnica de incorporação de espumas aquosas

apresentou os melhores resultados, uma vez que promoveu uma homogeneidade microestrutural adequada, poros interconectados e maiores valores de tensão de fratura. A condutividade térmica dos compósitos cerâmicos em função da variação da temperatura foi medida em um condutivímetro construído na DMC/INPE e mostrou valores muito bons para o compósito cerâmico poroso de alumina-zircônia produzido pelo método de incorporação de espumas.

# ALUMINA-ZIRCONIA POROUS CERAMIC COMPOSITES FOR APPLICATION IN SATELLITE THERMAL CONTROL SYSTEMS: OBTAINING AND CHARACTERIZATION

## ABSTRACT

To control the temperature of satellites are used various thermal control heat systems. The Loop Heat pipe (LHP) are being developed at the DEM (Space Mechanic and Control Division) of the INPE (National Institute for Space Research) an apparatus for passive heat control of the satellites components. The main components of the LHP system are: capillary evaporator, liquid transport condenser lines and heat compensation chamber. The capillar evaporator requires an interconnected pores to be placed in its interior where the capillary forces used to move the working fluid which is contained in the pipe are generated. Heat pipe is transferred from a high temperature region to the capillary evaporator and dissipated in the cold environment of space. This procedure is carry out in a completely passive way without the need of any active control in this operation following the principles of evaporation and condensation. This work proposes the study of porous ceramics. The requirements for the use of these ceramics are: i) to have an interconnected porous structure; ii) to be chemically inert to the working fluids which are more appropriate for use in space; iii) to keep its structure integrity during assembly and take off; iv) to have a low density and low thermal conductivity but a high surface area; and v) to allow the production of parts with controlled surface groovings. Metal oxide ceramics, specially alumina and zirconia present potential for this application. To meet the requirements alumina - zirconia composites sub-microstructured and micro porous were developed and characterized at LAS (Associated Laboratory of Sensors and Materials) at INPE. In this work two different techniques were used to obtain the porous ceramic composites: i) burning of the organic particles and ii) foam incorporation. The first method (burning of organic particles) was used to process the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP) composites, with the use of carboximethylcelulose (CMC) as pore generating agent. The samples were prepared by uniaxial pressing (60 MPa) and later sintered at 1400 and 1500 °C. The other method used was the foam incorporated to obtain porous ceramics in which an independently produced aquous foam was added to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  (3Y-TZP) powder slurry. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  samples were sintered at 1400 and 1500 °C. The microstructures and crystalline phases of the initial powder and ceramic compounds were characterized by DRX (X-Ray diffraction) and by SEM (scanning electronic microscopy). The DTP curve (distribution of inter-connected pore size) in these samples was obtained by nitrogen and mercury porosimetry technique. The mechanical properties were obtained by the of diametral compression test. The results showed that the ceramics obtained by methods aqueous foam incorporations presented the best results since it promotes the adequate microstructural homogeneity, interconnected pores of 5 to 20  $\mu\text{m}$  diameter and higher porous amount. The thermal conductivity data as a temperature function were obtained for the alumina - zirconia ceramic composites in an apparatus construted at DMC/INPE

laboratory. These data showed low thermal conductivity values for the alumina - zirconia ceramic composite obtained from foam incorporation method.

# SUMÁRIO

Pág.

## ***LISTA DE FIGURAS***

## ***LISTA DE TABELAS***

## ***LISTA DE SÍMBOLOS***

## ***LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS***

<b><i>CAPÍTULO 1</i></b>	<b>29</b>
<b><i>INTRODUÇÃO</i></b>	<b>29</b>
<b><i>CAPÍTULO 2</i></b>	<b>33</b>
<b>Sistemas de controle térmico de satélites e cerâmicas porosas</b>	<b>33</b>
2.1 Sistemas de controle térmico de satélites	33
2.1.1 Evaporador capilar	36
2.2 Cerâmicas para aplicações estruturais	40
2.2.1 Cerâmica de alumina	41
2.2.2 Cerâmicas a base de zircônia com alta tenacidade à fratura	42
2.2.3 Cerâmicas de alumina-zircônia para aplicações estruturais	44
2.2.4 Mistura mecânica de pós da alumina-zircônia	46
2.3 Cerâmica porosa	47
2.4 Obtenção das amostras pelo método de queima de material orgânico	50
2.4.1 Agente formado de poros carboximetilcelulose (CMC)	50
2.4.2 Compactação dos pós	50
2.4.3 Sinterização das cerâmicas	51
2.5 Método da formação de espumas	52
2.5.1 Reologia da suspensão de partículas de cerâmica	52
2.5.2 Agente dispersante (citrato de amônio bibásico-DAC)	57
2.5.3 Agente de gelificação (alginato de sódio)	57
2.5.4 Formação de espuma	58
2.5.5 Colapso da espuma	60
2.5.6 Estabilizantes de espuma	61
2.5.7 Agente consolidador de espuma	61
<b><i>CAPÍTULO 3</i></b>	<b>63</b>
<b>Materiais e procedimento experimental</b>	<b>63</b>
3.1 Materiais	64
3.1.1 Óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ )	64
3.1.2 Zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria (3Y-TZP)	65
3.1.3 Agente formador de poros sólido	65
3.1.4 Espuma e aditivos	66
3.2 Procedimentos experimentais	67
3.2.1 Caracterização dos pós de alumina e zircônia	67
3.2.1.1 Fases cristalinas dos pós	67
3.2.1.2 Morfologia dos pós	67
3.2.1.3 Área superficial específica dos pós	67
3.2.2 Misturas dos pós e suas caracterizações	68
3.2.2.1 Preparação dos pós de $Al_2O_3$ e de $ZrO_2$	69
3.2.2.2 Dilatação térmica linear	69
3.2.2.3 Compactação e sinterização das cerâmicas	69

3.2.3	Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados	70
3.2.3.1	Massa específica	70
3.2.3.2	Microestrutura	71
3.2.3.3	Resistência mecânica à ruptura	71
3.2.3.4	Estatística de Weibull	73
3.2.4	Processamento e caracterização dos compósitos de cerâmica porosa pelo método de queima de material orgânico	74
3.2.4.1	Compactação e sinterização	75
3.2.5	Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados	76
3.2.5.1	Morfologia da microestrutura	76
3.2.5.2	Massa específica	76
3.2.5.3	Distribuição de tamanhos de poros	76
3.2.6	Processamento e caracterização dos compósitos de cerâmica porosa pelo método de incorporação de espuma	77
3.2.7	Estudos preliminares e processamento da suspensão cerâmica	78
3.2.7.1	Espuma	78
3.2.7.2	Aditivos	80
3.2.7.3	Conformação dos corpos de prova e sinterização	81
3.2.8	Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados	81
3.2.8.1	Determinação da tensão de fratura	82
3.2.8.2	Condutividade térmica	84
3.2.8.3	Cálculo de incertezas	87
<b>CAPÍTULO 4</b>		<b>89</b>
<b>Resultados e discussões</b>		<b>89</b>
4.1	Considerações sobre a seleção dos materiais e dos processos para obtenção dos compósitos cerâmicos porosos	89
4.2	Características do pó de alumina	91
4.3	Características do pó de zircônia	93
4.4	Características do agente formador de poros	97
4.5	Estudo do comportamento da dilatação térmica linear dos compósitos cerâmicos de alumina-zircônia	98
4.5.1	Microestrutura das cerâmicas sinterizadas	99
4.5.2	Massa específica das cerâmicas sinterizadas	100
4.5.3	Tensão de fratura das cerâmicas sinterizadas	101
4.6	Características dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados obtidos pelo método de queima de material orgânico sólido	102
4.6.1	Microestrutura dos compósitos cerâmicos sinterizados	102
4.6.2	Massa específica dos compósitos cerâmicos sinterizados	105
4.6.3	Distribuição de tamanhos de poros nos compósitos cerâmicos sinterizados	106
4.7	Estudo da formação de espumas orgânicas	108
4.7.1	Determinação da quantidade ideal de água e de surfactante para a geração de espuma	110
4.7.2	Determinação da quantidade ideal de estabilizante de espuma	110
4.8	Estudo das características da suspensão das partículas de pó cerâmico na espuma	113
4.8.1	Determinação da quantidade ideal de agente dispersante	113
4.8.2	Determinação das quantidades ideais de alginato de sódio e de diacetato de alumínio hidratado (HADA)	114
4.9	Características dos compósitos alumina-zircônia sinterizados e obtidos pelo método de incorporação de espuma	116
4.9.1	Microestruturas dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados	116
4.9.2	Distribuição de tamanhos de poros nos compósitos cerâmicos sinterizados	119
4.9.3	Massa específica	120
4.9.4	Determinação da tensão de fratura em compressão diametral	120
4.9.5	Condutividade térmica dos compósitos cerâmicos sinterizados	122

<b><i>CAPÍTULO 5</i></b>	<b><i>129</i></b>
<b>Conclusões</b>	<b>129</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>131</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b>	<b>137</b>



## LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquematização de um Sistema de bombeamento capilar (capilar pumped loop – CPL).....	34
2.2	Esquematização de um Sistema de tubos de calor circuitados (loop heat pipes – LHP) .....	35
2.3	Representação esquemática do sistema de tubos de calor circuitados ( <i>Loop Heat Pipe</i> - LHP), mostrando o evaporador capilar .....	37
2.4	Estrutura porosa com ranhuras circunferências fabricada com polietileno, atualmente utilizada no sistema de controle térmico de satélites, do tipo LHP .....	37
2.5	Dimensões finais da peça de polietileno microporoso. ....	38
2.6	Sistema <i>Loop Heat Pipe</i> (LHP), projetado e montado no Laboratório de Térmica da DMC/ETE. ....	39
2.7	Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a conseqüente transformação $t \rightarrow m$ de grãos na sua microestrutura .....	43
2.8	Efeito da formação de microtrincas ao redor de uma partícula de zircônia .....	44
2.9	Efeito da presença de grãos de zircônia na matriz de alumina, na região próxima de uma trinca. ....	46
2.10	Métodos de obtenção de cerâmica porosa .....	48
2.11	Viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) em função de DSP para suspensões de partículas esféricas de alumina, com diâmetros de 55, 35, 22 e 11 $\mu\text{m}$ , imersas em um fluido newtoniano apolar. ....	53
2.12	Representação de partículas com granulometrias distintas e mesmo DSP, ilustrando a facilidade de movimentação na suspensão. Em (A), partículas grandes dificultam o movimento, enquanto que em (B), as partículas são menores e não interferem no movimento .....	54
2.13	Formação dos aglomerados de partículas resultante das colisões entre elas. ....	55
2.14	Representação de parte da molécula de alginato de sódio.....	58
2.15	Representação do colapso das bolhas: (A) as setas vermelhas indicam o fluxo do líquido nas bordas de Plateau (mostrando as diferenças de pressão entre o líquido para o interior da espuma), (B) mostra-se o fluxo do líquido para o interior das bolhas e, (C) mostra-se o colapso das bolhas devido à diferença de pressão. ....	60
2.16	Representação da rede tridimensional formada na consolidação da cerâmica porosa.....	62

3.1	Representação da microestrutura proposta neste trabalho, composta por um compósito de alumina - zircônia nanoestruturado/sub-microestruturado e por microporos. ....	63
3.2	Fluxograma do processamento e de caracterização de compósitos cerâmicos de alumina e de alumina - zircônia, para os estudos preliminares. ....	68
3.3	Esquema da configuração do ensaio de flexão em 4 pontos. ....	72
3.4	Fluxograma da produção e da caracterização de compósitos cerâmicos porosos de $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ pelo método de queima de material orgânico. ....	77
3.5	Fluxograma da produção da espuma. ....	80
3.6	Desenho esquemático da propagação da trinca no corpo cerâmico no ensaio de compressão diametral. ....	83
3.7	Fluxograma da obtenção de compósitos cerâmicos porosos pelo método de incorporação de espuma. ....	84
3.8	Desenho esquemático do posicionamento da amostra cerâmica porosa no condutímetro. ....	86
3.9	Condutímetro instalado na DEM/ETE, teste de condutividade térmica. ....	86
4.1	Histograma da distribuição de tamanhos de partículas e respectiva curva de distribuição cumulativa do pó de $Al_2O_3$ (OP 1000 - Alcan). ....	91
4.2	Imagem obtida por MEV do pó sub-microparticulado de $Al_2O_3$ . ....	92
4.3	Difratograma de raios X do pó sub-microparticulado de $Al_2O_3$ . ....	93
4.4	Curva da distribuição de tamanho de partículas e respectiva curva de distribuição cumulativa do pó de zircônia. ....	94
4.5	Imagens obtidas por MEV do pó de zircônia: a) aglomerados grandes e b) detalhe de um aglomerado grande formado por aglomerados menores ....	95
4.6	Difratograma de raios X do pó de zircônia (3Y-TZP), onde os picos representam à fase cristalina tetragonal da zircônia. ....	96
4.7	Imagens obtidas por MEV do pó de CMC (carboximetilcelulose) usado para a formação de poros nas cerâmicas. ....	97
4.8	Curvas mostrando os comportamentos da dilatação térmica linear e taxa de retração em função da temperatura para o compósito cerâmico em estudo. ....	99
4.9	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmica de alumina e dos compósito cerâmicos de $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ sinterizados em 1550 °C: (a) $Al_2O_3$ , (b) 12 % de $ZrO_2$ (0,88 $Al_2O_3$ -0,12 $ZrO_2$ ), (c) 18 % de $ZrO_2$ (0,82 $Al_2O_3$ -0,18 $ZrO_2$ ). ....	100
4.10	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C: a) $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ com 25 % CMC, b) $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ com 30 % CMC e c) $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ com 40 % CMC. ....	103

4.11	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 25 % CMC, b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 30 % CMC e c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 40 % CMC.....	103
4.12	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1500 °C: a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 25 % CMC, b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 30 % CMC e c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 40 % CMC.....	104
4.13	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada a 1500°C (a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> com 25% CMC (b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 30% CMC (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> com 40% CMC.....	104
4.14	Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados em 1400 °C, para várias quantidades de agente formador de poros (CMC). .....	106
4.15	Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados em 1500 °C, para várias quantidades de agente formador de poros (CMC). .....	107
4.16	Imagens obtidas em microscópio óptico do surfactante lauril éter sulfato de sódio (LESS): (a) no momento em que é cessada a agitação e (b) após 8 minutos de exposição ao ar. ....	109
4.17	Imagens obtidas em microscópio óptico do surfactante lauril éter sulfato de amônio (LESA): (a) no momento em que é cessada a agitação e (b) após 3 minutos de exposição ao ar. ....	109
4.18	Imagens obtidas por microscopia ótica da espuma aquosa de lauril éter sulfato de sódio produzido no laboratório: (a) no momento em que foi cessada a agitação e (b) após 15 minutos de exposição ao ar.....	112
4.19	Microscopia ótica da espuma comercial da Gillete: (a) no momento em que foi cessada a agitação e (b) após 15 minutos de exposição ao ar.....	112
4.20	Curva de variação da viscosidade da suspensão em função da quantidade do defloculante citrato de amônio bibásico (DAC), obtida para a mistura de pós de alumina e zircônia (rotação utilizada: 30 rpm). .....	114
4.21	Curva do comportamento da viscosidade da suspensão da mistura de pós de alumina-zircônia (0,82 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,18 ZrO <sub>2</sub> ) em função da quantidade de alginato de sódio adicionado (rotação utilizada - 30 rpm). .....	115
4.22	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C, e obtidas pelo método de incorporação de espuma .....	117
4.23	Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1500 °C e obtida pelo método de incorporação de espuma. ....	118
4.24	Curvas de distribuição de tamanhos de poros para os compósitos cerâmicos de alumina-zircônia sinterizados e estudados neste trabalho. ....	119

- 4.25 Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica, com taxa de aquecimento de 8W e temperatura do banho de resfriamento de 10 °C, para os compósitos cerâmicos porosos sinterizados em: (a) 1400 °C e (b) 1500 °C .....124
- 4.26 Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica, com taxa de aquecimento de 8W e temperatura do banho de resfriamento de 15 °C, para os compósitos cerâmicos porosos sinterizados em: (a) 1400 °C e (b) 1500 °C. ....125
- 4.27 Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para as cerâmicas de alumina densa, de zircônia densa e  $\phi$  compósito denso de 0,82  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,12  $\text{ZrO}_2$  (valores estimados). .....126

## LISTA DE TABELAS

3.1	Composição química do pó de $Al_2O_3$ OP 1000 da Alcan.....	64
3.2	Composição química do pó de $ZrO_2$ tetragonal dopada com ítria (3Y-TZP).....	65
3.3	Características dos aditivos utilizados na suspensão dos pós cerâmicos da mistura de $Al_2O_3$ e $ZrO_2$ . ....	66
3.4	Composições de CMC adicionadas à mistura de pós de $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ . ....	75
3.5	Espuma produzida no laboratório com materiais fornecidos pela empresa Cognis (para 10 ml de água). ....	79
4.1	Distribuição cumulativa de tamanhos de partículas do pó de $Al_2O_3$ (OP 1000 - Alcan). ....	92
4.2	Valor de área superficial e de massa específica real do pó de alumina sub-microestruturado. ....	93
4.3	Valores dos diâmetros característicos de partículas do pó de zircônia.....	94
4.4	Características do pó de zircônia (análise por adsorção superficial de $N_2$ ).....	96
4.5	Valores obtidos para a massa específica ( $\rho$ ) e a porosidade das cerâmicas em estudo.....	101
4.6	Valores de tensão de fratura para as cerâmicas de alumina e para os compósitos de alumina-zircônia sinterizados em 1550 °C. ....	102
4.7	Valores de massa específica e de porosidade para as cerâmicas sinterizadas em 1400 °C. ....	105
4.8	Massa específica e porosidade amostras sinterizadas em 1500 °C.....	105
4.9	Quantidades dos aditivos investigados neste trabalho para a conformação da cerâmicas a partir da suspensão dos pós. ....	116
4.10	Valores de massa específica e de porosidade para os compósitos cerâmicos de alumina-zircônia desenvolvidos neste trabalho .....	120
4.11	Valores de tensão fratura em compressão diametral para os compósitos cerâmicos de alumina – zircônia.....	121



## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
% peso	Porcentagem peso
ZrO <sub>2</sub>	Zircônia
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina ou óxido de alumínio
CMC	Carboximetilcelulose
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Álcool etílico
mPa	Milipascal
MPa	Megapascal
s	Segundos
V	Volume específico
$\rho$	Densidade teórica
%p	Porcentagem em massa ou em peso
$\sigma$	Tensão de ruptura
S <sub>50%</sub>	Tensão onde 50 % das amostras fraturariam
<i>f</i>	Densidade de empacotamento fracionária
$\alpha$	Alfa
t → m	Transformação fase martensítica para a fase monoclinica
M	Metal
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina nanoparticulada estabilizada com ítria
nm	Nanômetro ou 10 <sup>-9</sup> m
mm	Milímetro ou 10 <sup>-3</sup> m
ml	Mililitro
μm	Micrometro ou 10 <sup>-6</sup> m
P	Probabilidade da fratura
v	Volume ensaiado do material
v <sub>0</sub>	Volume padrão

$m$	Módulo de Weibull
$S_o$	Parâmetro de ajuste
$S_u$	Tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero
$\rho$	Massa específica
$\rho_{H_2O}$	Massa específica da água
$\rho_{ar}$	Massa específica do ar
$P_s$	Peso imerso em água das amostras sinterizadas
$P_i$	Peso seco da umido
$s$	Tensão de ruptura
$e$	Espessura do corpo de prova
$L_1$	Vão maior
$L_2$	Vão menor
$L$	Largura do corpo de prova
$F$	Carga aplicada
$W$	Watts
$\Delta_T$	Varição da Temperatura
$\Delta_x$	Varição da distância
$A$	Área
$Q$	Taxa de transferência de calor
$\sigma$	Tensão superficial do fluído de trabalho
$r_p$	Raio médio dos poros
$P_{cap}$	Pressão capilar
$K$	Condutividade térmica

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	Divisão de Materiais
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTE	Coordenadoria de Tecnologias Especiais
CBERS	China-Brazil Earth Resources Satellites
CPL	<i>Capilar pumped loop</i>
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
DRX	Difratometria de raios X
DMC	Divisão de Engenharia Mecânica
ETE	Coordenadoria de Engenharia Espacial
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LIT	Laboratório de Integração e Testes
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SUCERA	Pesquisa e Desenvolvimento em Engenharia de Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas
TDP	Distribuição de tamanhos de poros interconectados
LHP	<i>Loop heat pipe</i>



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A estrutura porosa localizada na parte interna do evaporador capilar de dispositivos do tipo tubos de calor circuitados (*Loop Heat Pipes* - LHPs) deve possuir poros intercomunicantes com diâmetros muito pequenos (de 2 a 8  $\mu\text{m}$ ). Estas estruturas porosas vêm sendo fabricadas com materiais poliméricos (polietileno) ou com metais sinterizados (níquel, titânio e aço inox). Esta especificação é importante, pois os poros são responsáveis pela geração das forças capilares que promovem o transporte de calor da fonte de temperatura alta para a fonte de temperatura baixa, sendo esse o princípio de operação de LHPs [1]. Atualmente, a estrutura porosa do evaporador, que está sendo testado no laboratório de Térmica da Divisão de Engenharia Mecânica (DMC) do INPE, é fabricada de polietileno poroso. Porém este material não suporta temperaturas acima de 120 °C [1]. No entanto, a estrutura porosa de polietileno apresenta compatibilidade química com diversos tipos de fluidos de trabalho utilizados em LHPs, além de possuir custo baixo.

Os dispositivos de controle térmico de satélites requerem uma estrutura porosa quimicamente inerte aos fluidos de trabalho mais adequados ao ambiente espacial. Estas estruturas devem possuir poros intercomunicantes e resistência mecânica suficiente para a sua inserção no corpo do evaporador e para manter sua integridade estrutural durante o lançamento do satélite. Além disto, devem possuir as características adequadas para a operação adequada do LHP durante sua vida útil, dentre elas, a compatibilidade química com o fluido de trabalho, apresentando baixo ou nenhum efeito de geração de gases não-condensáveis [2]. As cerâmicas de óxidos de metais, especificamente de alumina e de zircônia, apresentam características físicas e químicas e potenciais para satisfazer estes requisitos. O processamento destas cerâmicas e compósitos cerâmicos deve ter como objetivo a produção de peças com microporos intercomunicantes, visando empregá-los no sistema de controle térmico de satélites LHP.

Além disto, os materiais cerâmicos porosos apresentam um grande interesse tecnológico devido a sua aplicação em catálise, filtros, materiais estruturais leves,

biomateriais e outros. A maioria das pesquisas e dos desenvolvimentos tecnológicos em cerâmicas porosas tem sido direcionada para o controle de parâmetros como a quantidade e a forma de poros. No entanto, movidos pelas necessidades tecnológicas e avanços em nanotecnologia, muitos pesquisadores têm investigado princípios teóricos e técnicas de obtenção de cerâmicas sinterizadas com tamanho, forma, quantidade e distribuição de poros controlados [3].

Existem várias metodologias para a obtenção de cerâmicas porosas que, de uma maneira geral, baseiam-se em diferentes técnicas tais como: queima de partículas orgânicas, réplica e incorporação de espuma.

O método mais comum baseado na queima de partículas orgânicas é baseado na mistura de partículas sólidas de cerâmica e do polímero (agente formador de poros), conformação, calcinação para a queima do polímero e sinterização da peça porosa final. Um outro método que tem sido muito estudado é baseado na heterocoagulação em sistemas compostos por partículas com tamanhos nas escalas nanométrica e micrométrica. Um exemplo deste sistema, a suspensão coloidal é composta por nanopartículas cerâmicas e com micropartículas de polímero (agente formador de poros). Como geralmente a peça cerâmica é conformada em molde poroso (*slip casting*), este processo envolve a retirada grande de líquido. Desta forma, ela é conformada, e o polímero é removido durante o tratamento térmico e, posteriormente, sinterizado mantendo a forma e a distribuição de tamanhos de poros desejada [4].

A obtenção das cerâmicas porosas pelo método de réplica consiste na impregnação de uma esponja polimérica com uma suspensão de partículas cerâmicas, obtendo-se uma estrutura com morfologia próxima à da esponja precursora [5].

O método de obtenção de cerâmicas porosas pela incorporação de espumas baseia-se na obtenção de uma espuma aquosa estável que será incorporada em uma suspensão de partículas cerâmicas. A consolidação da peça cerâmica ocorrerá devido à formação de géis físicos e químicos [5,27].

As cerâmicas densas de alumina e de zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria (Y-TZP) e os compósitos cerâmicos de alumina - zircônia (Y-TZP) apresentam excelentes propriedades mecânicas, inércia química e refratariedade, no intervalo de temperatura no interior de satélites. As cerâmicas porosas

microestruturadas e microporosas de alumina e de zircônia têm sido muito estudadas, e os valores das propriedades mecânicas são menores do que aos apresentados pelas cerâmicas densas, pois estão relacionadas aos tamanhos e à quantidade de poros presentes nestes materiais [5]. Porém, são poucas as investigações relatadas na literatura relacionadas às cerâmicas de alumina e de zircônia nano e sub-microestruturadas microporosas [6,7,8]. Os compósitos de alumina – zircônia porosa com estas características estruturais não possuem qualquer relato de estudos anteriores na literatura.

O Grupo de Pesquisas em Engenharia e Superfícies e Cerâmicas Micro e Nanoestruturadas do LAS vem investigando micro, sub-micro e nanocompósitos de alumina - zircônia densas para aplicações estruturais na área aeroespacial [9,10].

Portanto, com o objetivo da produção de uma estrutura porosa para o evaporador capilar (DMC/ETE/INPE), foi estabelecido um trabalho conjunto entre esta Divisão e o LAS/CTE/INPE para a pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicas para esta utilização. Desta forma, nesta tese de doutorado foi investigado o processamento e a caracterização de um compósito cerâmica - cerâmica nano/sub-microestruturado e microporoso de alumina - zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria (Y-TZP). As principais características de interesse associadas a este tipo de compósito cerâmico são: compatibilidade química com os fluídos de trabalho envolvidos no processo de transferência de calor, refratariedade alta e variação dimensional pequena na faixa de temperatura de uso e condutividade térmica baixa.

Neste trabalho foram usados dois métodos para a obtenção da cerâmica com quantidade e tamanho de poros controlados: a incorporação de material orgânico e a incorporação de espuma.

Os compósitos cerâmicos produzidos neste trabalho foram caracterizados, dentre outros, por porosimetria de mercúrio, volumetria de nitrogênio, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico de compressão diametral e ensaio de condutividade térmica em várias temperaturas.



## CAPÍTULO 2

### Sistemas de controle térmico de satélites e cerâmicas porosas

#### 2.1 Sistemas de controle térmico de satélites

Todo componente presente num satélite deve ter sua temperatura controlada, visando evitar grandes amplitudes de temperaturas durante as órbitas. Isso tem grande importância já que a temperatura externa em um satélite pode variar de  $-200$  a  $200$  °C, quando a maioria de seus componentes deve estar numa faixa entre  $-40$  e  $60$  °C. Sendo assim, o controle térmico pode ser feito puramente por condução pela estrutura do satélite, dissipando o calor num radiador espacial, ou através de dispositivos de controle térmico passivos mais eficientes.

Nesse caso, esses dispositivos podem ser divididos em 3 princípios:

**1 - Tubos de calor:** Esses dispositivos têm sido utilizados em satélites desde a década de 70 e são amplamente conhecidos sob o ponto de vista de fabricação e operação, tanto em terra quanto em órbita. Normalmente são compostos por tubos de alumínio extrudados, contendo ranhuras axiais em todo o seu comprimento, com uma geometria pré-determinada que permita um excelente desempenho térmico, tanto quanto ao transporte quanto à transferência de calor. As ranhuras são responsáveis pela geração de forças capilares através da evaporação de um fluido de trabalho que se encontra em saturação no interior do tubo (normalmente amônia, acetona, etc). Apresentam algumas limitações principalmente relacionadas ao transporte de calor em longas distâncias e espaços reduzidos. Esses sistemas ainda são amplamente utilizados, estando presentes nos satélites da família CBERS. Para os satélites da família CBERS, os tubos de calor são produzidos na CAST-China, mas atualmente encontra-se em desenvolvimento no INPE [2].

**2 - Circuitos de bombeamento capilar** (*Capilar Pumped Loop – CPL*): Os sistemas de bombeamento capilar são dispositivos com uma capacidade maior de transferência e de transporte de calor, em relação aos sistemas compostos por tubos de calor. Um esquema de um circuito de bombeamento capilar é mostrado na Figura 2.1.

Neste caso, a zona de geração de forças capilares é destacada de todo restante do circuito, chamado aqui de evaporador capilar, a qual contém uma estrutura porosa com poros de tamanhos pequenos. Essas estruturas porosas são feitas de polímeros (polietileno, teflon) e de metais sinterizados (níquel, titânio, aço inox, cobre). Para essas estruturas, sempre se busca o menor tamanho de poro possível com a maior porosidade permitida, visando gerar elevados valores de forças capilares, aliado às estruturas com reduzidos valores de condutividade térmica. No entanto, a molhabilidade do fluido de trabalho na estrutura porosa deve ser adequada para garantir o suprimento constante de líquido durante a operação desse dispositivo. O restante do circuito é composto por tubos lisos (linhas de transporte de líquido e vapor, condensador e reservatório), o que maximiza o transporte de calor da fonte de alta para a fonte de baixa temperatura devido às baixas perdas hidráulicas referentes ao escoamento do líquido e do vapor no interior dos tubos. Sendo assim, CPLs podem transportar grandes quantidades de calor (5 kW) por longas distâncias (mais de 10 m) entre a fonte quente e fria. Para acomodar as variações de calor transferidas ao evaporador capilar, um reservatório é colocado de forma remota ao circuito, o qual deve ter um controle ativo de sua temperatura. Esses sistemas são conhecidos por apresentarem problemas de partida do evaporador capilar, além de anomalias durante sua operação por longas horas.

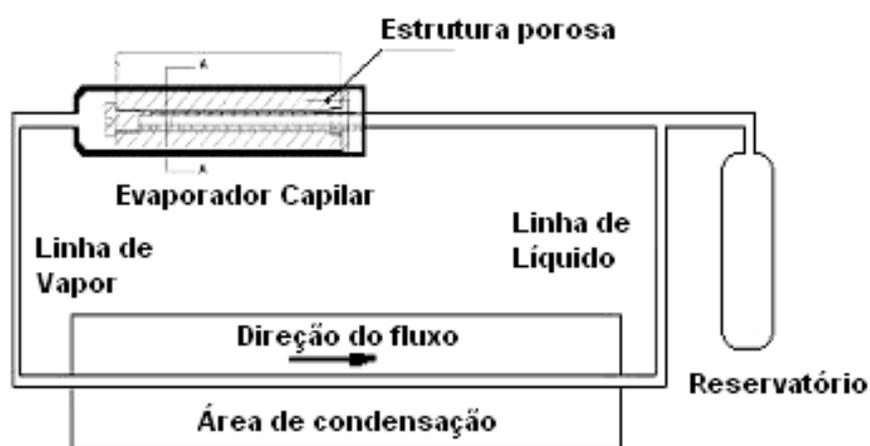


FIGURA 2.1 - Esquematização de um Sistema de bombeamento capilar (capilar pumped loop – CPL)

Fonte: [2].

**3 - Tubos de calor circuitados** (loop heat pipes – LHPs): São dispositivos criados na antiga União Soviética, mostrando-se mais eficientes que CPLs. Os LHPs possuem os mesmos componentes de uma CPL, porém o reservatório é parte integrante do evaporador como mostra a Figura 2.2. Dessa forma, em geral este sistema não requer um controle ativo de sua temperatura, dando uma característica totalmente passiva ao dispositivo. Além disso, o evaporador capilar apresenta 2 estruturas porosas.

A estrutura primária, presente somente no comprimento ativo do evaporador, é responsável pela geração das forças capilares que irão promover a convecção forçada do fluido de trabalho, absorvendo calor na fonte de alta temperatura (componente eletrônico, baterias, etc) e rejeitando na fonte de baixa temperatura (através do radiador espacial). A estrutura secundária está presente desde o evaporador até o reservatório, fazendo com que exista uma comunicação entre esses dois componentes, permitindo um fluxo contínuo de líquido durante a operação do dispositivo. Dessa forma, LHPs são mais eficientes do que CPLs e podem operar com fluxos de calor mais concentrados. Normalmente num satélite, LHPs e tubos de calor operam de forma conjunta.

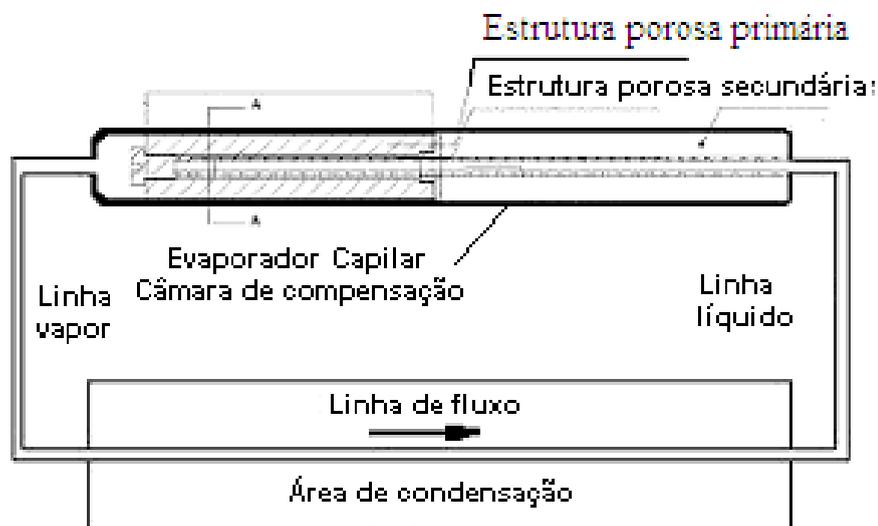


FIGURA 2.2 – Esquematização de um Sistema de tubos de calor circuitados (loop heat pipes – LHP)

Fonte: [2].

No INPE, o desenvolvimento de LHPs e tubos de calor segue o critério de utilização em missões espaciais, voltados para aplicações em satélites de órbita baixa e geo-estacionários. Tubos de calor feitos a partir de extrusões de alumínio estão sendo desenvolvidos conforme os requisitos de utilização no CBERS. Os LHPs estão qualificados para vôo, tendo todo o ciclo tecnológico desenvolvido no INPE nos últimos 4 anos. Este trabalho, em paralelo, faz a pesquisa voltada ao desenvolvimento de estruturas porosas de cerâmica onde se deve avançar para qualificá-las para uso espacial. Atualmente, as estruturas porosas utilizadas nos evaporadores capilares dos LHPs são compostas por polietileno, aço inox 316L, titânio, cobre ou níquel.

### **2.1.1 Evaporador capilar**

Para que ocorra o controle térmico no satélite usa-se um sistema bifásico de bombeamento capilar, os quais são considerados sistemas altamente confiáveis no controle térmico de equipamentos eletrônicos, estruturas e satélites, por manterem suas temperaturas em faixas de operação bem restritas e não utilizarem partes móveis. Esses sistemas operam passivamente por efeitos de forças capilares geradas no evaporador poroso através da admissão de calor proveniente de uma fonte quente, transferido a um fluido de trabalho que opera em seu estado puro [2]. Tais sistemas, que são compostos por tubos de calor, circuitos por bombeamento capilar (Capillary Pumped Loop-CPL) e tubos de calor circuitados (Loop Heat Pipe-LHP), têm sido investigados no passado, mas diversos aspectos referentes ao seu projeto e operação ainda precisam ser avaliados. A Figura 2.3 mostra a esquematização do LHP proposto utilizado para desenvolvimento dessa tecnologia no INPE.

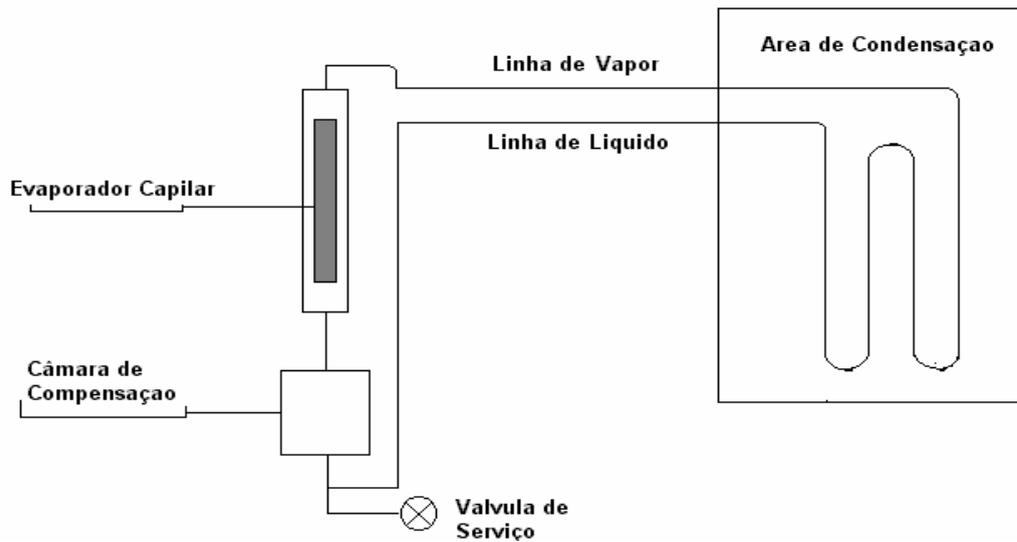


FIGURA 2.3 - Representação esquemática do sistema de tubos de calor circuitados (*Loop Heat Pipe* - LHP), mostrando o evaporador capilar

Fonte: [1,2]

Na Figura 2.4 é mostrada uma foto da estrutura porosa atualmente produzida com polietileno e na Figura 2.5 os detalhes da forma e dimensões desta peça.

Na Figura 2.6 é mostrado o sistema de tubos de calor circuitados (LHP) projetado e montado no INPE [1,2].

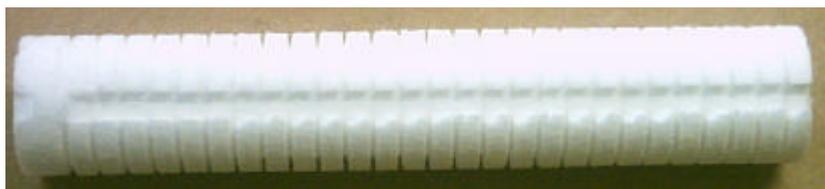


FIGURA 2.4 - Estrutura porosa com ranhuras circunferências fabricada com polietileno, atualmente utilizada no sistema de controle térmico de satélites, do tipo LHP

Fonte: [2].

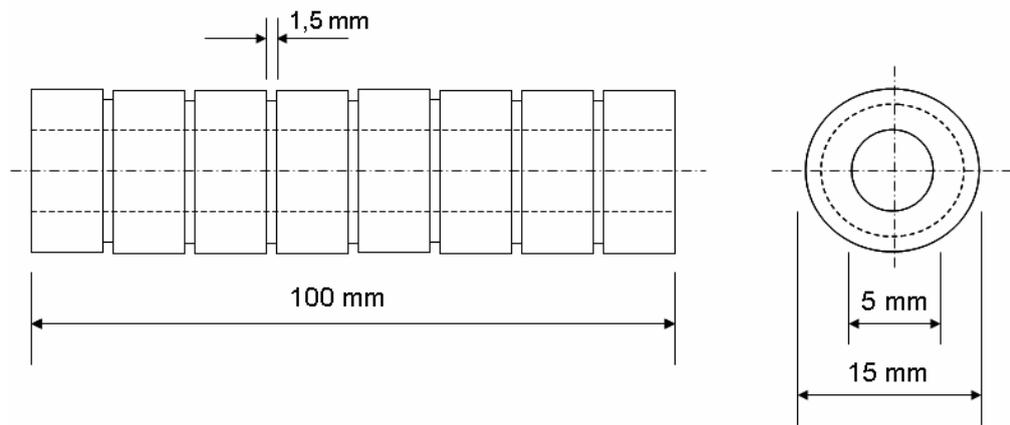


FIGURA 2.5 - Dimensões finais da peça de polietileno microporoso.

Na Figura 2.6 é mostrado o sistema de tubos de calor circuitados (LHP) projetado e montado no INPE [1,2].

No evaporador capilar, o calor é transferido da região de temperatura alta, através da condução pelas paredes. Este calor, então, é transferido ao fluido de trabalho e as forças capilares são geradas no interior de uma estrutura porosa. Esta estrutura porosa está localizada no interior do evaporador. Esta estrutura deve possuir poros com diâmetros inferiores a 8  $\mu\text{m}$ , porosidade e permeabilidade altas, associadas a valores pequenos de condutividade térmica [1,2]. As forças capilares geradas obedecem à relação de Young-Laplace, dada por:

$$P_{\text{cap}} = 2\sigma/r_p \quad (2.1)$$

onde:  $P_{\text{cap}}$  = pressão capilar (Pa);

$\sigma$  = tensão superficial do fluido de trabalho (N/m) e

$r_p$  = raio médio dos poros ( $\mu\text{m}$ )

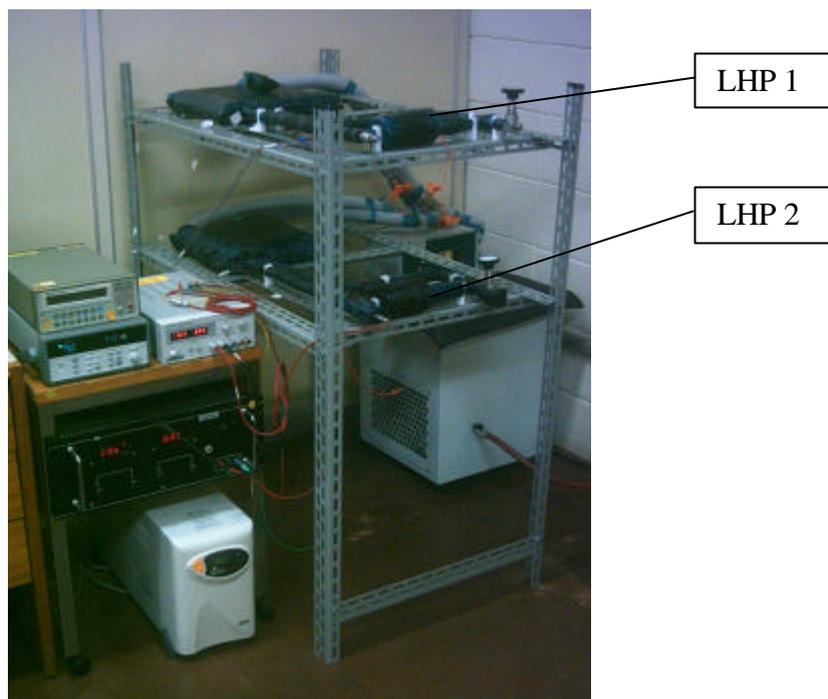


FIGURA 2.6 - Sistema *Loop Heat Pipe* (LHP), projetado e montado no Laboratório de Térmica da DMC/ETE.

Na estrutura porosa, é importante salientar que não somente o raio médio dos poros é um fator importante, mas também a porosidade (quantidade de poros, em volume) e a permeabilidade. A porosidade deve estar entre 50 e 70 %, permitindo que o fluido escoe pela estrutura porosa com o mínimo de perda hidráulica possível. A porosidade alta também influencia diretamente na condutividade térmica efetiva do elemento poroso, a qual deve ser baixa, evitando que o fluido evapore no lado errado da estrutura.

O vapor gerado no evaporador capilar é deslocado para a linha de vapor pelo efeito das forças capilares, o qual segue em direção ao condensador. Uma vez condensado, ainda pelo efeito das forças capilares, o líquido com certo grau de sub-resfriamento retorna ao evaporador capilar, completando, então, o ciclo. O reservatório bifásico, ou a câmara de compensação, é responsável pelo ajuste da temperatura de operação (e conseqüentemente, pela pressão de operação) na qual todo o sistema irá operar. O reservatório ainda é responsável pelo ajuste da quantidade de fluido de

trabalho presente no circuito, uma vez que taxas altas de calor introduzidas no evaporador, resultam em vazões altas do fluido de trabalho. Neste caso, o volume de líquido deslocado das linhas e do condensador é armazenado no reservatório. Da mesma forma, quando são verificadas vazões baixas, uma maior quantidade de líquido deve ser utilizada para preencher as linhas, sendo este suprido pelo reservatório. Sendo assim, a câmara de compensação atua como um controlador passivo do inventário de líquido, o qual está sendo utilizado pelo sistema para uma dada taxa de calor e de temperatura de operação [2].

## **2.2 Cerâmicas para aplicações estruturais**

Para as aplicações estruturais das cerâmicas de alumina é necessário um controle rigoroso do seu processamento, desde a obtenção do pó até a densificação do corpo cerâmico final, com o objetivo de minimizar os defeitos presentes na microestrutura. Nas cerâmicas sinterizadas, as trincas que resultam na sua fratura são iniciadas em defeitos ou poros presentes na estrutura do material [11].

Os materiais cerâmicos são caracterizados por ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. A natureza destas ligações é responsável por algumas propriedades altamente desejáveis destes materiais, como a dureza, ponto de fusão alto, estabilidade química e a resistência à abrasão. No entanto, essa energia de ligação forte mantém os átomos coesos e, como consequência, faz com que estes materiais apresentem um comportamento mecânico de caráter frágil (possuem apenas deformação elástica) [11].

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no mesmo até que ocorra a sua fratura. Nas cerâmicas esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos quando comparados aos metais. As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamentos utilizados para a obtenção do pó e da cerâmica sinterizada [11].

Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas não é a resistência mecânica ou a rigidez limitada, mas a falta de confiabilidade, na reprodutibilidade das propriedades, devido à fragilidade inerente desta classe de materiais (grande dispersão dos valores de tensão de ruptura). Isto ocorre devido à facilidade com que as trincas se iniciam e se propagam nas cerâmicas. Entretanto, as trincas podem ser interrompidas quando a sua energia for consumida como, por exemplo, quando encontram contornos de grão, inclusões ou segundas fases (incluindo os poros) [11,12,13].

### **2.2.1 Cerâmica de alumina**

O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente motivado pelo baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas características físicas e químicas interessantes. Uma grande parte destes estudos surgiu na tentativa de explorar ao máximo os potenciais de utilização da alumina que, embora possua uma vasta gama de aplicações, tem boa parcela de suas propriedades aproveitadas apenas parcialmente [14].

As propriedades e aplicações da alumina estão relacionadas com suas fases cristalinas, impurezas na estrutura e microestrutura. Vários estudos relatam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada: alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi [14].

Dentre essas fases cristalinas, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a mais comum e termodinamicamente estável, referindo-se geralmente a esta fase, quando há referência à alumina. A  $\alpha$ -alumina se destaca pela sua resistência mecânica alta na temperatura ambiente e em condições de fluência e resistência à corrosão. As aplicações estruturais para a alumina estão concentradas quase que inteiramente nesta fase cristalina. Sendo um sólido com ligações químicas com características predominantemente iônicas, suas ligações são fortes e, deste modo, apresentam uma temperatura de fusão alta (da ordem de 2054 °C) [14].

## 2.2.2 Cerâmicas a base de zircônia com alta tenacidade à fratura

Na zircônia ( $ZrO_2$ ) a retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica são consideradas um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia e, conseqüentemente, potencializando sua aplicação como cerâmica estrutural [12]. A zircônia pura apresenta três tipos de fases cristalinas polimórficas, cujas transformações são dadas por:



A transformação da fase tetragonal para monoclinica envolve uma expansão volumétrica anisotrópica (de 3 a 5 %), devido ao aumento abrupto nos parâmetros de rede da célula unitária de tetragonal para monoclinica. Em cerâmica de zircônia pura, essa variação de volume associada à transformação de fase  $t \rightarrow m$ , durante o resfriamento, gera microtrincas ao redor da partícula transformada, no corpo cerâmico sinterizado, fragilizando-o. Esta fase cristalina metaestável, tetragonal, é obtida pela adição de óxidos à zircônia, sendo que os mais utilizados para esta função são a ítria ( $Y_2O_3$ ) e a céria ( $CeO_2$ ) [12, 15,16].

Nas cerâmicas de zircônia tetragonal, o aumento dos valores de tensão de ruptura, dureza e de tenacidade à fratura é resultado da retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica, pela transformação das fases cristalinas tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) induzida por tensão mecânica. Esta transformação pode ser induzida por tensão externa aplicada, via dois mecanismos diferentes. No primeiro mecanismo a transformação da fase tetragonal para a monoclinica, ocorre associada ao campo de tensões de uma trinca em propagação, onde tensões de tração grandes são geradas ao redor da trinca, principalmente ao redor da ponta da trinca (Figura 2.7). Estas tensões relaxam o estado de compressão imposto pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, a partir de um valor crítico, a tensão de tração atuando sobre o grão irá favorecer a sua transformação para a fase monoclinica. A expansão volumétrica e a deformação cisalhante desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Como estes

fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, uma energia extra é requerida para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se resulta em um aumento da tenacidade à fratura e da tensão de ruptura da cerâmica [12].

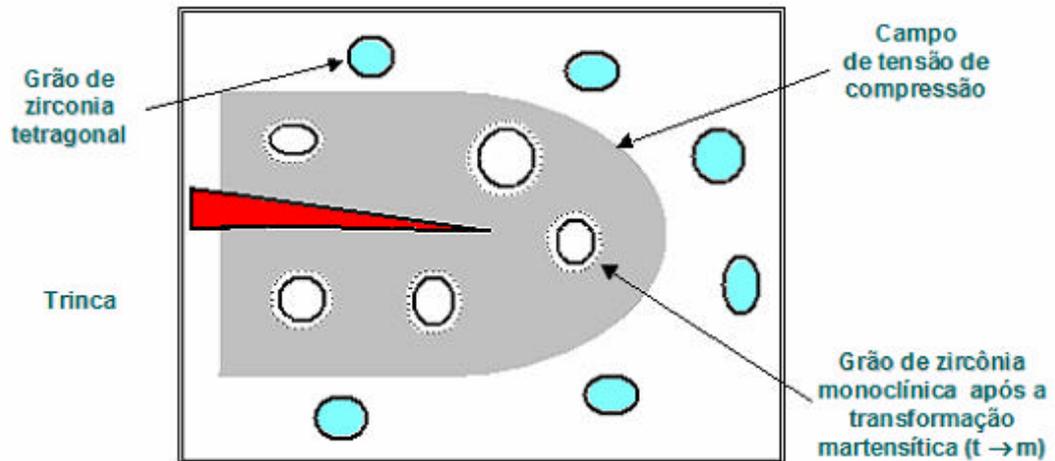


FIGURA 2.7 - Representação esquemática do avanço de uma trinca em uma cerâmica contendo zircônia e a conseqüente transformação  $t \rightarrow m$  de grãos na sua microestrutura.

Fonte: [Adaptado de 16].

Um outro mecanismo de aumento da resistência mecânica é resultante da geração de microtrincas, durante a mudança de fases tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica, na matriz cerâmica ao redor dos precipitados de zircônia (Figura 2.8). Este microtrincamento ocorre devido ao surgimento de tensões tangenciais na interface matriz-precipitado de zircônia transformada e tem a capacidade de absorver parte da energia associada a uma trinca em propagação, dificultando o avanço da mesma [12].

As condições ótimas do efeito da zircônia por este mecanismo são encontradas quando suas partículas são suficientemente grandes para se transformarem, mas produzindo somente um efeito limitado de microtrincamento.

De forma a obter uma tenacidade à fratura máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve ser otimizada. Isto porque, a tenacidade irá aumentar com a

fração volumétrica até atingir-se um máximo, acima da quais as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando em um decréscimo na resistência mecânica. A fração volumétrica máxima para a ocorrência do aumento da tenacidade, conforme cálculos termodinâmicos feitos por Evans e Faber, situa-se em torno de 0,3 % em volume [10,12].

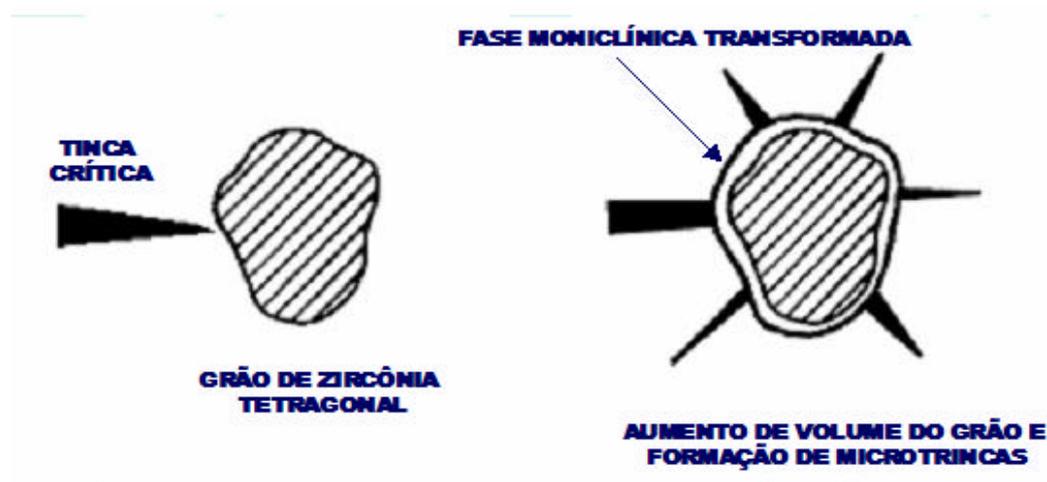


FIGURA 2.8 - Efeito da formação de microtrincas ao redor de uma partícula de zircônia

### 2.2.3 Cerâmicas de alumina - zircônia para aplicações estruturais

A alumina é um material cerâmico muito utilizado em engenharia, devido as suas excelentes propriedades térmicas, químicas, mecânicas e elétricas. No entanto, o seu uso como cerâmica estrutural é limitada pela sua tenacidade à fratura pequena (2 a 4 MPa). Uma das soluções utilizadas para o aumento de sua tenacidade é a incorporação de uma segunda fase dispersa na matriz da alumina, formando um compósito cerâmico. Nas cerâmicas tenazes de alumina - zirconia (*Zirconia toughened alumina* – ZTA), a tenacidade do compósito é aumentada pela adição de zircônia tetragonal policristalina à  $\alpha$ -alumina, formando um compósito do tipo cerâmica-cerâmica. No sistema alumina-zircônia, a alumina é a matriz e a zircônia é a fase precipitada responsável pelo aumento da resistência à fratura, da tenacidade à fratura e da dureza da cerâmica. Estes

compósitos apresentam resistência à corrosão, resistência à ruptura e tenacidade à fratura alta [9, 10, 17].

Nos compósitos de alumina - zircônia reais (Figura 2.9), com grãos de tamanhos na escala micrométrica de zircônia tetragonal homoganeamente dispersos na matriz de alumina, os mecanismos de aumento da tenacidade à fratura são semelhantes aos mostrados nas Figuras 2.7 e 2.8. Entretanto, os efeitos de inclusões de partículas nanométricas de zircônia dispersas na matriz da alumina nanoestruturada, apesar de bastante estudados, ainda são pouco conhecidos [18-24]. Em uma investigação, Pierri et al [25] mostraram que a presença de inclusões nanoestruturadas de zircônia na matriz de alumina microestruturada promove a inibição do crescimento de grãos, o que favorece um aumento dos valores dos parâmetros das propriedades mecânicas do compósito.

Os componentes fabricados com compósitos cerâmicos do tipo ZTA têm apresentado melhorias consideráveis nos valores de tensão de ruptura, de dureza e de tenacidade à fratura em relação às cerâmicas de alumina. Isto é atribuído ao mecanismo de tenacificação por transformação  $t \rightarrow m$  induzida por tensão externa aplicada, que é promovido pela adição de quantidades pré-determinadas de partículas de zircônia tetragonal dispersadas na matriz de alumina (adições geralmente entre 10 % e 20 %, em peso, para a cerâmica de alumina com zirconia tetragonal policristalina estabilizada com ítria - Y-TZP) [26]. Com a propagação de trincas no corpo cerâmico, a estrutura cristalina das partículas de zircônia na região próxima da ponta de trinca transforma a fase tetragonal metaestável para fase monoclínica estável (Figura 2.9). Esta transformação aumenta o volume das partículas por aproximadamente 3 a 5 % e produz as tensões de compressão na matriz de alumina. Estas tensões funcionam como uma barreira energética para um posterior crescimento de trinca. No caso dos compósitos cerâmicos Y-TZP - alumina, a adição de zircônia na matriz de alumina aumenta o valor da tenacidade à fratura por duas vezes e pode ser melhorado para até quatro vezes [26]. Os compósitos de ZTA são mais caros do que as cerâmicas de alumina, porém a vida útil e desempenho mecânico dos componentes justificam este aumento de custo [26].

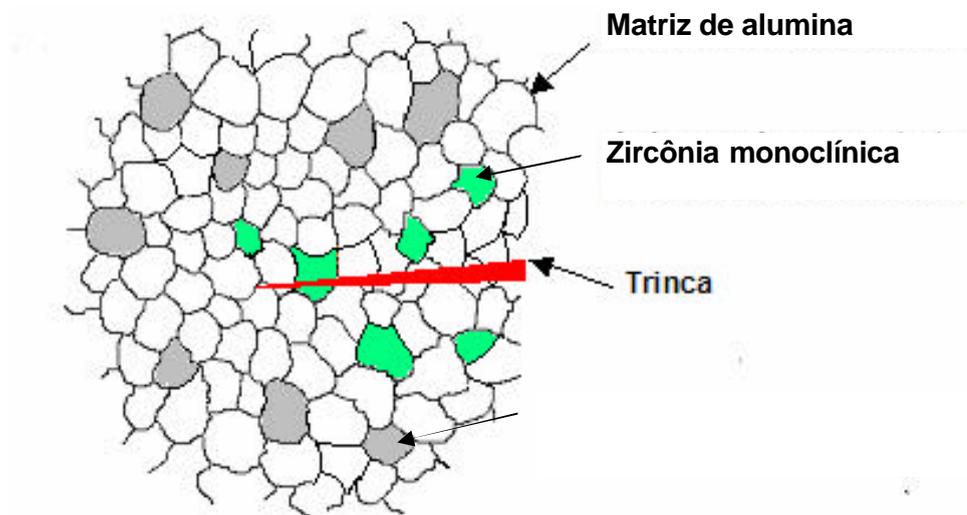


FIGURA 2.9 - Efeito da presença de grãos de zircônia na matriz de alumina, na região próxima de uma trinca.

A microestrutura desenvolvida durante a sinterização da cerâmica e as propriedades mecânicas como resistência à ruptura, dureza e tenacidade à fratura dependem das características do pó (forma, tamanho e distribuição de partículas, estado de aglomeração - aglomerados/agregados, composições química e de fases cristalinas) e da microestrutura a verde (grau de compactação dos pós).

Os melhores resultados de aumento de tensão de ruptura, dureza e de tenacidade à fratura de cerâmicas no sistema alumina - zircônia, relatados na literatura, têm sido obtidos com a adição de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) [9,10, 26].

#### 2.2.4 Mistura mecânica de pós da alumina - zircônia

A mistura mecânica dos pós é a forma mais simples de se homogeneizar pós cerâmicos multicomponentes. É realizada simultaneamente com moagem dos pós e considerada uma etapa crítica do processamento cerâmico. Dependendo do tamanho, forma das partículas e aglomerados e/ou agregados presentes nos pós iniciais, haverá

um maior ou menor grau de homogeneidade química e física. A mistura mecânica de pós consiste basicamente, em misturar os pós das matérias-primas em um moinho de bolas e/ou cilindros, em quantidades adequadas. Quando é feita a úmido, esta mistura é quimicamente mais homogênea, pois facilita a destruição dos agregados (fortemente ligados) e dos aglomerados (fracamente ligados). Os aditivos que atuam como agentes desaglomerantes e lubrificantes de partículas são adicionados nessa etapa de mistura mecânica, já que é necessária para minimizar os gradientes de compactação do pó e aumentar a resistência mecânica a verde durante a etapa de conformação do corpo cerâmico [12].

### **2.3 Cerâmica porosa**

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros; catalisadores; isolantes térmicos; materiais para proteção contra fogo; queimadores de gás entre outros. Combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com elevados valores de resistência mecânica, resistência ao ataque químico, elevada refratariedade e elevada uniformidade estrutural. São estas propriedades que as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais as tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de materiais metálicos ou poliméricos [4,5,27,43]. A Figura 2.10 ilustra estes três métodos.

De uma maneira geral, a obtenção de cerâmicas porosas segue três rotas clássicas:

- réplica;
- queima de materiais orgânicos;
- método de espuma

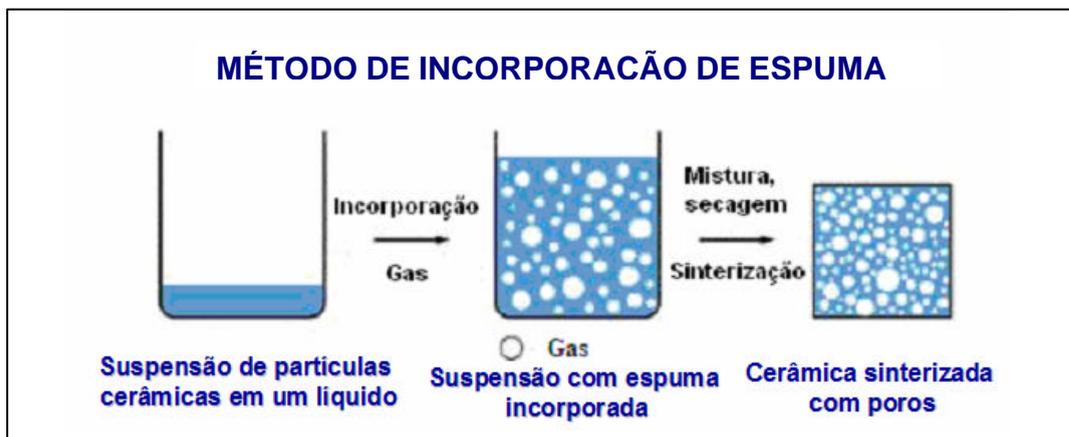


FIGURA 2.10 - Métodos de obtenção de cerâmica porosa

Fonte: [adaptado de 5].

A obtenção das cerâmicas pelo método de réplica consiste na impregnação de uma esponja polimérica (geralmente de poliuretano) com uma suspensão cerâmica. Após secagem, a esponja é removida por uma operação de queima e o material é sinterizado, resultando em um material com porosidade aberta [5].

O segundo método citado consiste na preparação de um compósito bifásico, sendo uma das fases uma matriz contínua de partículas cerâmicas e a outra fase um material de sacrifício, que é inicialmente distribuído uniformemente através da matriz cerâmica e posteriormente extraído durante o processo de queima, gerando poros dentro da estrutura. O compósito bifásico pode ser preparado por prensagem da mistura dos dois componentes ou através da formação de uma suspensão coloidal a qual é posteriormente processada por *slip casting*. Uma grande variedade de materiais de sacrifício pode ser usada para a formação dos poros, incluindo materiais orgânicos naturais ou sintéticos, sais, líquidos ou metais. O método pelo qual o material de sacrifício é extraído depende fundamentalmente do próprio tipo de material formador de poros. Materiais orgânicos, por exemplo, normalmente são extraídos através de pirólise, em tratamentos térmicos a temperaturas entre 200 e 600 °C, quando removidos deixam os poros cujo tamanho está relacionado com o tamanho das partículas dos agentes orgânicos [5].

Já no terceiro método, os poros são incorporados no material cerâmico a partir da adição de uma espuma estável. Esta espuma, por sua vez, é produzida através da agitação intensa de uma solução de água e agente surfactante, cujo cisalhamento intenso, aplicado por uma hélice, garante que o ar incorporado seja distribuído em bolhas com diâmetros reduzidos e homogêneos. A espuma consolidada é então sinterizada em altas temperaturas para se obter cerâmica porosa. A porosidade total da cerâmica obtida pelo método de espuma é proporcional à quantidade de ar incorporada na suspensão durante a agitação. O tamanho dos poros, por sua vez, é determinado pela estabilidade da espuma antes da sua consolidação. Desta forma, a questão mais crítica no método de espuma é o processo usado para estabilizar as bolhas de ar incorporadas inicialmente na suspensão, o que é feito utilizando-se agentes estabilizantes [5,27].

Cada método tem as suas vantagens e usos potenciais. Contudo, o controle do processamento e, conseqüentemente as propriedades finais dos materiais, são um problema geral.

Há dois tipos de poros: abertos e fechados. Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são aqueles que têm contato com a superfície externa do material, sendo bastante útil na fabricação dos filtros cerâmicos. Na fabricação de materiais isolantes é importante ter um grande número de poros fechados, ou seja, poros isolados.

## **2.4 Obtenção das amostras pelo método de queima de material orgânico**

Um dos primeiros métodos desenvolvidos, e que ainda hoje é usado, consiste na incorporação de produtos orgânicos dentro dos corpos cerâmicos, os quais são removidos durante a etapa de calcinação, deixando poros cujos tamanhos estão relacionados com os tamanhos das partículas dos agentes orgânicos [4,5].

### **2.4.1 Agente formador de poros carboximetilcelulose (CMC)**

Para a formação de poros no método de queima de material orgânico, pode ser usado uma variedade de materiais orgânicos naturais ou sintéticos, sais, líquidos ou metais.

O CMC é um material orgânico resultante do tratamento da celulose com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e monocloroacetato de sódio ( $\text{ClCH}_2\text{-COONa}$ ) [36]. A sua estrutura é composta por fibras.

A introdução do CMC em proporções adequadas no material cerâmico tende a produzir poros conectados, após a etapa de sua extração por queima.

### **2.4.2 Compactação dos pós**

A conformação da peça cerâmica por compactação de pós é uma etapa muito importante do processamento cerâmico e consiste da prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência mecânica suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade de empacotamento das partículas do pó, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração/agregação dos pós [13].

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

A conformação por prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente a pressão aplicada é unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e a distribuição de forma irregular da pressão externa aplicada. Este efeito pode resultar em compactos com densidade não uniforme e, como consequência, introduzir defeitos no compactado [13,14].

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

### **2.4.3 Sinterização das cerâmicas**

Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma estrutura sólida. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união entre as partículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, por mecanismos de difusão atômica ativados termicamente. Este transporte de matéria conduz o sistema à densificação, resultando em uma contração volumétrica devido ao preenchimento das regiões delimitadas pelos contatos interpartículas, chamados de poros. A força motriz para a densificação deste sistema é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e ao crescimento dos grãos. Os átomos dos grãos menores são transferidos para os maiores, preenchendo os vazios existentes na

estrutura [11,13]. Na etapa de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico.

O processo de sinterização é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. No estágio inicial ocorre a formação e crescimento dos pescoços (nos contatos interpartículas obtidos durante a compactação), quando se verifica a maior velocidade de densificação do corpo. O estágio intermediário consiste na densificação do compacto, acompanhado pelo decréscimo do diâmetro dos poros. O isolamento e a eliminação dos poros residuais ocorrem no estágio final da sinterização [11,13,14].

## **2.5 Método da formação de espumas**

A conformação de materiais cerâmicos a partir de suspensões apresenta algumas vantagens, tais como a obtenção de uma microestrutura mais homogênea e isenta de defeitos, quando comparadas com técnicas tradicionais de processamento dos materiais cerâmicos, tais como prensagem [29].

O método de incorporação de espuma é uma das técnicas utilizadas para a produção de cerâmica porosa. Esta técnica utiliza uma suspensão cerâmica para a conformação do material. Para garantir a obtenção das propriedades mecânicas e o controle do tamanho e da quantidade de poros adequados, o entendimento do comportamento reológico da suspensão é um fator chave para a obtenção de um produto de qualidade [5,27].

### **2.5.1 Reologia da suspensão de partículas de cerâmica**

Diversas técnicas de processamento de produtos cerâmicos utilizam suspensões de partículas. Em virtude disso, é fundamental que suas propriedades reológicas, em específico a viscosidade, sejam conhecidas e controladas, garantindo as características e a reprodutibilidade do processo, além do desempenho final desejado do produto [28].

Para prever a viscosidade das suspensões pode-se utilizar o conceito de distância de separação entre as partículas (DSP) propostas por Dinger e Funk [28,29], o qual estabelece genericamente que, quanto maior for DSP, menor será a viscosidade de uma suspensão. O conceito de DSP mostra que apesar da viscosidade aparente relativa ( $\eta_R$ )

diminuir com o aumento de DSP, granulometrias distintas possuem relações próprias de viscosidade em função do DSP. Pode-se ainda observar que as curvas de viscosidade relativa convergem para um único valor, quando os valores de DSP são superiores a 65  $\mu\text{m}$  (Figura 2.11). Os dados mostrados nesta Figura foram obtidos nas condições onde a viscosidade relativa medida foi à mínima das suspensões, pois as partículas encontravam-se individualizadas. Os valores de viscosidade foram medidos em um reômetro placa - placa (Carri-Med CS-100). As curvas mostram que, a partir de um DSP suficientemente elevado, não se distingue mais o efeito do tamanho de partículas nas suspensões. Por outro lado, quanto menor for à distância interparticular, mais as curvas se divergem, tendendo para valores mais elevados [28].

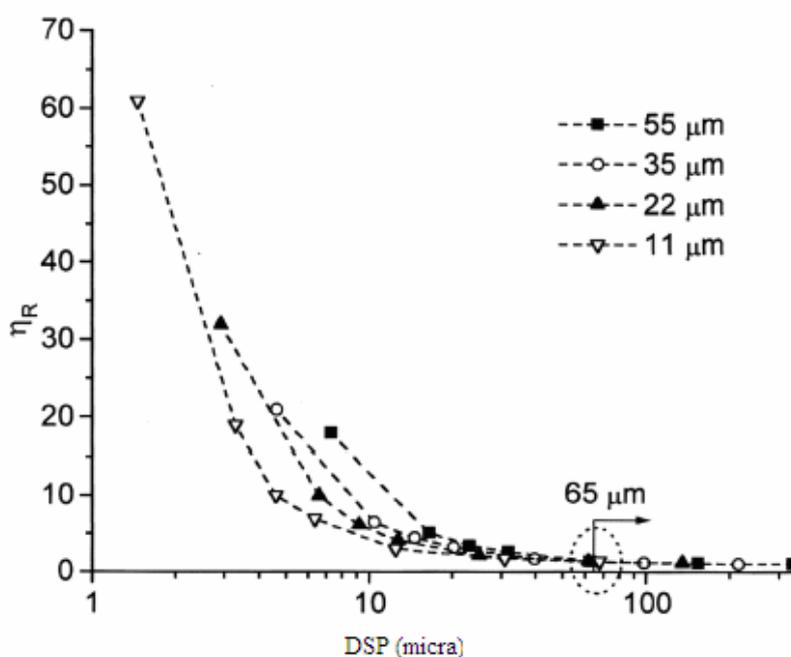


FIGURA 2.11 - Viscosidade relativa ( $\eta_R$ ) em função de DSP para suspensões de partículas esféricas de alumina, com diâmetros de 55, 35, 22 e 11  $\mu\text{m}$ , imersas em um fluido newtoniano apolar.

Fonte: [28].

Esse fato também pode ser justificado a partir da análise da Figura 2.12 onde, supondo que os valores de DSP são os mesmos, na primeira parte (A), a distância entre

duas partículas não é suficiente para que uma terceira se movimente livremente entre elas enquanto em (B), a distância entre duas partículas menores, permite que uma terceira movimente se livremente entre elas.

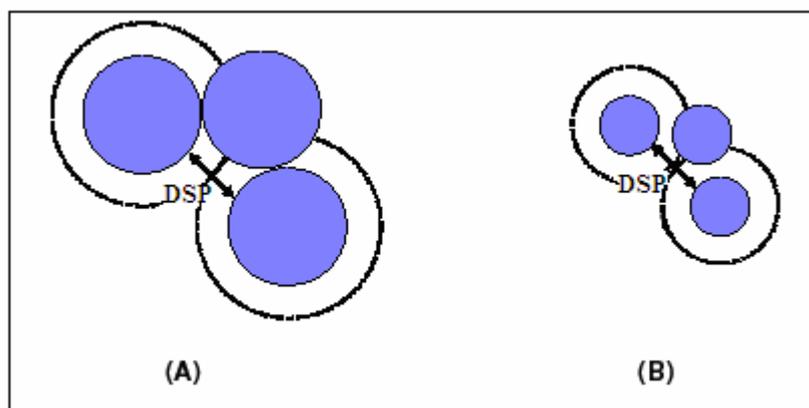


FIGURA 2.12 - Representação de partículas com granulometrias distintas e mesmo DSP, ilustrando a facilidade de movimentação na suspensão. Em (A), partículas grandes dificultam o movimento, enquanto que em (B), as partículas são menores e não interferem no movimento.

Fonte:[27,28].

Para que as partículas se movimentem livremente na suspensão, o DSP deve ser diretamente proporcional ao diâmetro das partículas, ou seja, quanto maior a partícula, maior deve ser a distância entre elas.

Portanto, a viscosidade relativa de uma suspensão não deve estar relacionada apenas com o DSP, mas também, com a proporcionalidade existente entre o diâmetro das partículas (DP) e a distância que as separa (DP/DSP).

Além disso, deve ser considerada ainda, a área superficial volumétrica das partículas que constituem a suspensão, pois, desta forma, considera-se a frequência com que as partículas tendem a trocar de posição e colidirem entre si [28,29,30]. Assim, para duas suspensões com iguais razões DP/DSP quanto menor for o diâmetro da partícula, maior será a área superficial volumétrica e, conseqüentemente, maior será a quantidade de partículas por unidade de volume. Desta forma, aumenta-se a probabilidade de ocorrência de colisões, dificultando o movimento das partículas e aumentando a viscosidade da suspensão.

Ao adicionar pó cerâmico fino em um determinado líquido, com o intuito de formar uma suspensão cerâmica, frequentemente se depara com um problema muito comum: aglomeração de partículas devido a forças de atração eletrostática (Van der Waals) [29,30], perdendo, assim, a independência cinética. Esse efeito é, ainda, prejudicado pela alta área superficial do pó, afetando o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões. Além disso, a aglomeração das partículas pode afetar diretamente a microestrutura do material cerâmico conformado. Por isso, é de grande interesse o controle dos fatores que levam a aglomeração do sistema.

Em uma suspensão cerâmica, as partículas se movimentam rapidamente e de forma aleatória. Essa movimentação, conhecida como movimento browniano, ocasiona colisões entre as partículas e, dependendo das interações entre elas, durante uma colisão, gera a possibilidade de formação de aglomerados (Figura 2.13), formadas pela união de várias partículas primárias e, que, por sua vez, aprisionam certa quantidade de água em seu interior. Esta água não fica disponível para promover o fluxo da suspensão, e assim a viscosidade da suspensão aumenta drasticamente.

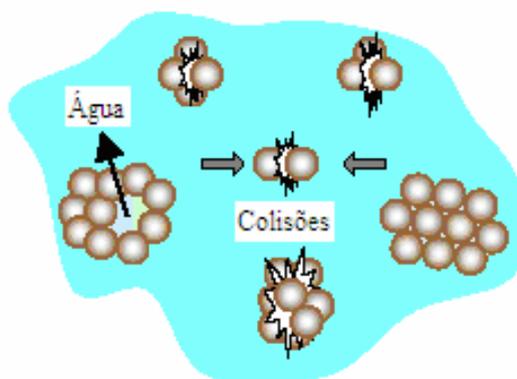


FIGURA 2.13 - Formação dos aglomerados de partículas resultante das colisões entre elas.

Fonte: [29,30].

Uma força contrária à atração de Van der Waals é originada a partir de cargas superficiais (dupla camada elétrica) resultante das reações entre a superfície do óxido e os íons  $[H_3O^+]$  ou  $[OH^-]$  proveniente da água. Verifica-se, entretanto, que nestes sistemas com alumina a energia de repulsão entre as partículas é baixa, não sendo

suficiente para superar as forças de atração de Van der Waals [29,30]. Para que a dispersão das partículas seja estável, precisa-se arranjar um número maior de mecanismos de forças repulsivas para vencer as forças de Van der Waals.

Dispersão pode ser definida como estabilização de uma suspensão através de um aditivo adsorvido sobre as partículas que aumentam as forças de repulsão devido à carga elétrica ou impedimento estérico. Assim, para que a suspensão seja processada, deve ser adicionado um agente dispersante em sua composição, que possa promover algum tipo de estabilização das partículas.

Com isso, a água aprisionada no interior dos aglomerados é liberada para promover o fluxo do material, e a viscosidade cai sensivelmente. Isso proporciona uma microestrutura mais homogênea, melhorando, portanto as propriedades mecânicas [29].

Os dispersantes são necessários para evitar a sedimentação rápida das partículas cerâmicas no solvente e possibilitar a preparação de suspensões com alta concentração de sólidos.

Para se obter suspensões dispersas (sem os aglomerados) as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. Essas forças de repulsão, por sua vez, podem se originar, basicamente por meio de [29]:

- desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, em decorrência da interação de sua superfície com o meio líquido (eletrostático);
- adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico);
- adsorção específica de polieletrólitos com grupos ionizáveis ou na superfície das partículas (eletroestérico).

Todos estes fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, podendo promover a dispersão da suspensão [29].

Os dispersantes utilizados para promover estabilização de suspensões aquosas de alumina, destacam-se os compostos orgânicos a base de polímeros acrílicos como o ácido poliacrílico e o ácido polimetacrílico, o ácido cítrico e alguns compostos derivados deste ácido, compostos inorgânicos a base de fosfatos como os sais de hexametáfosfato e tripolifosfato de cátions monovalentes, entre outros [29].

### **2.5.2 Agente dispersante (citrato de amônio bibásico - DAC)**

Para as suspensões aquosas de partículas de alumina, o citrato de amônio bibásico (DAC) pode ser utilizado para a estabilização, que ocorre a partir do mecanismo eletrostático. Este dispersante promove a liberação de cátions que se localizam ao redor das partículas de alumina e evitando a aproximação das partículas vizinhas, devido ao impedimento elétrico gerado (eletrostático) [27,29].

O dispersante utilizado no processamento da suspensão cerâmica é conhecido como DAC (citrato de amônio bibásico). Esse aditivo é também conhecido como citrato de diamônio ou sal de bi-amônio.

Este aditivo é responsável pela estabilização eletrostática de suspensões de alumina, pois quando em contato com a água, há a dissociação em ânions citrato e cátions amônio, resultando em íons.

Devido à dissociação nesses íons um potencial elétrico é originado na superfície da alumina utilizada, responsável pela atração dos íons com cargas contrárias que se adsorvem na superfície da partícula, evitando que estas se atraiam e, conseqüentemente, se formem os aglomerados de partículas [29].

Com isso, as partículas permanecem maior tempo sem sedimentarem e as suspensões podem ser processadas mais facilmente, utilizando maiores teores de sólidos e conseqüentemente as cerâmicas são obtidas com melhores propriedades [27].

### **2.5.3 Agente de gelificação (alginato de sódio)**

O alginato de sódio é extraído de algas pardas da classe Feofíceas. São muito solúveis em água e forma soluções viscosas. É usado pela indústria de alimentos para aumentar a viscosidade e como emulsificante. Também é usado em tabletes contra a indigestão e na preparação de moldes em odontologia. [27,40].

Este é o aditivo responsável pela gelificação do material, necessário para possibilitar a moldagem das peças cerâmicas. A gelificação dá-se através da formação de uma rede tridimensional gelificadora. Este processo pode ser descrito simplesmente como uma reação de um alginato solúvel com um aditivo responsável pela liberação de

cátions polivalentes, formando um alginato insolúvel onde os íons sódio (Na<sup>+</sup>) são substituídos por cátions de maior valência [27]. Como o alginato apresenta uma molécula com sítios ativos, e estes estão susceptíveis a troca dos cátions monovalentes do sódio com cátions de maiores valências há uma tendência da formação de uma rede tridimensional, responsável pela imobilização das partículas cerâmicas [27,31,38].

Na Figura 2.14, são apresentados os sítios ativos responsáveis pelo ancoramento de cátions polivalentes e formação de ligações cruzadas, que promovem a consolidação da cerâmica.

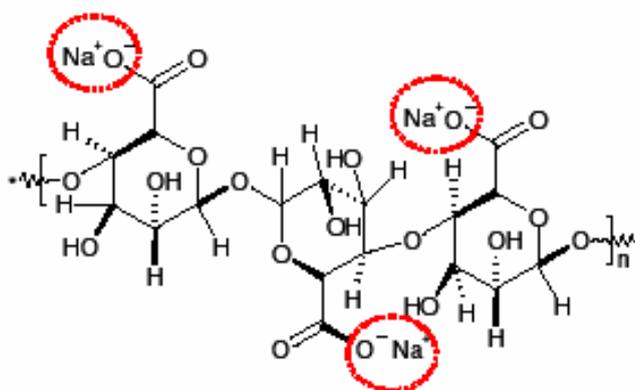


FIGURA 2.14 - Representação de parte da molécula de alginato de sódio.

Fonte:[27,31].

#### 2.5.4 Formação de espuma

Espumas são sistemas constituídos de uma fase gasosa dispersa na forma de bolhas em uma fase líquida ou em uma suspensão. A coexistência de duas fases implica na existência de uma área de interface líquido-gás, a qual provoca o aumento da energia livre do sistema ( $\Delta G$ ) [33]:

$$\Delta G = \sigma \cdot A \quad (2.1)$$

Onde:  $\sigma$  é a tensão superficial, e  $A$  é a área da interface líquido - gás.

A equação (2.1) mostra que a energia do sistema é diminuída, quando há redução da área de interface líquido-gás, através do colapso da espuma, é favorecida pela diminuição da energia livre do sistema.

A energia livre pode ser diminuída através da redução da tensão superficial, o que torna as espumas estáveis por um período maior de tempo. A diminuição da tensão superficial ocorre com o uso de surfactantes, os quais são moléculas que possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Estas moléculas tendem a adsorver na interface líquido-gás orientando a parte hidrofílica em direção ao meio polar (por exemplo, água) e a parte hidrofóbica em direção ao meio apolar, no caso o ar, reduzindo a tensão superficial. Com isso, a energia livre do sistema diminui e a estabilidade da espuma aumenta. Além disso, uma quantidade de gás bem maior pode ser incorporada na fase líquida, resultando em espumas com baixas densidades relativas.

Basicamente, existem duas maneiras de se produzir espumas:

- Formação da fase gasosa a partir da liberação de gases [34]
- Utilização de meios mecânicos para obtenção da fase gasosa a partir da fase líquida [35].

A primeira técnica, a espuma pode ser gerada por um líquido de baixo ponto de ebulição, ou ainda, através de uma reação química que resulte em pelo menos um gás. Esse método é usado na área alimentícia (fermentação) e na produção de espumas poliméricas. A fermentação nos pães, por exemplo, é um fenômeno natural e espontâneo que se produz quando os levedos (microrganismos de uma única célula, que proliferam quando dispõem dos compostos específicos como a maltose ou a glicose) são misturados à farinha e água [36].

A segunda técnica, a obtenção de espuma é a partir da aeração mecânica na fase líquida é o mais utilizado para fabricação de cerâmicas porosas, no qual um agente espumante (surfactante), é adicionado na suspensão (cerâmica) e esta, por sua vez, é agitada vigorosamente para a incorporação de ar [27].

### 2.5.5 Colapso da espuma

A dispersão da fase gasosa em uma fase líquida tende a formar estruturas com a mínima área de interface gás-líquido, minimizando a energia livre do sistema, conforme a Equação 2.1. Por isso, as bolhas de gás tendem a adotar uma forma esférica, a qual apresenta a mínima área para o volume de gás nela contido. Entretanto, quando a fração volumétrica de fase gasosa atinge certo limite, por volta de 75 %, as bolhas atingem a máxima densidade de empacotamento para esferas, e a incorporação de maior quantidade de gás na fase líquida só é possível mediante a distorção do formato das bolhas. Assim, espumas com elevada fração volumétrica de fase gasosa apresentam bolhas poliédricas, nas quais a interface entre células vizinhas é constituída por filmes planos, ou lamelas [33,34].

Com isso ocorre o aumento no diâmetro das bolhas, devido à drenagem (escoamento do líquido em direção às bordas de Plateau – interface entre as bolhas de gás). Essa drenagem diminui a espessura e a resistência mecânica desses filmes provocando a ruptura da bolha [33,35]. Como essas bordas apresentam raio de curvatura negativo, uma pressão é originada e tende a sugar o líquido da parede das células para o interior das bolhas. A Figura 2.15 apresenta um esquema da drenagem de líquidos para o interior da bolha e seu colapso.

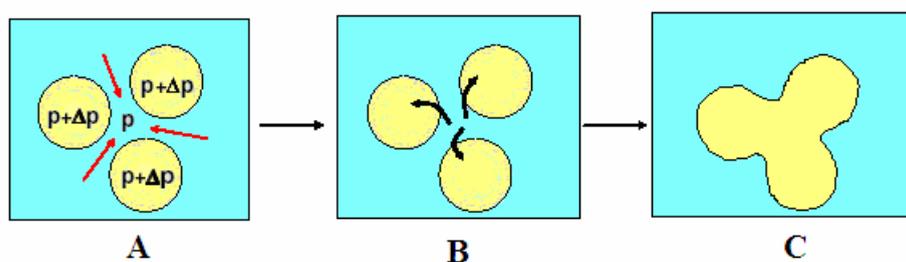


FIGURA 2.15 - Representação do colapso das bolhas: (A) as setas vermelhas indicam o fluxo do líquido nas bordas de Plateau (mostrando as diferenças de pressão entre o líquido para o interior da espuma), (B) mostra-se o fluxo do líquido para o interior das bolhas e, (C) mostra-se o colapso das bolhas devido à diferença de pressão.

Fonte: [33,35].

Pode-se observar na figura 2.15 (A) as setas vermelhas, indicam o fluxo de líquidos em direção das bordas de Plateau, fazendo com que a interface líquido/gás seja diminuída e, com a aproximação das bolhas vizinhas, ocorre a junção das películas, levando ao colapso. Esse colapso de bolhas é um fenômeno indesejado para obtenção de cerâmicas com diâmetro de poros reduzido [33].

### **2.5.6 Estabilizantes de espuma**

Na busca pela obtenção de maior estabilidade das espumas utilizam-se os agentes estabilizantes. Esses agentes são responsáveis pela inibição das causas que podem levar ao rompimento da película na interface [27] água-gás. Para estabilização, deve-se ter a presença de uma molécula hidrofóbica na fase aquosa da espuma, que se estenda pela superfície gás-líquido [35]. Desta forma, surgem forças que produzem um efeito repulsivo que se opõem à drenagem do líquido. Os agentes estabilizantes devem apresentar hidrofobicidade, pois ao serem adicionados na espuma não podem entrar em contato com a fase aquosa. Por isso, óleos minerais podem ser usados com essa finalidade. Dentre esses óleos, pode-se citar a parafina e a glicerina [27].

### **2.5.7 Agente consolidador de espuma**

Após a mistura da espuma aquosa estável na suspensão cerâmica, ocorre a adição do agente consolidador. Este aditivo gera uma rede tridimensional, responsável pela imobilização das partículas, conforme a Figura 2.16.

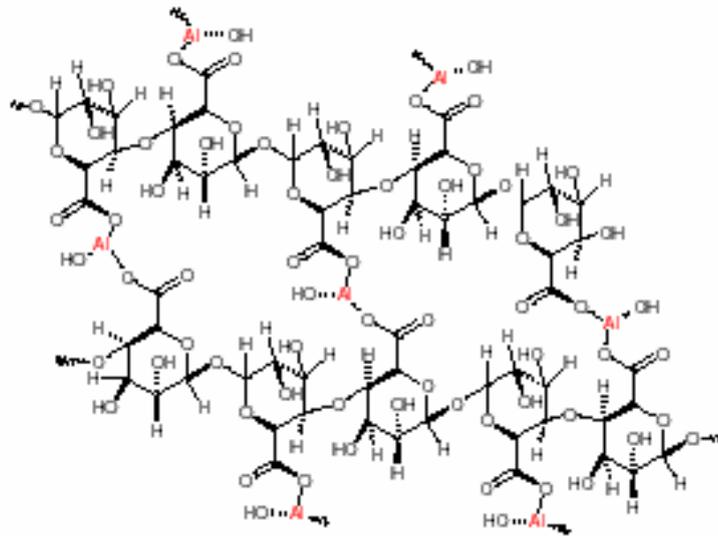


FIGURA 2.16 - Representação da rede tridimensional formada na consolidação da cerâmica porosa.

Fonte: [27,38].

Os íons  $Al^{3+}$  gerados são ancorados nas moléculas de alginato de sódio, em substituição aos íons monovalentes de sódio ( $Na^+$ ) aumentando, conseqüentemente a força iônica e variando o pH do meio. A reação entre o alginato de sódio e o HADA é rápida e, desta forma, a consolidação do sistema pode ocorrer antes da coalescência das bolhas incorporadas no material [38].

## CAPÍTULO 3

### Materiais e procedimento experimental

Neste projeto de tese foi proposto o estudo das microestruturas dos compósitos cerâmicos nanoestruturados/sub-microestruturados de alumina - zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), com poros (entre 2 e 8  $\mu\text{m}$ ) e quantidade (50 a 60 % em volume) controladas. O uso deste compósito cerâmico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Y-TZP) tem o objetivo de criar uma matriz de alumina com estrutura do tipo parede de partículas com tamanhos bem menores do que os poros, para garantir o efeito de reforçamento devido à presença de grãos de zircônia tetragonal dispersam nesta matriz (Figura 3.1).

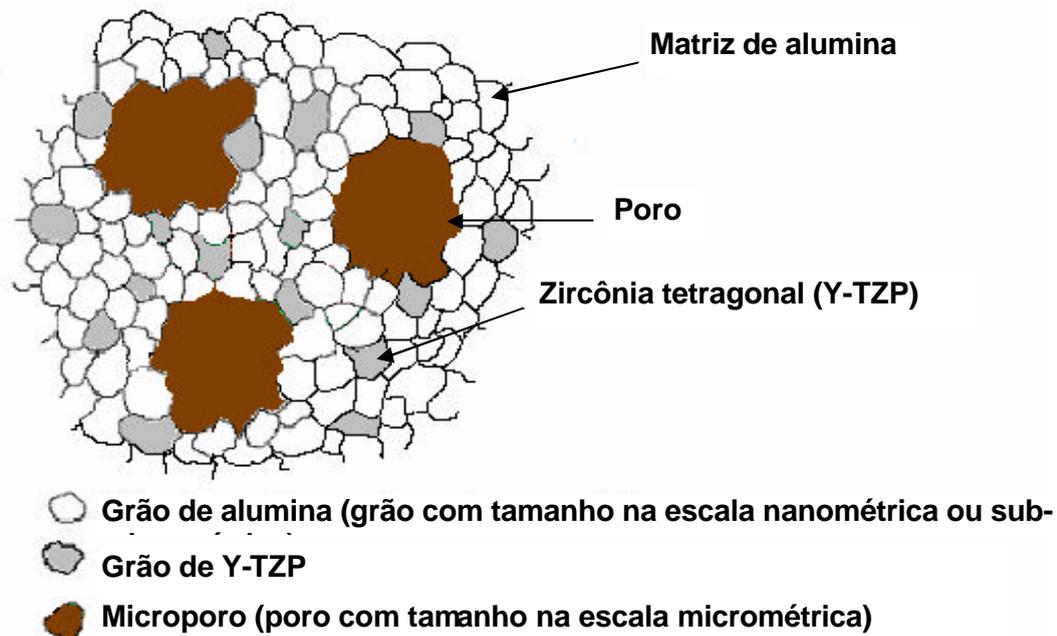


FIGURA 3.1 - Representação da microestrutura proposta neste trabalho, composta por um compósito de alumina - zircônia nanoestruturado/sub-microestruturado e por microporos.

Os métodos utilizados para a obtenção das cerâmicas porosas foram: o método da queima de material orgânico [4] e o método da incorporação de espuma [27]. O objetivo é a utilização destes métodos de conformação de compósitos cerâmicos nano/sub-microestruturados de alumina - zircônia com microporos interconectados, visando o seu uso em evaporadores capilares de sistema de controle térmico de satélites. O material deve ter: i) tamanho e quantidade de poros controlados; ii) resistência mecânica suficiente para manter a sua integridade estrutural na inserção na camisa metálica do evaporador capilar e durante o lançamento do satélite e ii) condutividade térmica.

### 3.1 Materiais

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

Para a produção da matriz do compósito cerâmico foi utilizado o pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  OP 1000, produzido pela Alcan - Alumínio do Brasil Ltda. A composição química deste pó é mostrada na Tabela 3.1, de acordo com o laudo do fornecedor. Esta alumina possui um grau de pureza química alto.

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

<b>Componentes</b>	<b>Quantidade (%)</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	> 99,5
$\text{Na}_2\text{O}$	0,05
$\text{SiO}_2$	0,06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03

### 3.1.2 Zircônia tetragonal policristalina dopada com ítria (3Y-TZP)

O pó nanoparticulado de zircônia dopada com 3 % (em mol) de ítria (3Y-TZP) foi produzido pela Shandong Zhongshun Sci & Tech. Dev. Co. Ltd, China, e apresenta o tamanho médio de partículas entre 20 e 30 nm, segundo dados do fabricante. A composição química do pó, também fornecida pelo fabricante, é mostrada na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Composição química do pó de ZrO<sub>2</sub> tetragonal dopada com ítria (3Y-TZP).

<b>Componentes</b>	<b>Quantidades (%)</b>
Zr(Hf)O <sub>2</sub>	94,8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2
SiO <sub>2</sub>	0,005
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
TiO <sub>2</sub>	0,002
Cl <sup>1</sup>	0,005

### 3.1.3 Agente formador de poros sólido

Para a obtenção das cerâmicas porosas pela técnica de queima de material orgânico, o agente formador de poros utilizado foi o carboximetilcelulose (CMC), na forma sólida, devido ao formato predominantemente cilíndrico e alongado de suas partículas. O uso deste material na forma alongada teve como objetivo a obtenção de poros com formas aproximadamente cilíndrica e interconectados. Este material foi fornecido pela empresa AMTEX- Latinoquímica S.A.

### 3.1.4 Espuma e aditivos

Para a obtenção das cerâmicas porosas pelo método de incorporação de espuma, foi realizado um estudo preliminar para a obtenção de uma espuma estável.

Os surfactantes (ou agentes dispersantes) testados foram:

- Lauril Éter Sulfato de Sódio – LESS (Cognis, Brasil)
- Lauril Éter Sulfato de Amônio – LESA (Cognis, Brasil)

A parafina e a glicerina foram utilizadas como agentes estabilizantes da espuma, produzidos pela Cognis, Brasil.

Foram também utilizados outros aditivos na suspensão cerâmica com objetivo de solidificar a amostra cerâmica, como mostrada na Tabela 3.3:

TABELA 3.3 – Características dos aditivos utilizados na suspensão dos pós cerâmicos da mistura de  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$ .

<b>Aditivo</b>	<b>Propriedades e características</b>	<b>Função na dispersão</b>	<b>Fabricante</b>
Citrato de amônio bibásico	Aumenta o poder anti-oxidante das substâncias. Em solução, estabiliza a acidez de gelatinas e sabões. Nas bebidas retém o anidrido carbônico	Dispersante	Sigma-Aldrich
Alginato de Sódio	Pó quase inodoro e insípido de cor branco-amarelada, bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa. Têm propriedades úteis para formação de géis.	Formador de rede gelificadora	Fluka Chemie
Diacetato de alumínio Hidratado	Pó branco, estável com agentes oxidantes fortes.	Agente coagulante que atua gradualmente em função do tempo	Sigma-Aldrich

## **3.2 Procedimentos experimentais**

### **3.2.1 Caracterização dos pós de alumina e zircônia**

#### **3.2.1.1 Fases cristalinas dos pós**

Para a identificação das fases cristalinas presente nos pós, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (DRX), baseada na Lei de Bragg. Utilizando o programa de computador Pscwin (ICDD, Estados Unidos da América) em conjunto com os dados tabelados nas fichas JCPDS, foram realizadas as análises dos difratogramas obtidos.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW1380/80, alocado no LAS/INPE, em São José dos Campos, SP.

#### **3.2.1.2 Morfologia dos pós**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia e o grau de aglomeração e/ou agregação das partículas nos pós de alumina e de zircônia.

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

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), do LAS/INPE da marca JEOL e modelo JSM-5310.

#### **3.2.1.3 Área superficial específica dos pós**

Esta técnica foi utilizada a técnica de volumetria de  $N_2$  para a medição da área superficial específica do pó nanoparticulado de  $ZrO_2$  e do pó sub microparticulado de  $Al_2O_3$ .

A determinação da área superficial específica dos pós foi realizada pelo uso do método de B.E.T., que utiliza a adsorção superficial de moléculas do nitrogênio na temperatura de condensação deste gás. Para a preparação das amostras realizou-se um pré-tratamento térmico dos pós na temperatura de 200 °C por 2 horas em vácuo, para a

remoção de moléculas de água ou de outras substâncias absorvidas e/ou adsorvidas nas superfícies das partículas dos pós.

Os ensaios foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista, SP, no equipamento da marca Quantachrome Nova, modelo 1000.

### 3.2.2 Misturas dos pós e suas caracterizações

Foi realizado um estudo para determinar a composição do compósito cerâmico de alumina - zircônia denso que resultasse no maior valor de resistência mecânica, para orientar a produção das cerâmicas porosas. Este estudo foi necessário para se definir os parâmetros de processamento das cerâmicas porosas a partir dos pós de alumina e de zircônia, que possuem características físicas específicas.

A Figura 3.2 mostra o fluxograma representando a etapa da produção dos compósitos da alumina com a variação da zircônia.

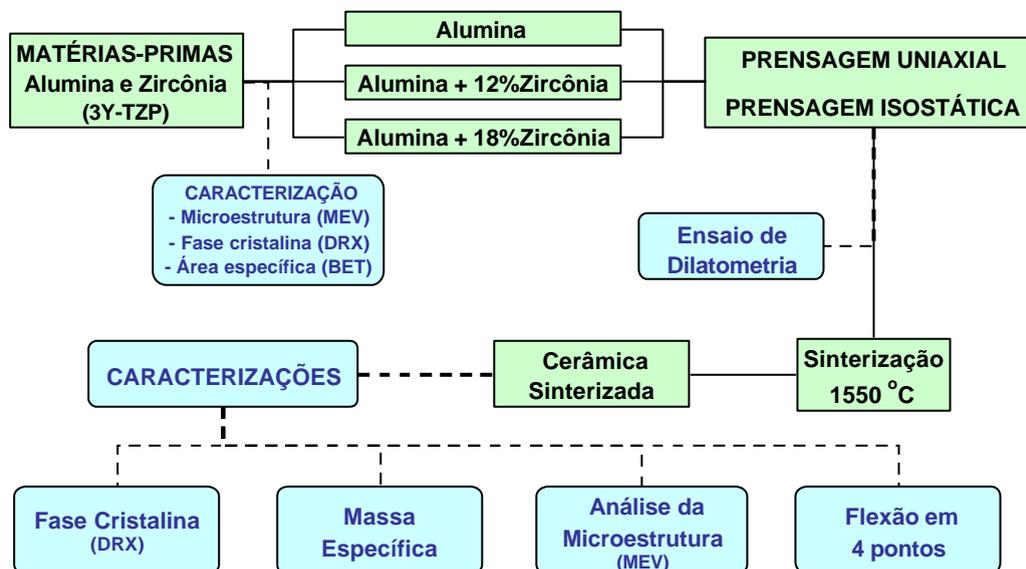


FIGURA 3.2 - Fluxograma do processamento e de caracterização de compósitos cerâmicos de alumina e de alumina - zircônia, para os estudos preliminares.

### **3.2.2.1 Preparação dos pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de ZrO<sub>2</sub>**

Foram produzidas amostras de alumina pura e de alumina com 12 e 18 % em massa de ZrO<sub>2</sub> estabilizada com 3 % em mol de ítria (3Y - TZP). Estes pós foram misturados em um moinho de bolas, com álcool isopropílico contendo 50 % (em peso) de pó, durante 5 horas. Depois o pó foi seco em uma estufa na temperatura de 80 °C por 12 horas.

### **3.2.2.2 Dilatação térmica linear**

Os dados obtidos nos ensaios de dilatação térmica linear foram utilizados para se determinar a melhor temperatura de sinterização das composições Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Para cada composição foi produzida uma amostra conformada por prensagem uniaxial, com uma pressão de 60 MPa, em um molde com diâmetro de 9 mm e comprimento variando de 11 a 15 mm. Em seguida, as amostras foram submetidas à prensagem isostática com uma pressão de 400 MPa.

Em um dilatômetro, as amostras foram ensaiadas em uma faixa de temperatura de 20 a 1500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na atmosfera ambiente.

Os ensaios para a obtenção do comportamento da dilatação térmica linear das amostras dos compósitos cerâmicos em estudo foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), em São Carlos, utilizando um dilatômetro da marca Netzsch, modelo DIL 402E.

### **3.2.2.3 Compactação e sinterização das cerâmicas**

A análise das curvas de dilatação térmica linear mostrou que a temperatura adequada para a sinterização das cerâmicas de alumina - zircônia foi de 1550 °C.

A etapa de conformação dos corpos de prova por prensagem foi realizada na Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA), utilizando: i) uma prensa hidráulica da marca Marconi, modelo MA 0981-C, para a prensagem uniaxial e ii) uma prensa isostática tipo KIP 100E da Paul Weber. Os valores de pressão utilizados para a conformação dos

corpos de prova foram 60 MPa, na prensagem uniaxial e 300 MPa, na prensagem isostática. Foram confeccionados 60 corpos de prova (20 para cada composição) com dimensões de 4 x 4 x 30 mm.

Para a sinterização os corpos de prova foram colocados num cadinho e envoltos por pó de alumina e sinterizados em 1550 °C por 2 horas em um forno da marca EDG, modelo 10PS F-1700 °C – V, no AMR/IAE/CTA.

### 3.2.3 Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados

#### 3.2.3.1 Massa específica

A determinação da massa específica dos compósitos cerâmicos foi efetuada utilizando uma metodologia baseada no princípio de Arquimedes, [norma ASTM C 20-87], sendo a massa específica dada pela relação:

$$r = \left[ \frac{(r_{H_2O} x P_s) - (r_{ar} x P_i)}{P_s - P_i} \right] \quad (3.1)$$

onde:

$\rho$  = massa específica (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_{H_2O}$  = massa específica da água (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_{ar}$  = massa específica do ar (g/cm<sup>3</sup>);

$P_s$  = Peso seco das amostras sinterizadas (g); e

$P_i$  = Peso imerso em água das amostras sinterizadas (g).

A massa específica teórica foi calculada utilizando a Equação 3.1 e a regra da mistura:

$$\frac{1}{r} = \frac{\%m_1}{r_1} + \frac{\%m_2}{r_2} \quad (3.2)$$

onde: %  $m_1$  e  $\rho_1$  são a porcentagem em massa e a massa específica do componente 1, respectivamente e %  $m_2$  e  $\rho_2$  é a porcentagem em massa e a massa específica do componente 2, respectivamente.

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

### **3.2.3.2 Microestrutura**

Para a observação da microestrutura das cerâmicas após a sinterização foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As superfícies de fratura as cerâmicas foram recoberta com uma camada de (cerca de 5 nm) ouro para torná-las condutoras de elétrons.

As imagens das superfícies das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5310, alocado no LAS/INPE.

### **3.2.3.3 Resistência mecânica à ruptura**

Para a obtenção dos valores de tensão de fratura dos compósitos cerâmicos, foi utilizado o ensaio de resistência à flexão em quatro pontos. Dentre os métodos existentes nessa categoria de ensaios [9], o de flexão em quatro pontos é o que resulta em valores mais confiáveis, devido a uma maior região de incidência do momento fletor. Na configuração do ensaio de flexão em quatro pontos (Figura 3.3), o corpo de prova é apoiado em dois pontos inferiores e a carga é aplicada em dois pontos superiores, permitindo que um volume maior do corpo seja submetido ao carregamento e criando uma região na qual a tensão e o momento fletor são máximos.

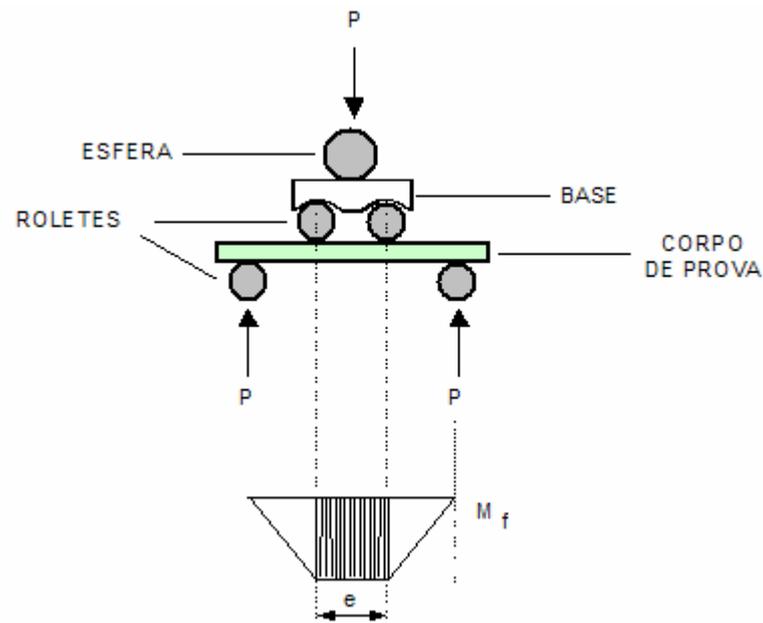


FIGURA 3.3 – Esquema da configuração do ensaio de flexão em 4 pontos.

As superfícies superior e inferior dos corpos de prova devem ser planas e paralelas para o ensaio.

A tensão de ruptura é calculada pela seguinte relação:

$$s = \frac{3F(L_1 - L_2)}{2e^2 L} \quad (3.3)$$

onde,

s = tensão de ruptura;

F = carga aplicada;

e = espessura do corpo de prova (mm);

$L_1$  = vão maior (27 mm);

$L_2$  = vão menor (9 mm);

L = largura do corpo de prova (mm)

Neste ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios, da marca Instron, modelo 4301, com capacidade de 500 kgf (AMR/IAE/CTA). A velocidade de aplicação da carga foi de 0,5 mm/min. Para este trabalho foram feitos 20 corpos de prova de cada composição estudada.

### 3.2.3.4 Estatística de Weibull

Os materiais cerâmicos são susceptíveis à falhas em uma faixa relativamente ampla de tensões, em razão da sua fragilidade inerente. Este comportamento mecânico é uma consequência da probabilidade de se encontrar, no volume de material ensaiado, um defeito com tamanho crítico. Como os defeitos são distribuídos aleatoriamente nestes materiais, fica evidente o aspecto estatístico desta falha, pelo espalhamento dos valores de resistência mecânica (superior aos erros experimentais) obtidos para os corpos de prova de um mesmo lote de material cerâmico [41].

A distribuição probabilística dos defeitos e a dificuldade de sua detecção e quantificação por métodos não destrutivos, conduzem à necessidade da utilização de tratamentos estatísticos dos valores de resistência mecânica de maneira a melhorar confiabilidade nos resultados [41].

Entre diversos tratamentos estatísticos aplicáveis às cerâmicas, a estatística de Weibull tem se mostrado bastante adequada [41,46]. Weibull obteve a seguinte expressão para a probabilidade de fratura acumulativa:

$$P = 1 - e^{\left[ \left( \frac{-v}{v_0} \right) \left\{ \frac{(s - s_u)}{s_0} \right\} \right]^m} \quad (3.4)$$

Onde: (P) probabilidade da fratura; v = volume ensaiado do material; v<sub>0</sub> = volume padrão; m = módulo de Weibull; s = tensão de ruptura do material; s<sub>0</sub> = parâmetro de ajuste; s<sub>u</sub> = tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero

Para uma amostragem, considerando o volume dos corpos de prova constante, tem-se:

$$P = 1 - e^{\left[ - \frac{(s - s_u)}{s_0} \right]^m} \quad (3.5)$$

As constantes m, s<sub>0</sub> e s<sub>u</sub> são conhecidas como parâmetros de Weibull. A determinação destes parâmetros é feita considerando primeiramente s<sub>u</sub> = 0 e depois

modificando a expressão de forma a transformá-la na equação de uma reta segundo um sistema de eixos  $\ln[\ln(1/(1-P))] \times \ln s$ :

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln s - m \ln s_0 \quad (3.6)$$

Utilizando a regressão linear é possível determinar os valores dos parâmetros  $m$  e  $s_0$ .

Neste trabalho, para as análises da estatística de Weibull foram testados 20 corpos de prova de cada composição. Os dados obtidos foram utilizados para os cálculos estatísticos e para a obtenção dos valores de  $m$  e  $s_{50\%}$ , que é a tensão onde 50 % das amostras fraturariam.

Os resultados obtidos neste estudo preliminar indicaram que a composição com maiores valores de resistência mecânica foi 82 % de alumina e 18 % de zircônia (3Y-TZP). Portanto, esta composição foi à escolhida para a obtenção dos compósitos cerâmicos porosos.

#### **3.2.4 Processamento e caracterização dos compósitos de cerâmica porosa pelo método de queima de material orgânico**

Os resultados obtidos neste estudo preliminar indicaram que a composição com maiores valores de resistência mecânica foi 82 % de alumina e 18 % de zircônia (3Y-TZP). Portanto, esta composição foi à escolhida para a obtenção dos compósitos cerâmicos porosos.

A caracterização morfológica do pó de CMC foi feita pela análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A mistura dos pós na proporção de 82 % de  $Al_2O_3$  e 18 % de  $ZrO_2$  foi feita a úmido, com álcool isopropílico, utilizando um moinho de bolas por 5 horas. A etapa de secagem foi realizada em estufa na temperatura de 80 °C, durante 10 horas. Três quantidades diferentes de agente formador de poros (CMC) foram adicionadas à mistura de pós de  $Al_2O_3$  e  $ZrO_2$ . Na Tabela 3.4 são mostradas as composições das misturas dos

pós para a preparação dos compósitos. A etapa da mistura do CMC com os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  foi realizada com álcool isopropílico em ultra-som, por 30 minutos para que as partículas de CMC mantivessem seu formato alongado.

A secagem do pó com a adição de CMC (carboximetilcelulose) foi realizada em uma estufa na temperatura de 50 °C, por 5 horas. A etapa de secagem foi realizada no LAS/INPE, numa estufa, da marca Fanem, modelo 320-SE.

TABELA 3.4 – Composições de CMC adicionadas à mistura de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .

<b>COMPÓSITO</b>	<b>CMC (% em peso)</b>	<b>0,82 <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> + 0,18 <math>\text{ZrO}_2</math> (% em peso)</b>
25 CMC	25	75
30 CMC	30	70
40 CMC	40	60

### 3.2.4.1 Compactação e sinterização

Para a confecção dos corpos de prova compactados foi utilizado um molde de aço com diâmetro interno de 24,5 mm.

O molde de aço recebeu uma fina camada de lubrificante (estearina) e o pó foi compactado por prensagem uniaxial com a pressão de 60 MPa. A prensagem uniaxial foi realizada no LAS/INPE, em uma prensa hidráulica da marca Tecnal.

As cerâmicas foram sinterizadas em duas temperaturas: 1400 e 1500 °C, com taxa de aquecimento de 5° C/minutos, ao ar, onde permaneceu nesse patamar de temperatura por 2 horas. Os tratamentos térmico de sinterização foram realizadas no AMR/CTA em um forno da marca EDG, modelo 10PS F-1700 °C – V.

### **3.2.5 Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados**

#### **3.2.5.1 Morfologia da microestrutura**

As superfícies de fratura dos compósitos cerâmicos porosos de alumina-zircônia foram observadas por MEV para uma análise da distribuição semi-qualitativa dos tamanhos e formas dos poros presentes. O procedimento de preparação das amostras e o equipamento utilizado para a obtenção das imagens foram os mesmos utilizados no item 3.2.1.2.

#### **3.2.5.2 Massa específica**

A determinação da massa específica dos compósitos cerâmicos produzidos pelo método de queima de material orgânico foi efetuada com uso da metodologia baseada no princípio de Arquimedes, mencionado no item 3.2.3.1.

#### **3.2.5.3 Distribuição de tamanhos de poros**

A determinação da distribuição de tamanho de poros interconectantes nas amostras sinterizadas foi realizada utilizando a técnica de porosimetria de mercúrio. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan 33, do LCP/INPE de Cachoeira Paulista/SP.

A Figura 3.4 mostra o fluxograma representando as etapas do procedimento experimental adotado para produção dos compósitos cerâmicos pelo método de queima de material orgânico.

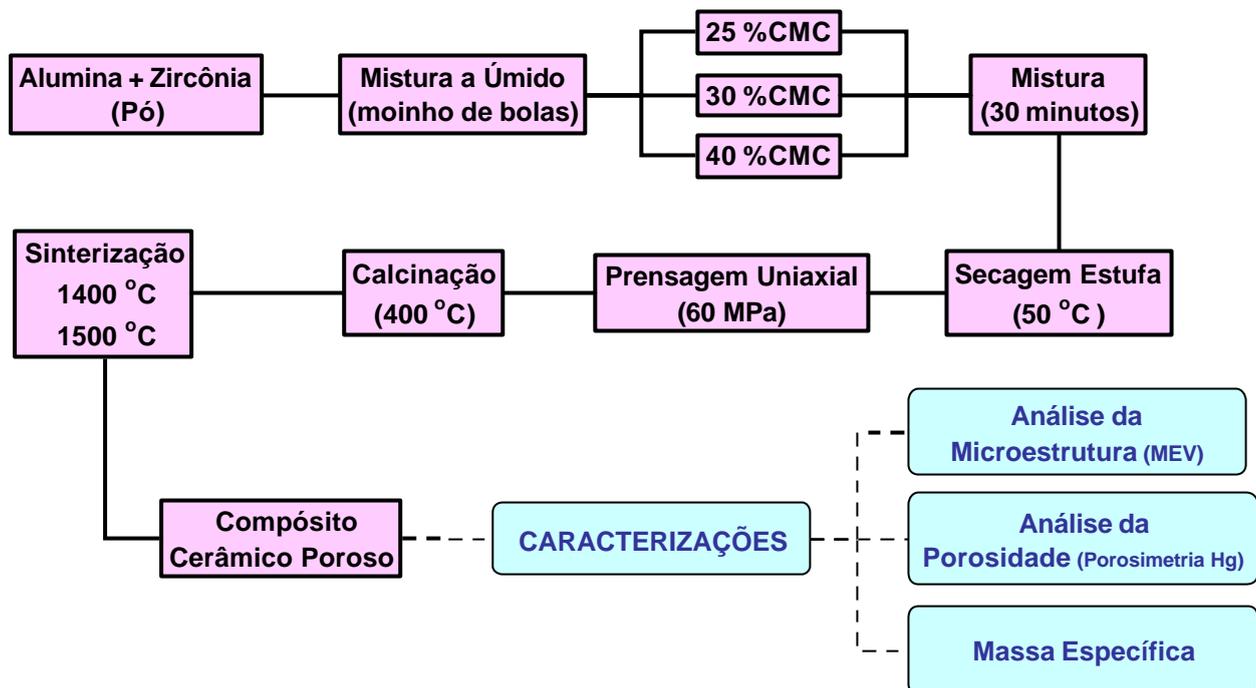


FIGURA 3.4 - Fluxograma da produção e da caracterização de compósitos cerâmicos porosos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  pelo método de queima de material orgânico.

### 3.2.6 Processamento e caracterização dos compósitos de cerâmica porosa pelo método de incorporação de espuma

No método de incorporação de espuma os poros são obtidos no corpo cerâmico a partir da adição de uma espuma estável. Esta espuma, por sua vez, é produzida através da agitação intensa de uma solução composta de água e um agente surfactante, cujo cisalhamento intenso, promovido por uma batedeira doméstica, garante que o ar incorporado seja distribuído em bolhas com diâmetros reduzidos e homogêneos.

### **3.2.7 Estudos preliminares e processamento da suspensão cerâmica**

#### **3.2.7.1 Espuma**

Para o método de incorporação de espuma, foi realizado um estudo para obtenção de uma espuma estável.

Em busca do sistema com maior estabilidade de espuma foi selecionado o melhor surfactante dentre as opções testadas. Para isso realizou-se estudo comparativo entre dois agentes ativos de superfície. Os surfactantes testados foram:

- Lauril Éter Sulfato de Sódio – LESS e
- Lauril Éter Sulfato de Amônio – LESA.

Além do surfactante, para obtenção da espuma foram também utilizados agentes estabilizantes (que têm a função de dificultar o colapso das bolhas).

Primeiramente preparou-se uma espuma sem a adição dos estabilizantes das bolhas, ou seja, a partir de uma agitação mecânica de uma solução de água e surfactante. Ao serem agitados em água, os surfactantes formam um sistema coloidal onde a cadeia carbônica (lipofílica) se volta para o centro e a “cabeça” polar (hidrofílica) fica em contato com a água [35,44,45]. No entanto, quando se obtém a espuma, a concentração do agente ativo de superfície é muito importante, uma vez que influencia diretamente a estabilidade das bolhas e o volume gerado. Assim, é necessária a determinação dos teores dos aditivos utilizados no processamento da espuma. O critério utilizado foi à capacidade de gerar espumas aliado ao maior tempo de estabilidade. Assim, observou-se seu tempo de estabilidade e volume de espuma gerado.

Após a escolha do melhor surfactante e estabilizantes variou-se as proporções dos aditivos a ser utilizados. Assim, foram avaliadas as melhores soluções de água, surfactante e estabilizantes.

Como resultado deste estudo preliminar, o surfactante selecionado para ser utilizado neste trabalho foi Lauril Éter Sulfato de Sódio – LESS e os estabilizantes de espuma: betaina; glicerina e parafina. Esses aditivos dificultam a drenagem do líquido e

aumenta a viscosidade da fase líquida da espuma. O intuito desta etapa é obter o maior volume de espuma aliado ao maior tempo de estabilidade de bolhas.

Com base nas melhores quantidades de aditivos, previamente determinados, preparou-se uma espuma a partir da agitação constante de 1,0 ml de surfactante em 10 ml de água destilada, pelo uso de uma batedeira doméstica (marca Britânia modelo Bellagio). Agitou-se a mistura por cerca de 3 minutos e, em seguida adicionou-se 10 gramas de estabilizantes (70 % glicerina e 30 % parafina líquida). A espuma foi agitada por cerca de 2 minutos, até adquirir uma consistência pastosa (Figura 3.5).

A espuma feita no laboratório foi comparada com uma espuma comercial (Gillette), para verificar qual destas apresentava a maior estabilidade. Na Tabela 3.5 é mostrada a composição da espuma feita no laboratório.

TABELA 3.5 – Espuma produzida no laboratório com materiais fornecidos pela empresa Cognis (para 10 ml de água).

<b>Aditivo</b>	<b>Teor (%)</b>
Surfactante Aniônico-LESS	0,1
Glicerina	0,7
Parafina líquida	0,3
Betaina	0,05

A espuma comercial da marca Gillette apresenta a composição qualitativa de: água, ácido esteárico, trietanolamina, isobutano, lauril éter sulfato de sódio LESS, lauret-23, hidroxietilcelulose, propano, nonoxinol-9, benzoato de sódio, alantóina, carragenina, quarténi-15, butano e extrato de aloe vera.

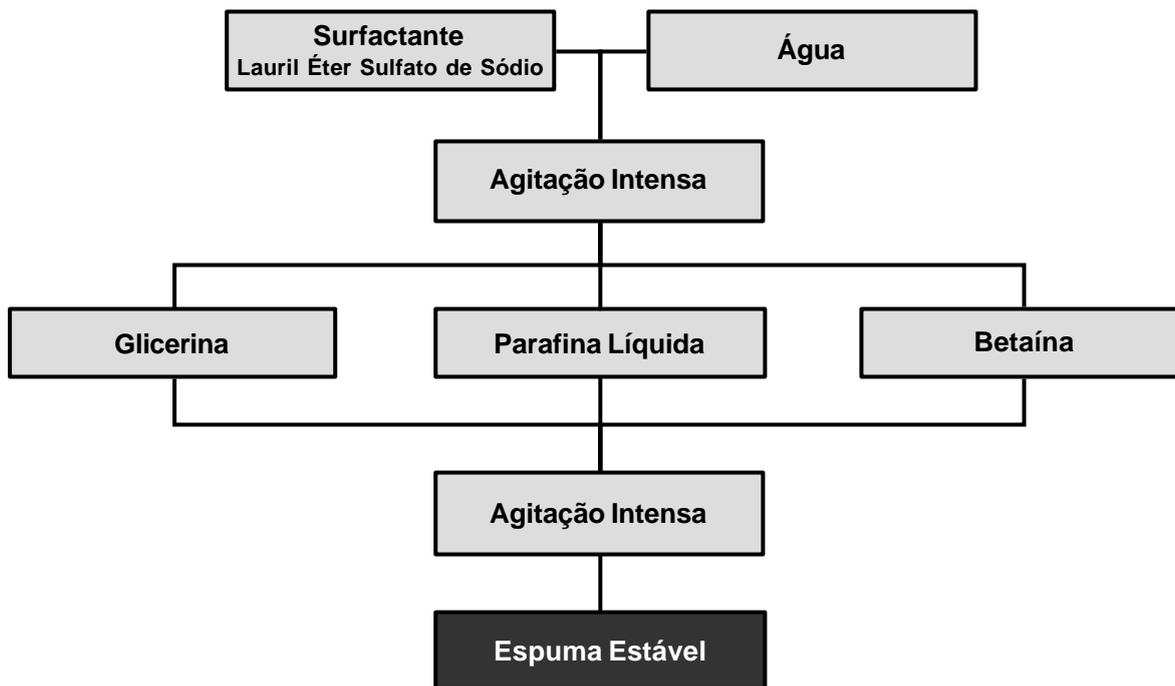


FIGURA 3.5 – Fluxograma da produção de espuma.

Foi realizada a comparação da espuma feita no laboratório com a espuma comercial (Gillette), no Estereoscópio marca Zeiss modelo Stemi SV 11, com aumento de 6 a 66x AMR/IAE/CTA.

### 3.2.7.2 Aditivos

As quantidades de aditivos (citrato de amônio bifásico, alginato de sódio e diacetato de alumínio hidratado) utilizadas na suspensão cerâmica pelo método de incorporação de espuma, foram determinadas através do comportamento reológico da suspensão de alumina-zircônia em um viscosímetro Brookfield modelo Pro IV.

Na obtenção da suspensão aquosa, para cada 100 gramas da mistura de pós de 0,82  $Al_2O_3$  + 0,18  $ZrO_2$  foram utilizados 0,15 % (em peso) de alginato de sódio utilizado para a gelificação da espuma. Como dispersante foi utilizado o citrato de amônio bibásico – DAC, na quantidade de 0,23 % (em peso).

A homogeneização destes componentes foi feita em pote de plástico por 5 minutos (agitado manualmente). Para obtenção da suspensão, foi adicionado gradualmente pequenas quantidades do pó homogeneizado em um becker de vidro contendo água deionizada (30 ml) sob agitação constante. Após a adição de todo o pó à água, a suspensão foi mantida sob agitação por cerca de 20 minutos, para a destruição dos aglomerados dos pós.

### **3.2.7.3 Conformação dos corpos de prova e sinterização**

Após a preparação da suspensão cerâmica adicionou-se a espuma estável e agitou-se a mistura por cerca de 1 min em um misturador de hélices. Em seguida, adicionou-se o diacetato de alumínio hidratado – HADA e aumentou-se a rotação do agitador para potência máxima, deixando por mais 10 segundos sob agitação intensa. O material foi vertido em um molde polimérico com 30 mm de diâmetro e 15 mm de espessura, revestido com óleo (desmoldante) e deixou-se exposto ao ar por cerca de 12 horas para a etapa de secagem. Após esse tempo, o corpo de prova foi colocado em uma estufa em 80 °C, por 12 horas.

A sinterização das cerâmicas foi realizada nas mesmas condições descritas no item 3.2.3.1, ou seja, nas temperaturas de 1400 e 1500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, por 2 horas.

### **3.2.8 Caracterização dos compósitos cerâmicos sinterizados**

As caracterizações dos compósitos cerâmicos sinterizados foram feitas utilizando as mesmas técnicas e procedimentos adotados no item 3.2.5.

### 3.2.8.1 Determinação da tensão de fratura

Para a determinação dos valores de tensão de fratura dos compósitos cerâmicos porosos em estudo, foram realizados ensaios de compressão mecânica diametral, em corpos-de-prova cilíndricos. Para a realização deste ensaio, o corpo-de-prova é colocado com o eixo horizontal entre os pratos da prensa e a tensão é aplicada com uma taxa constante. Os valores da tensão de fratura ( $\sigma$ ) foram calculados pelo uso da equação:

$$s = \frac{2P}{pDL} \quad (3.7)$$

onde:

P = carga máxima atingida no momento da ruptura (N)

L = altura do corpo de prova (m)

D = diâmetro do corpo de prova (m)

$\sigma$  = tensão de fratura (Pa).

Neste tipo de ensaio mecânico as amostras são submetidas a forças de compressão externamente aplicadas, gerando solicitações de tração no plano diametral paralelo à direção da carga. A propagação da trinca ocorre na direção vertical (pois as tensões de tração atuam horizontalmente no corpo) atravessando toda a extensão do cilindro (Figura 3.6).

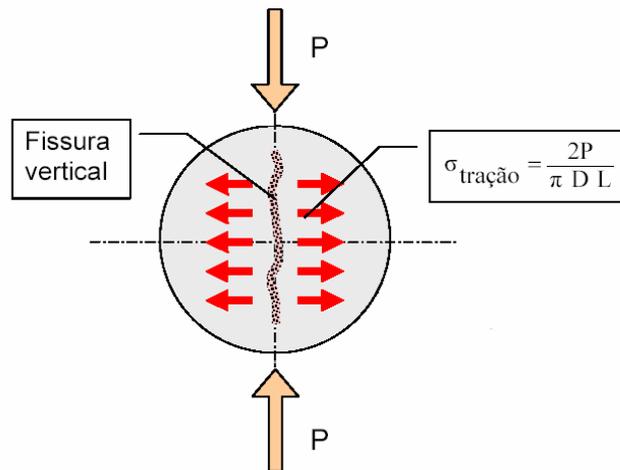


FIGURA 3.6 - Desenho esquemático da propagação da trinca no corpo cerâmico no ensaio de compressão diametral.

Fonte: adaptado de [48].

As amostras foram submetidas ao ensaio de compressão mecânica diametral no equipamento Máquina de Ensaio Universal marca Instron modelo 3382 com célula de 5000 Kg.

A Figura 3.7 mostra o fluxograma da obtenção das amostras pelo método de incorporação de espuma.

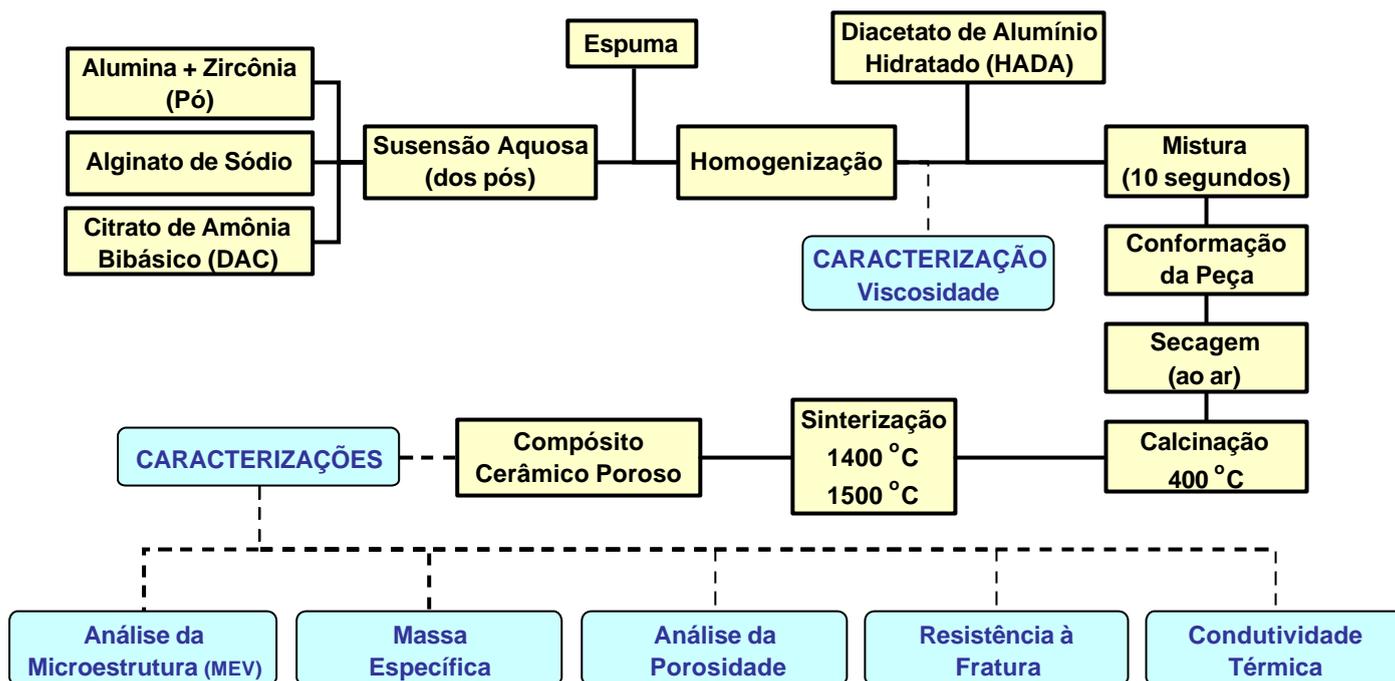


FIGURA 3.7 - Fluxograma da obtenção de compósitos cerâmicos porosos pelo método de incorporação de espuma.

### 3.2.8.2 Condutividade térmica

Quando existe um gradiente de temperatura num corpo, ocorre uma transferência de calor da região de alta temperatura para a região de baixa temperatura. Diz-se então que a energia é transferida por condução e que a taxa de transferência de calor por unidade de área é proporcional ao gradiente normal de temperatura [42].

$$\frac{Q}{A} = k \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.8)$$

Onde: Q é a taxa de transferência de calor e  $\Delta T/\Delta x$  é o gradiente de temperatura na direção do fluxo de calor. A constante k é chamada condutividade térmica do material, o calor deve fluir no sentido da temperatura decrescente.

O método para mensurar a condutividade térmica de um corpo sólido utiliza o princípio da condução uni-dimensional, o qual é utilizado num condutímetro. O

condutivímetro é composto por um sistema capaz de aplicar um fluxo de calor unidimensional à peça que está sendo testada (compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ). Nesse caso, a parte superior possui um aquecedor elétrico de kapton, com resistência elétrica de 25 Ohms (incerteza de medida da taxa de calor é de mais ou menos 1 %), acoplado a um boco padrão de cobre de 50 mm de diâmetro e 65 mm de comprimento. Este é então acoplado termicamente a um tarugo de cobre padrão de 50 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento, tendo este sua condutividade térmica conhecida de  $385 \text{ W/m}\cdot^\circ\text{C}$  (a função deste é de padronizar o teste). A amostra porosa a ser testada (30 mm de diâmetro e 14 mm de comprimento) é colocada em acoplamento térmico entre este tarugo de cobre e um outro posicionado logo abaixo, visando promover o fluxo de calor. Na base deste outro tarugo, uma placa fria com circulação de água a 5 e 15 °C está presente. Essa circulação se dá através de um banho termostático, de marca Nova Ética, modelo ultratermostato e com uma taxa de circulação da água é de 9 litros por minuto.

Foram acoplados 8 termopares Omega do tipo T (incerteza de medida de  $\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), para a medição da temperatura, sendo 3 termopares presentes no tarugo de cobre que aquece o sistema, 2 termopares na amostra cerâmica e 3 termopares na parte de resfriamento. A distância entre os termopares era de aproximadamente 15 mm cada.

Para a alimentação da resistência aquecedora utilizou-se uma fonte de tensão com corrente contínua. A tensão é regulada de modo a se obter uma potência desejada, que será dissipada na resistência aquecedora.

Para a leitura das temperaturas durante o experimento, utilizou-se um sistema de aquisição de sinais da marca Agilent 32940A. O sistema de aquisição foi conectado a um microcomputador que, num intervalo de tempo pré-determinado, armazena os dados lidos pelo equipamento. Posteriormente estes dados foram transferidos para uma planilha eletrônica (Microsoft Excel).

A Figura 3.8 apresenta um esquema do teste de condutividade térmica com as amostras do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  sinterizados a 1400 e 1500 °C com banho de 10 e 15 °C e taxa de aquecimento de 8W.



FIGURA 3.8 - Desenho esquemático do posicionamento da amostra cerâmica porosa no condutímetro.

A Figura 3.9 apresenta a foto do condutímetro com a amostra do composto  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ .



FIGURA 3.9 - Condutímetro instalado na DMC/ETE, teste de condutividade térmica.

### 3.2.8.3 Cálculo de incertezas

Uma grandeza física experimental deve ser determinada a partir de medição e o resultado é sempre uma aproximação para o valor verdadeiro da grandeza. Os objetivos da teoria de erros consistem em determinar o melhor valor possível para a grandeza a partir das medições e determinar quanto o melhor valor obtido pode ser diferente do valor verdadeiro. O melhor valor para a grandeza (mensurando) deve ser o mais próximo possível do valor verdadeiro e também pode ser chamado de melhor estimativa ou, simplesmente, valor experimental para a grandeza física [47].

Uma grandeza  $k$ , que é calculada como função de outras grandezas  $Q$ ,  $A$ ,  $\Delta x$ , ....., pode ser representada por

$$k = k(Q, A, \Delta x, \dots) \quad (3.9)$$

As grandezas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , .....são admitidas como grandezas experimentais, sendo  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ , .....as incertezas padrões correspondentes:

$$Q \rightarrow \sigma_Q \quad A \rightarrow \sigma_A \quad \Delta x \rightarrow \sigma_{\Delta x}$$

Se os erros variáveis,  $Q$ ,  $A$ ,  $\Delta x$ .....são completamente independentes entre si, a incerteza padrão em  $w$  é, em primeira aproximação, dada por:

$$s_k^2 = \left(\frac{\partial k}{\partial Q}\right)^2 s_Q^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial A}\right)^2 s_A^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial \Delta x}\right)^2 s_{\Delta x}^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial \Delta T}\right)^2 s_{\Delta T}^2 \quad (3.10)$$



## CAPÍTULO 4

### Resultados e discussões

#### 4.1 Considerações sobre a seleção dos materiais e dos processos para obtenção dos compósitos cerâmicos porosos

Na seleção dos materiais para a obtenção da cerâmica porosa foram considerados os quesitos: i) ser quimicamente inerte aos fluídos de trabalho mais adequados ao ambiente espacial; ii) possuir uma estrutura de poros interconectados com diâmetros entre 2 e 8  $\mu\text{m}$ ; iii) manter sua integridade estrutural durante a montagem e o lançamento do satélite, iv) possuir densidade e condutividade térmica baixa e área superficial alta e v) permitir a confecção de peças com ranhuras superficiais controladas. Como, para aplicações espaciais as características e aplicações das peças precisam ser reproduzíveis, optou-se pelo uso de materiais disponíveis no mercado com tradição de qualidade e confiabilidade. Este quesito foi possível de ser aplicado à escolha da alumina, que é o componente em maior quantidade na cerâmica a ser produzida. Para a obtenção da microestrutura mostrada na Figura 3.1, optou-se por uma alumina comercial, disponível no mercado brasileiro, com o menor tamanho médio de partículas e maior quantidade de partículas com tamanhos dentro da escala sub-micrométrica. A zircônia nanoparticulada utilizada não possui informações na literatura sobre a reprodutibilidade de suas características físicas e químicas.

A escolha do tamanho de partículas dos pós de alumina e de zircônia tiveram como objetivo obter uma estrutura de paredes ao redor dos poros que fosse formada com uma quantidade grande de grãos, para conferir a resistência mecânica ao arcabouço de cerâmica. A obtenção de poros com tamanho, forma, conectividade e quantidade reproduzíveis a partir do empacotamento de partículas de pós é muito difícil. Estas características dos poros dependem da distribuição de tamanhos e de formas das partículas do pós, estado de aglomeração/agregação destas partículas e de sua capacidade de compatibilidade. A reprodutibilidade das características do pó é de fundamental importância principalmente na alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que é a formadora da

matriz do compósito cerâmico. Desta forma, não seria admissível alterações nas características físicas dos pós, o que é praticamente impossível em se tratando de materiais comerciais.

Portanto, a opção adotada neste trabalho foi a de utilizar agentes formadores de poros, onde teoricamente fosse possível controlar a sua forma, a sua distribuição de tamanho e a sua quantidade.

A seleção do processo de obtenção da estrutura do compósito cerâmico alumina - zircônia poroso, mostrada na Figura 3.1, foi realizada após extensa pesquisa de agentes formadores de poros no mercado nacional e internacional. Após o estudo da literatura disponível, concluiu que os métodos mais promissores para obtenção de poros com quantidade, forma e tamanhos controlados seriam: i) queima de agentes sólidos formadores de poros orgânicos incorporados à mistura de pós (alumina - zircônia) conformadas por prensagem e ii) incorporação de poros em suspensões da mistura de pós de alumina - zircônia por incorporação de espuma. Foram também realizadas investigações utilizando espumas pré-conformadas (esponjas domésticas e de colchões) com várias densidades, porém os diâmetros dos poros interconectados obtidos foram muito maiores do que a faixa de tamanhos especificada no projeto.

Para a utilização do método de queima de agentes sólidos formadores de poros orgânicos, a maior dificuldade encontrada foi à indisponibilidade de pós orgânicos sintéticos com partículas na forma de fibras, cujos diâmetros e comprimentos permitissem obter poros interconectados nas cerâmicas sinterizadas, dentro da faixa de dimensões especificadas no projeto. O material escolhido foi o CMC, apesar do pó não ser constituído somente de partículas com forma de fibras, porém os seus diâmetros estão bem próximos dos valores estimados para a obtenção de poros dentro da faixa de tamanhos desejada. Um outro fator considerado foi à disponibilidade deste material no mercado.

A obtenção dos compósitos cerâmicos porosos pelo uso do método de incorporação de espumas necessitou de uma investigação preliminar mais ampla, tanto na literatura quanto em relação às matérias-primas e aos procedimentos laboratoriais.

## 4.2 Características do pó de alumina

As características físicas do pó de alumina (OP1000 da Alcan) são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2 e na Tabela 4.1. Na Figura 4.1 são mostrados curvas de distribuição de tamanhos de partículas na alumina. Pode ser observado que o volume maior corresponde às partículas na faixa sub-micrométrica de tamanhos, sendo que o diâmetro médio das partículas deste pó de alumina é de 0,36  $\mu\text{m}$  (Tabela 4.1).

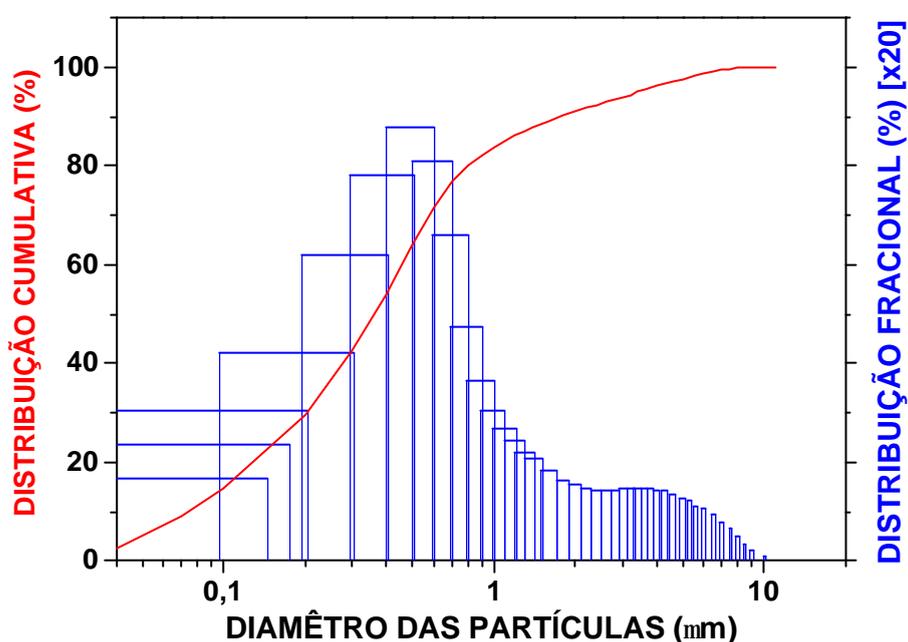


FIGURA 4.1 - Histograma da distribuição de tamanhos de partículas e respectiva curva de distribuição cumulativa do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (OP 1000 - Alcan).

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

Pó	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,07	0,36	1,77

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

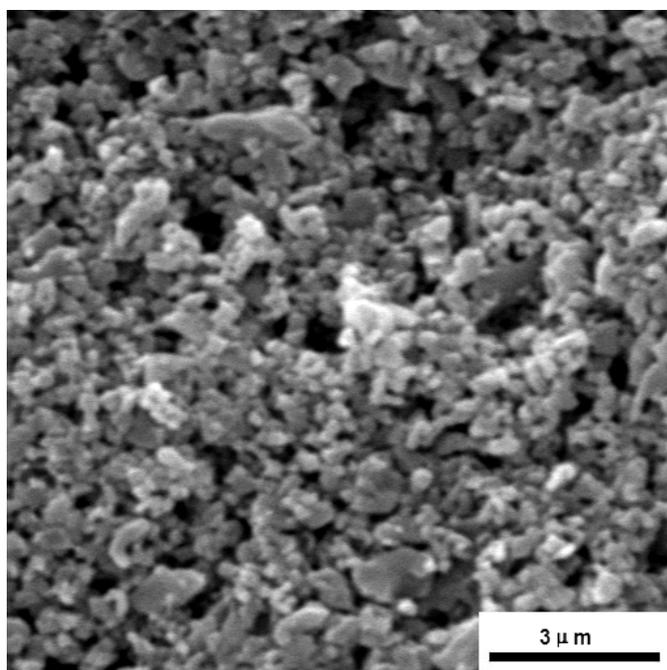


FIGURA 4.2 - Imagem obtida por MEV do pó sub-microparticulado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

No entanto, o valor pequeno de área superficial para o pó de alumina, mostrado na Tabela 4.2, obtida pelo método de adsorção superficial de  $\text{N}_2$ , indica que as partículas do pó possuem porosidade baixa, ou seja, é composto predominantemente por agregados de nanopartículas.

A massa específica real do pó indica que esta alumina possui um valor de massa específica próximo do seu valor teórico ( $3,98 \text{ g/cm}^3$ ).

TABELA 4.2- Valor de área superficial e de massa específica real do pó de alumina sub-microestruturado.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	3,96

O difratograma de raios X do pó microparticulado de alumina mostra a presença da fase cristalina alfa (α) deste material (Figura 4.3). Os picos de difração de raios X característicos da fase alfa foram indexados com o auxílio da microficha JCPDS 01-1296

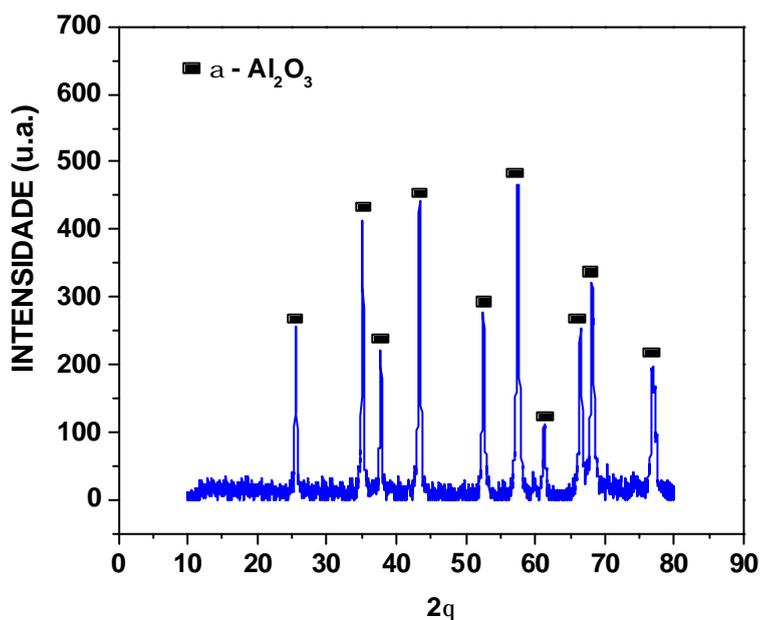


FIGURA 4.3 - Difratograma de raios X do pó sub-microparticulado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.3 Características do pó de zircônia

A curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó de zircônia mostra partículas com tamanhos na faixa de 0,06 μm (60 nm) a 14,8 μm (Figura 4.4) sendo que o diâmetro médio das partículas é de 1,6 μm. Trata-se de uma distribuição de tamanhos do tipo bimodal, com o maior e o menor pico localizados em 1,8 μm e em 8,5 μm,

respectivamente. Os diâmetros de partículas medidos para 10, 20 e 50 % de massa cumulativa no pó da zircônia estão apresentados na Tabela 4.3.

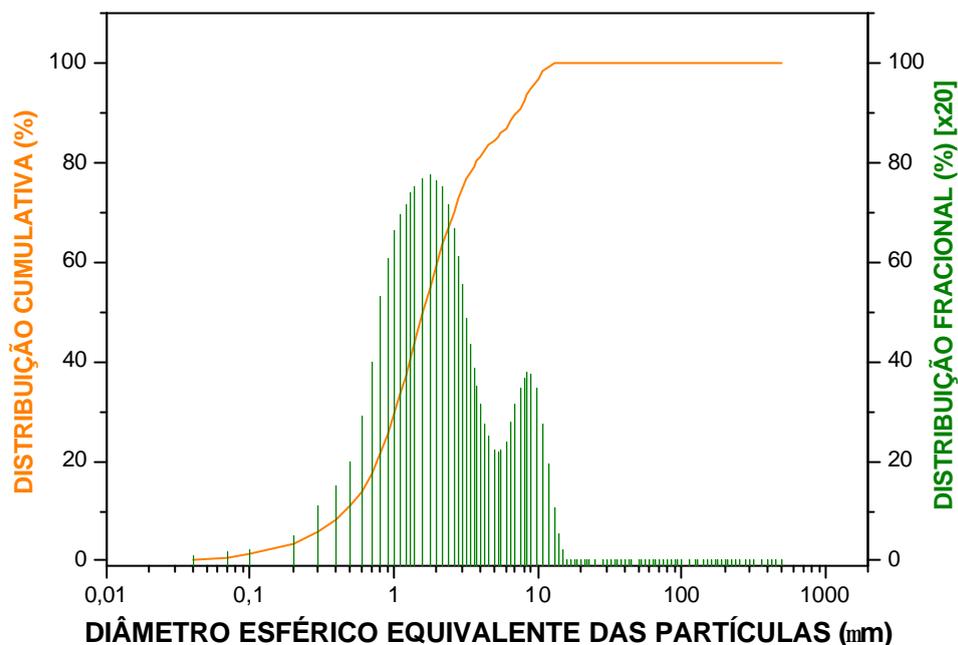


FIGURA 4.4 - Curva da distribuição de tamanho de partículas e respectiva curva de distribuição cumulativa do pó de zircônia.

TABELA 4.3 - Valores dos diâmetros característicos de partículas do pó de zircônia.

Pó	$d_{10}$ (mm)	$d_{50}$ (mm)	$d_{90}$ (mm)
ZrO <sub>2</sub>	0,5	1,6	7,2

Na Figura 4.5 a) é mostrada a imagem obtida por MEV do pó de zircônia, onde podem ser observados aglomerados grandes, com tamanhos de até 30  $\mu\text{m}$ . Estes aglomerados, por sua vez, são formados por aglomerados e/ou agregados de partículas muito menores (Figura 4.5 b). De acordo com as curvas da Figura 4.4, estes aglomerados menores possuem tamanhos entre 0,06 a 14,8  $\mu\text{m}$ . No entanto, os valores obtidos para este pó de: área superficial específica alta e diâmetro médio de poros baixo

indicam que este pó é formado por aglomerados de nanopartículas (Tabela 4.4). Não foi possível a observação e/ou a medição destas nanopartículas neste trabalho por falta equipamentos adequados. No entanto, de acordo com informações do fabricante, este pó de zircônia é composto por nanopartículas com tamanhos de 30 a 40 nm.

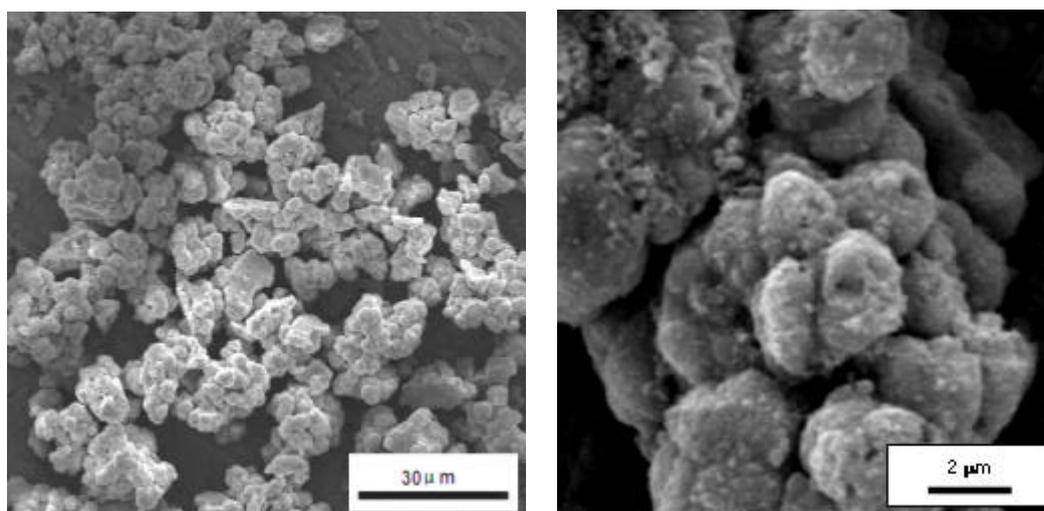


FIGURA 4.5 - Imagens obtidas por MEV do pó de zircônia: a) aglomerados grandes e b) detalhe de um aglomerado grande formado por aglomerados menores

No entanto, o valor da área específica obtida experimentalmente para este material indica que se trata de um material nanoporoso (tamanho médio de poros de 6,6 nm) (Tabela 4.4). Este resultado indica que as partículas aglomeradas mostradas na Figura 4.5 b também são formadas por aglomerados de nanopartículas. De acordo com o fornecedor deste material, estas nanopartículas possuem tamanhos médios entre 20 e 30 nm.

TABELA 4.4 - Características do pó de zircônia (análise por adsorção superficial de N<sub>2</sub>)

Característica	Valor determinado
Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	42
Diâmetro médio dos poros (nm)	6,6
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,07

Os aglomerados são formados por nanopartículas ligadas entre si por forças de atração eletrostáticas (tipo forças de Van der Waals). Portanto, espera-se que durante a etapa de processamento estes aglomerados sejam destruídos, e as nanopartículas de zircônia se misturem de forma homogênea entre as partículas de alumina.

O difratograma de raios X do pó de zircônia confirma a presença majoritária da fase cristalina tetragonal da zircônia, que está presente na temperatura ambiente (Figura 4.6). Os picos de difração de raios X característicos da fase tetragonal foram indexados com o auxílio da microficha JCPDS 17-923.

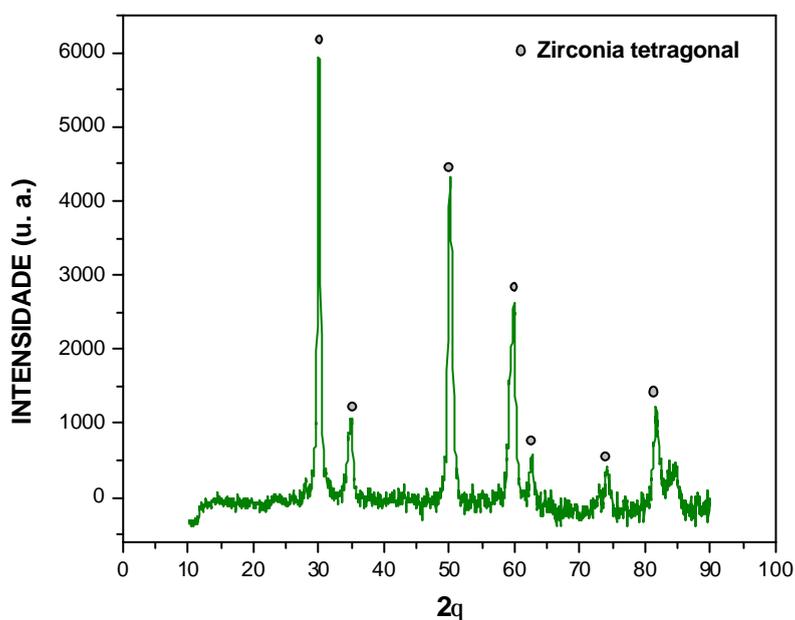


FIGURA 4.6 - Difratograma de raios X do pó de zircônia (3Y-TZP), onde os picos representam à fase cristalina tetragonal da zircônia.

#### 4.4 Características do agente formador de poros

O método de queima de material orgânico envolve a decomposição do material orgânico introduzido na composição do material cerâmico, durante a etapa de calcinação. A Figura 4.7 mostra a imagem obtida por MEV do carboximetilcelulose (CMC), utilizado como agente sólido formador de poros nas cerâmicas em estudo.

Pode-se observar que o pó de CMC apresenta aglomerados de formas irregulares e partículas com forma alongada. Este material orgânico foi escolhido por ter formas alongadas para possibilitar a formação de poros abertos, para a obtenção da cerâmica com estrutura porosa.

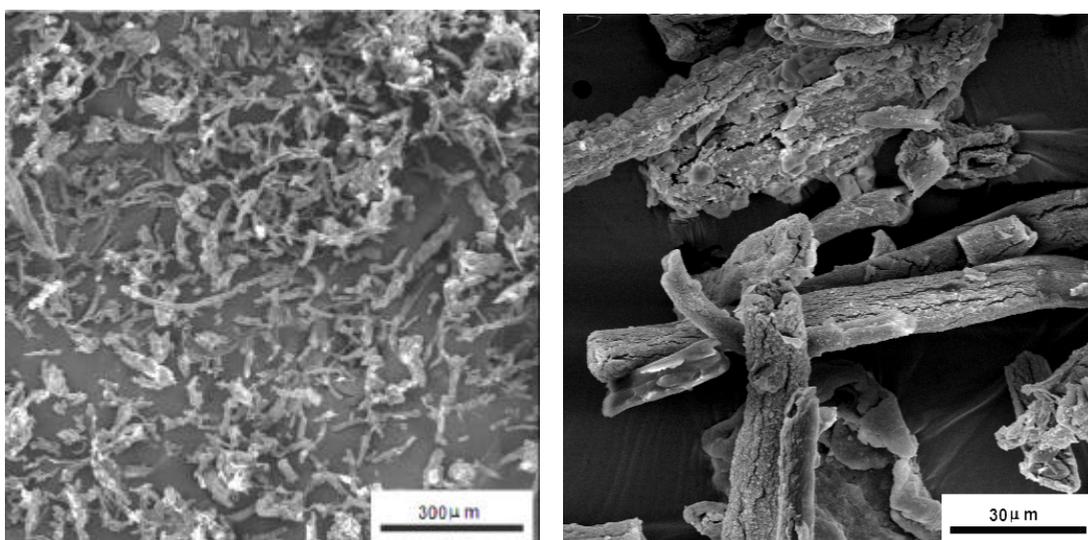


FIGURA 4.7 - Imagens obtidas por MEV do pó de CMC (carboximetilcelulose) usado para a formação de poros nas cerâmicas.

#### **4.5 Estudo do comportamento da dilatação térmica linear dos compósitos cerâmicos de alumina - zircônia**

O ensaio de dilatometria foi realizado na amostra composta por alumina - zircônia. O corpo de prova foi compactado na forma cilíndrica (com 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento) para este ensaio.

Na Figura 4.8 são mostradas as curvas de comportamento da dilatação térmica linear em função da temperatura para os compósitos cerâmicos 0,88  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,12  $\text{ZrO}_2$  e 0,82 - 0,18  $\text{ZrO}_2$ . Os resultados da análise destas curvas mostraram que a temperatura de densificação está acima do limite de detecção do equipamento. Pode-se observar que o compósito com maior quantidade de pó de zircônia atingiu a densificação em uma temperatura menor. A escolha da temperatura de sinterização baseou-se em trabalho anterior [14], a temperatura escolhida foi de 1550 °C para a sinterização do compósito denso de alumina - zircônia.

Este estudo foi realizado para a verificação da melhor resistência mecânica em função da quantidade de adição da zircônia estabilizada com 3 % em mol de ítria.

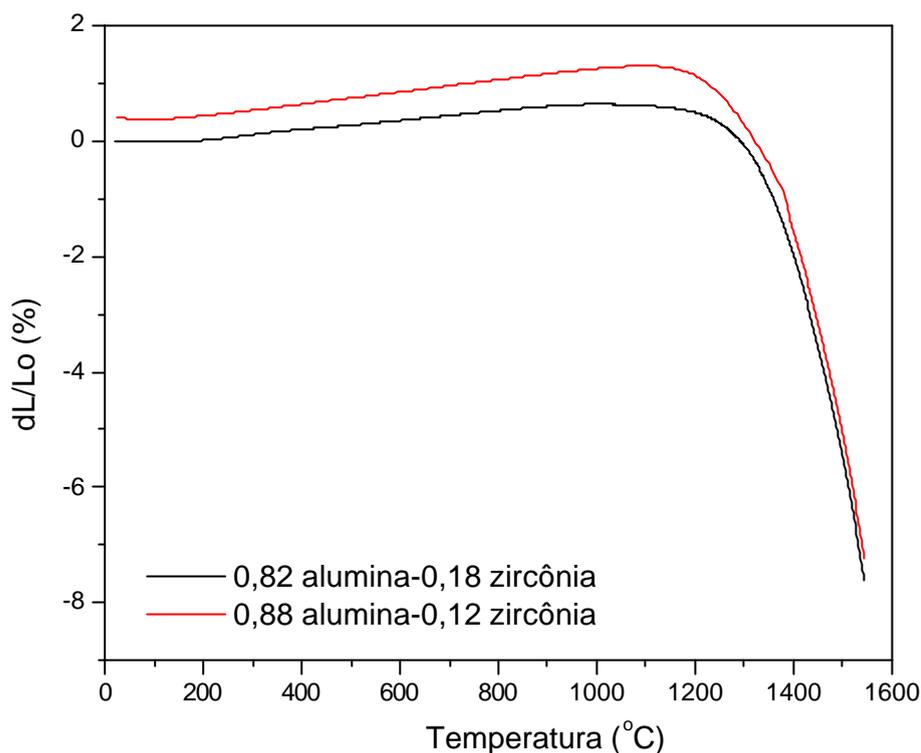


FIGURA 4.8 - Curvas mostrando os comportamentos da dilatação térmica linear e taxa de retração em função da temperatura para o composto cerâmico em estudo.

#### 4.5.1 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas

As superfícies de fratura dos compostos cerâmicos de  $Al_2O_3 - ZrO_2$  são mostradas na Figura 4.9. A temperatura de sinterização utilizada foi selecionada de acordo com estudos anteriores [14], considerando a temperatura na qual a retração máxima termina em 1550 °C.

Nas Figuras 4.9, as superfícies de fratura mostram regiões com vários graus de densificação, que podem estar relacionadas com o empacotamento não homogêneo de partículas durante a etapa de conformação.

Foram destacadas regiões compostas por agregados de nanopartículas de  $ZrO_2$ . Os aspectos das superfícies de alumina e dos compostos de alumina - zircônia obtiveram um grau baixo de densificação e uma porosidade alta.

Pode ser observado que com a adição da zircônia não mudou o aspecto da estrutura, devido à quantidade pequena de zircônia adicionada.

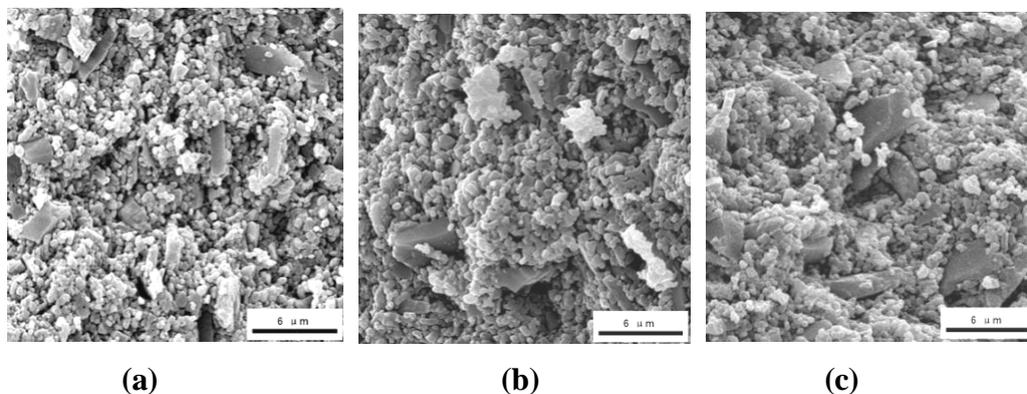


FIGURA 4.9 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura das cerâmicas de alumina e dos compósito cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  sinterizados em  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ : (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 12 % de  $\text{ZrO}_2$  ( $0,88\text{ Al}_2\text{O}_3$  -  $0,12\text{ ZrO}_2$ ), (c) 18 % de  $\text{ZrO}_2$  ( $0,82\text{ Al}_2\text{O}_3$  -  $0,18\text{ ZrO}_2$ ).

#### 4.5.2 Massa específica das cerâmicas sinterizadas

A Tabela 4.5 mostra os valores de massa específica teórica, real e da porosidade para as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os compósitos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  que foram sinterizadas em  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Os valores de densidade teórica dos compósitos de alumina - zircônia foram calculados pela regra da mistura.

Os valores da massa específica da cerâmica de alumina pura estão próximos da real, já a alumina contendo zircônia não.

Os valores de porosidade em relação à adição da zircônia não mostraram um aumento significativo.

TABELA 4.5 - Valores obtidos para a massa específica ( $\rho$ ) e a porosidade das cerâmicas em estudo

<b>Cerâmica</b>	$r^{(real)}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$r^*$ (g/cm <sup>3</sup> )	<b>Porosidade</b> (%)
Alumina	3,08	3,96	20,67
12 % zircônia	3,22	4,13	20,72
18 % zircônia	3,25	4,23	21,51

\* densidades obtidas pela regra das misturas

#### 4.5.3 Tensão de fratura das cerâmicas sinterizadas

Podem-se observar na Tabela 4.6 os valores de tensão de ruptura da alumina e dos compósitos cerâmicos de  $Al_2O_3 - ZrO_2$ . O aumento da resistência mecânica foi possibilitado provavelmente devido à adição da zircônia tetragonal.

Observa-se também na Tabela 4.6, o módulo de Weibull ( $m$ ) que representa o espalhamento dos valores da tensão de fratura obtidas nos ensaios de flexão em 4 pontos das cerâmicas estudadas neste trabalho. Pode-se observar o aumento do módulo de Weibull (diminuição do espalhamento das tensões) quando se compara a cerâmica de alumina e com 12 % de zircônia, demonstrando serem materiais mais confiáveis para aplicações estruturais.

Os valores obtidos para os compósitos de alumina - zircônia mostram um aumento máximo da tensão de ruptura da matriz quando as adições de zircônia situam-se em torno de 18 % em peso.

TABELA 4.6 - Valores de tensão de fratura para as cerâmicas de alumina e para os compósitos de alumina - zircônia sinterizados em 1550 °C.

Corpo de prova	Tensão de Ruptura (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	S <sub>50%</sub> (MPa)	m
Alumina	105	33	102	2,85
12 % ZrO <sub>2</sub>	85	21	80	3,92
18 % ZrO <sub>2</sub>	117	29	115	4,29

(s) Tensão de ruptura, (D) desvio padrão, (s<sub>50%</sub>) tensão de ruptura 50 % e (m) módulo de Weibull.

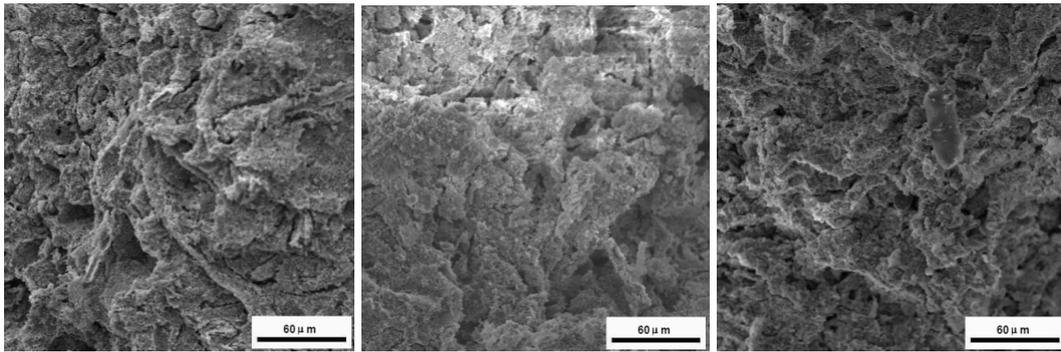
#### 4.6 Características dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados obtidos pelo método de queima de material orgânico sólido

##### 4.6.1 Microestrutura dos compósitos cerâmicos sinterizados

Nas Figuras 4.10 a 4.13, as superfícies de fratura mostram regiões que variam os tamanhos dos poros na cerâmica. Os poros presentes nesta estrutura foram formados pela queima do carboximetilcelulose (CMC).

Os aspectos das superfícies de fratura para os compósitos cerâmicos, para duas temperaturas de sinterização utilizadas, sugerem que a sinterização pode estar no primeiro estágio, o que mantém a interconectividade dos microporos.

Comparando as imagens obtidas para os 3 compósitos cerâmicos preparados com quantidades diferentes de CMC, é muito difícil obter informações que indiquem a influência da quantidade de agente formador de poros com a porosidade destas cerâmicas. No entanto, as imagens mostram que a sinterização em 1550 °C promoveu uma maior densificação das partículas sub-microestruturadas da matriz de alumina.

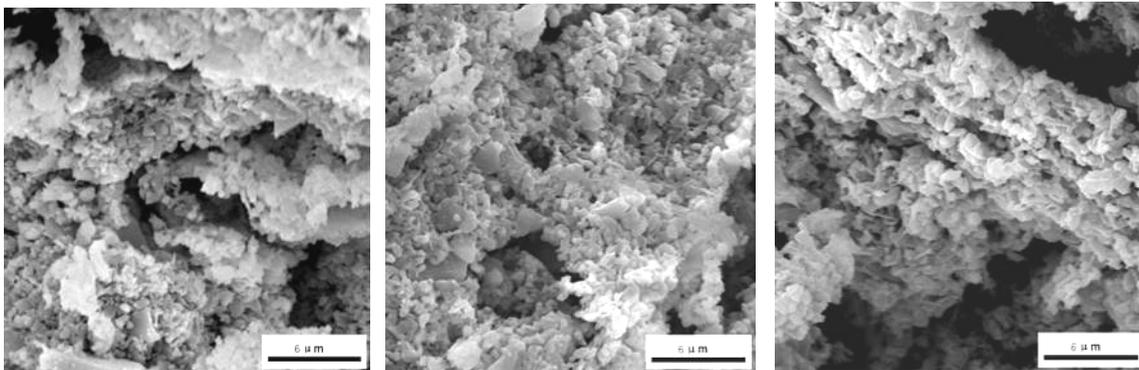


**a)**

**b)**

**c)**

FIGURA 4.10 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 25 % CMC, b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 30 % CMC e c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 40 % CMC.

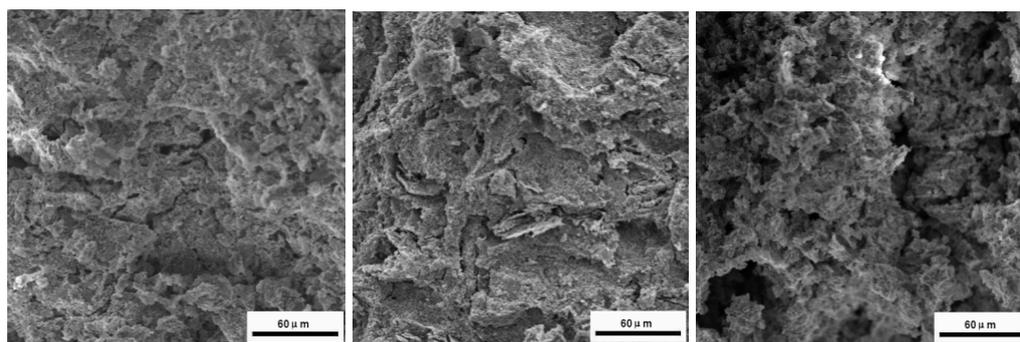


**(a)**

**(b)**

**(c)**

FIGURA 4.11 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 25 % CMC, b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 30 % CMC e c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 40 % CMC.

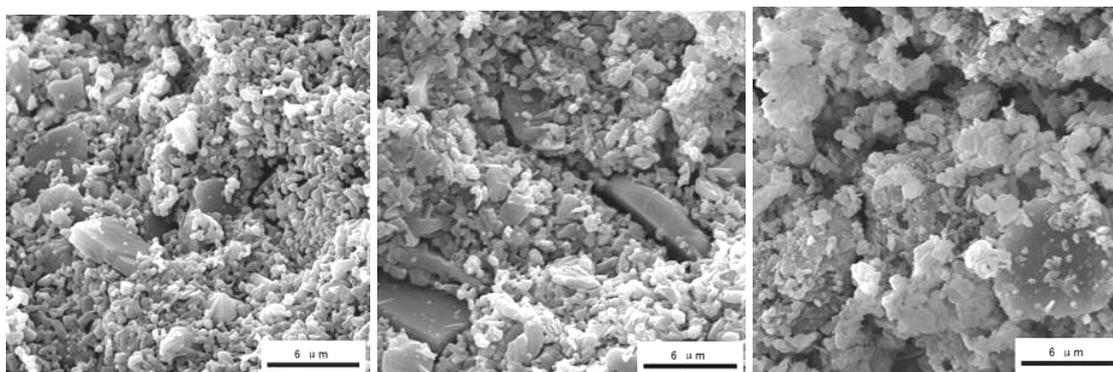


(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.12 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1500 °C: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 25 % CMC, b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 30 % CMC e c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 40 % CMC.



(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.13 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada a 1500°C (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 25% CMC (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 30% CMC (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  com 40% CMC.

#### 4.6.2 Massa específica dos compósitos cerâmicos sinterizados

As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram os valores de massa específica teórica e da cerâmica e a porosidade para as amostras sinterizadas em 1400 e 1500 °C respectivamente. Os valores de densidade teórica foram calculados pela regra da mistura.

Pode-se observar que na temperatura de 1500 °C verifica-se uma redução da porosidade, devido à densificação maior do material.

Os valores de porosidade obtidos estão na faixa de 50 a 70 %, consideradas adequadas para o uso como estrutura porosa do sistema de controle térmico de satélites.

TABELA 4.7 – Valores de massa específica e de porosidade para as cerâmicas sinterizadas em 1400 °C.

<b>Cerâmica</b>	<b><math>\rho</math> teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> cerâmica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
25 % CMC	4,23	1,55	60,51
30 % CMC	4,23	1,14	70,33
40 % CMC	4,23	0,86	77,56

$\rho$  teórica = massa específica real, obtida pela regra das misturas

TABELA 4.8 – Massa específica e porosidade amostras sinterizadas em 1500 °C.

<b>Cerâmica</b>	<b><math>\rho</math> teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> cerâmica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
25 % CMC	4,23	1,64	58,35
30 % CMC	4,23	1,18	69,76
40 % CMC	4,23	1,23	64,19

$\rho$  teórica = massa específica real, obtida pela regra das misturas

#### 4.6.3 Distribuição de tamanhos de poros nos compósito cerâmicos sinterizados

As curvas de distribuição de tamanho de microporos não podem ser comparadas, pois existe uma diferença grande na escala.

Como esperado, a quantidade de CMC adicionado à cerâmica, sinterizados em 1500 °C, apresentou as curvas de distribuição de tamanhos de poros mais próxima da faixa de tamanhos especificada no projeto inicial (2 a 8 μm), ou seja, entre 1 e 6 μm.

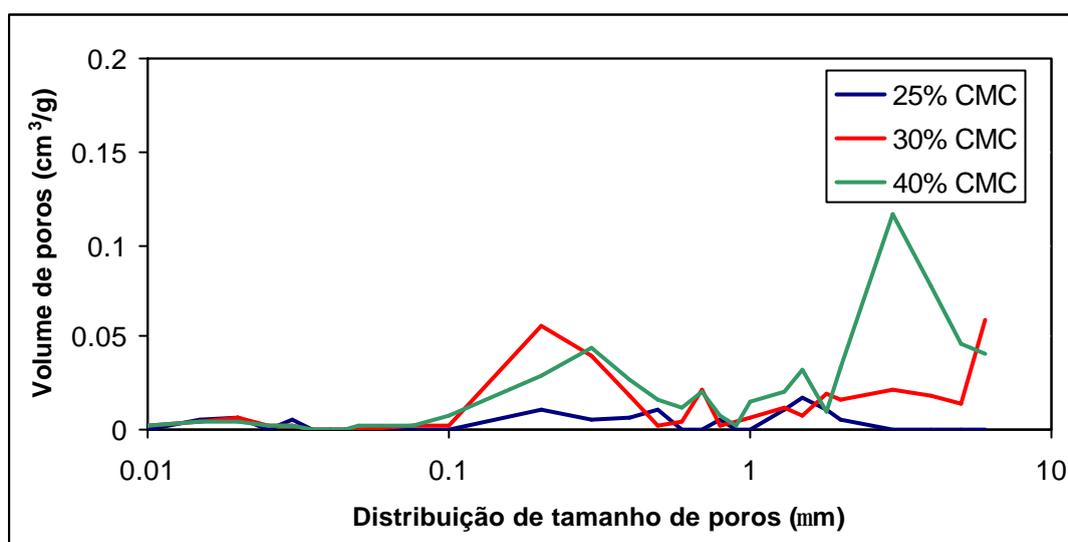


FIGURA 4.14 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados em 1400 °C, para várias quantidades de agente formador de poros (CMC).

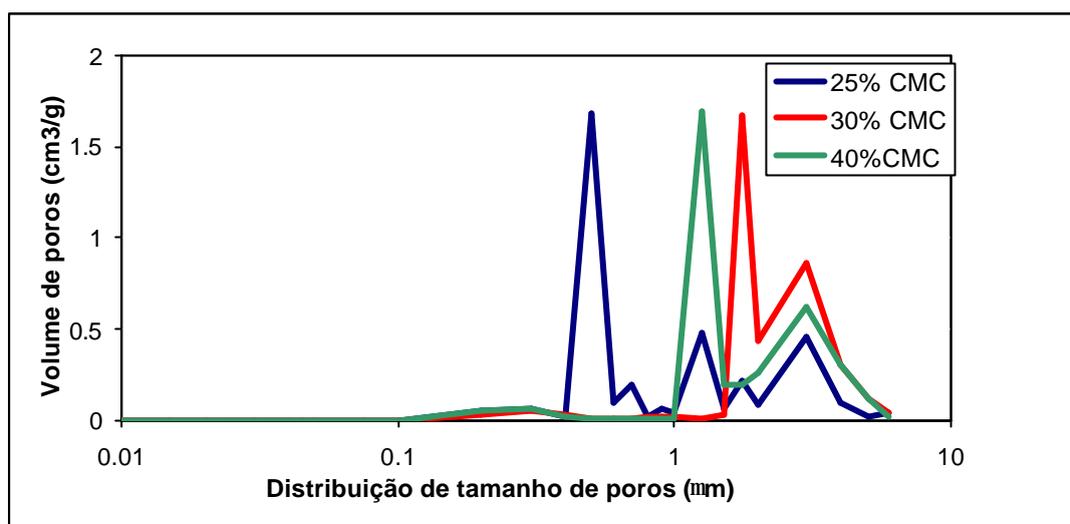


FIGURA 4.15 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados em 1500 °C, para várias quantidades de agente formador de poros (CMC).

Este método de incorporação de material orgânico por prensagem dos pós, não mostrou um bom resultado em relação à resistência mecânica, pois as amostras estavam frágeis ao manuseio. Com isso não foi possível realizar os ensaios mecânicos nestes compósitos cerâmicos.

A incorporação de agentes formadores de poros na forma de fibra indicou ser uma forma promissora de obter estes compósitos com tamanhos e quantidade de poros dentro dos valores especificados no projeto da peça cerâmica. No entanto, a estrutura do material ao redor dos poros não atingiu uma densificação adequada para manter a resistência mecânica dentro de valores aceitáveis para atender as necessidades do projeto. Para se obter poros com formas mais regulares recomenda-se a utilização de agente formador de poros totalmente fibroso. As dimensões destas fibras deve ser tal, que após a sinterização os poros apresentem diâmetros dentro da faixa especificada no projeto. Porém, apesar de uma intensa procura, ainda não foi identificado a disponibilidade do material orgânico composto totalmente por fibras com diâmetros adequados para atender as especificações da peça cerâmica que é o objetivo deste projeto.

#### **4.7 Estudo da formação de espumas orgânicas**

Para a formação da espuma aquosa, como agente formador de poros em cerâmicas, são utilizados componentes como surfactantes e estabilizantes. Cada um deles possui uma função específica no sistema e, por isso, devem ser determinadas as suas quantidades adequadas para resultar numa espuma aquosa com melhor estabilidade possível. O tempo de estabilidade da espuma é de fundamental importância para a conformação da peça cerâmica desejada.

Neste estudo, foi investigada a capacidade de geração de espuma juntamente com o melhor tempo de estabilidade da espuma. Assim, uma mistura de água com o surfactante foi agitada (batedeira doméstica Britânia) e observou-se seu tempo de estabilidade e volume de espuma gerado.

Primeiramente, foi identificado o melhor surfactante e a quantidade ideal de surfactante e água e em seguida determinou-se o teor dos estabilizantes (glicerina, parafina líquida e betaina) de acordo com informações fornecidas pelo fabricante (Cognis).

Os resultados obtidos na comparação dos surfactantes podem ser observados nas Figuras 4.16 e 4.17. O surfactante lauril éter sulfato de sódio apresentou uma estabilidade de 8 minutos e um volume maior de espuma, quando comparado ao surfactante lauril éter sulfato de amônio, cuja estabilidade foi de 3 minutos.

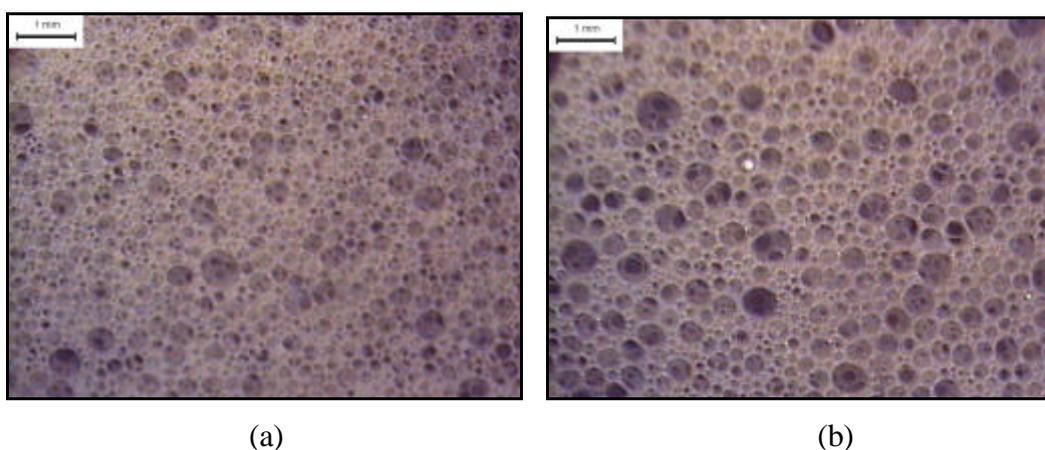


FIGURA 4.16 - Imagens obtidas em microscópio óptico do surfactante lauril éter sulfato de sódio (LESS): (a) no momento em que é cessada a agitação e (b) após 8 minutos de exposição ao ar.

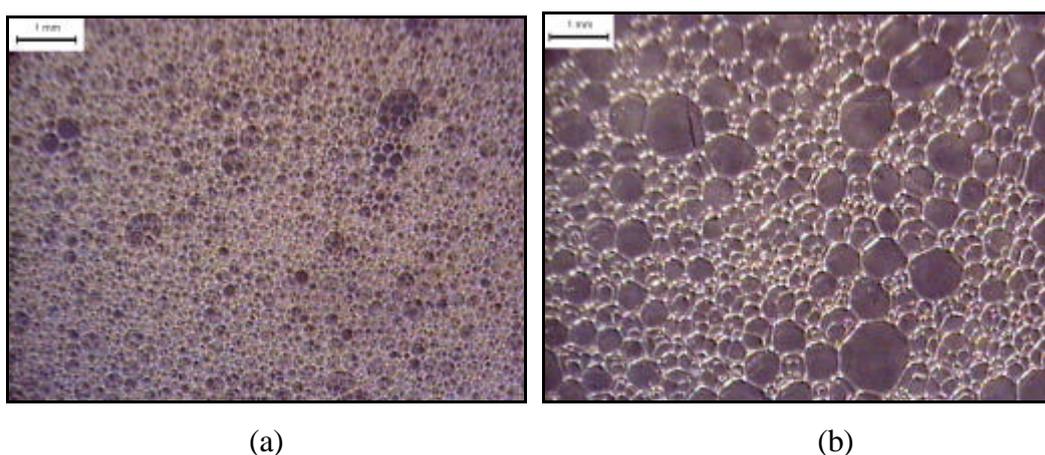


FIGURA 4.17 - Imagens obtidas em microscópio óptico do surfactante lauril éter sulfato de amônio (LESA): (a) no momento em que é cessada a agitação e (b) após 3 minutos de exposição ao ar.

A partir dos resultados deste teste foi selecionado o surfactante que propiciou o tempo de estabilidade e volume maiores, ou seja, o lauril éter sulfato de sódio (surfactante aniônico). Além do surfactante, foram utilizados os estabilizantes de espuma glicerina, parafina e betaina. Esses aditivos têm as funções de dificultar a drenagem do líquido e de aumentar a viscosidade da fase líquida da espuma. Esta etapa obtém-se o maior volume de espuma aliado ao maior tempo de estabilidade das bolhas.

Assim, determinou-se a quantidade dos aditivos a partir das variações de volume de espuma e do tempo de estabilidade das bolhas, para as diferentes proporções entre água, surfactante e estabilizantes.

#### **4.7.1 Determinação da quantidade ideal de água e de surfactante para a geração de espuma**

A quantidade do surfactante lauril éter sulfato de sódio foi fixada (1grama), variando-se a quantidade de água, em volume. Foram estudadas as seguintes relações massa de surfactante: volume de água ( $m_{\text{surf}} : V_{\text{água}}$ ) de (1:20, 1:15, 1:10 e 1:5), baseando-se nas informações do fabricante (Cognis) e da literatura. Com isto, buscou-se alterar a composição da mistura (surfactante e água) e analisar as alterações ocasionadas na espuma.

Os resultados obtidos mostram que o volume de espuma foi alterado de acordo com as diferentes proporções entre massa de surfactante e volume de água ( $m_{\text{surf}}/V_{\text{água}}$ ).

A função do surfactante é de gerar espuma após intensa agitação (batedeira doméstica) com velocidade máxima. Portanto, em princípio, quanto maior for a concentração de surfactante, melhor seria a estabilidade. No entanto, nota-se que a estabilidade da espuma aumenta até relação de  $m_{\text{surf}}/V_{\text{água}} = 0,1$  (ou seja, a proporção de surfactante: água de 1:10). Isto está associado ao fato de que esta proporção esteja muito próxima da concentração micelar crítica, ou seja, a concentração em que a espuma apresenta o tempo de estabilidade maior. Baseando-se nos resultados destes experimentos, foi escolhida a proporção  $m_{\text{surf}}/V_{\text{água}} = 0,1$  como sendo a mais adequada para a obtenção da espuma a ser utilizada neste trabalho, ou seja, para cada 1,0 grama de surfactante utilizar 10 ml de água.

#### **4.7.2 Determinação da quantidade ideal de estabilizante de espuma**

Uma vez obtida a espuma, as bolhas buscam um estado de menor energia por mecanismos de drenagem e de coalescência. Assim, para se alcançar a maior estabilidade das bolhas, utiliza-se substâncias que inibem a drenagem e a coalescência.

Estas substâncias são responsáveis pela estabilização das bolhas e podem ser de dois tipos: de natureza física ou de natureza físico - química [27,44,45], Cognis.

Para a obtenção de espumas estáveis tem sido usada a parafina líquida, a glicerina e a betaina. A parafina líquida é responsável pela estabilização física e a glicerina e betaina promovem a estabilização físico - química, [Cognis] .

Nesta etapa do estudo, após a obtenção da espuma a partir do agente espumante lauril éter sulfato de sódio e de água na proporção 1:10, foi realizado o estudo do efeito dos agentes estabilizantes neste sistema. O acompanhamento dos efeitos causados pela variação das quantidades destes agentes estabilizantes foi feito com o auxílio de um microscópio ótico, no AMR/IAE/CTA, com o qual se procurou avaliar o tempo de estabilidade das bolhas. As imagens obtidas nesta etapa do estudo (em tempo real) são mostradas nas Figuras 4.18 e 4.19.

Quanto maior a quantidade de parafina ou de glicerina, menor foi o volume de espuma gerado e menor o tempo de estabilidade, pois a estabilização físico - química não ocorreu com eficiência. O melhor comportamento de estabilização para a espuma foi observado para a proporção entre os estabilizantes de 70 % de glicerina e 30 % de parafina líquida (em peso). Nesta proporção, observou-se uma melhor estabilização da espuma Para as quantidades de betaina superiores a 0,5 gramas, não foi possível a comparação da estabilidade das bolhas, pois as espumas geradas permaneciam aderidas à hélice da batedeira utilizada para incorporação da fase gasosa. Por isto, foi adotada a quantidade de 0,5 gramas de betaina. Assim, a composição da espuma adotada foi: para cada 10 ml de água utilizou-se 1,0 grama de surfactante, 7,0 gramas de glicerina e 3,0 g de parafina e 0,5 gramas de betaina.

A Figura 4.18 mostra a espuma produzida no laboratório onde foi comparada com a espuma comercial Gillette (espuma de barbear) (Figura 4.19). Pode-se observar, pela variação principalmente do tamanho das bolhas, que a espuma comercial tem uma estabilidade maior após 30 minutos de exposição ao ar.

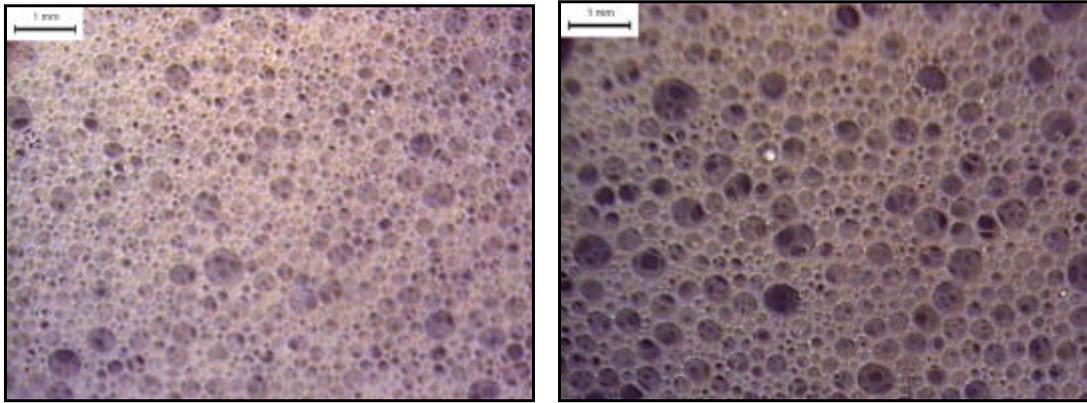


FIGURA 4.18 - Imagens obtidas por microscopia ótica da espuma aquosa de lauril éter sulfato de sódio produzido no laboratório: (a) no momento em que foi cessada a agitação e (b) após 15 minutos de exposição ao ar.

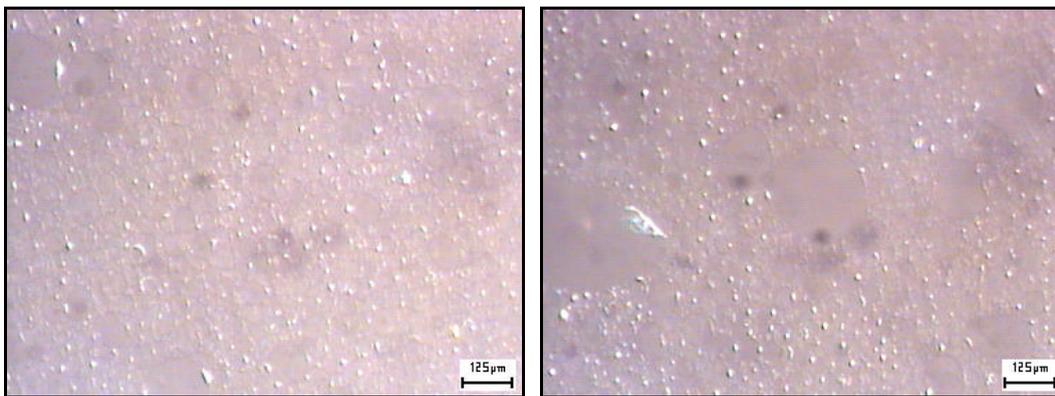


FIGURA 4.19 - Microscopia ótica da espuma comercial da Gillette: (a) no momento em que foi cessada a agitação e (b) após 30 minutos de exposição ao ar.

Portanto a partir deste resultado a espuma que foi selecionada para ser utilizada no processo de obtenção da cerâmica porosa foi à espuma comercial Gillette, devido sua maior estabilidade. A espuma utilizada teve um tempo de estabilidade de aproximadamente de 30 minutos.

## **4.8 Estudo das características da suspensão das partículas de pó cerâmico na espuma**

### **4.8.1 Determinação da quantidade ideal de agente dispersante**

Para o processamento do material foi necessária a determinação das quantidades de cada aditivo [citrato de amônio bibásico (dispersante) e alginato de sódio] [27,38]. De uma maneira geral, suspensões são constituídas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme em um meio líquido, sem que haja dissolução significativa do sólido em função do tempo. No entanto, quando se adiciona um pó a um líquido depara-se freqüentemente com um problema muito comum: aglomeração das partículas e sua rápida sedimentação. Assim, a obtenção de cerâmicas com microestrutura homogênea e alta resistência mecânica, requer a eliminação dos aglomerados de partículas.

A introdução deste aditivo é necessária para evitar a sedimentação rápida das partículas de alumina e zircônia, assim possibilitando a preparação de suspensões com alta concentração de sólidos. A quantidade do dispersante pode ser determinada em função da viscosidade da suspensão.

A Figura 4.20 apresenta a variação da viscosidade da suspensão de alumina - zircônia com a quantidade de dispersante, este teste foi realizado num viscosímetro Brookfield modelo Pro IV.

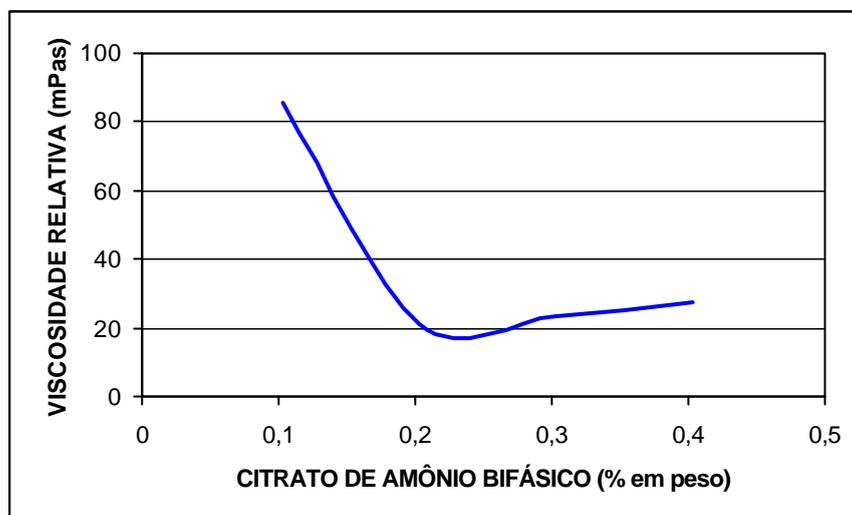


FIGURA 4.20 - Curva de variação da viscosidade da suspensão em função da quantidade do defloculante citrato de amônio bibásico (DAC), obtida para a mistura de pós de alumina e zircônia (rotação utilizada: 30 rpm).

Pode-se observar na curva de variação da viscosidade que valores superiores a 0,23 % do referido dispersante (DAC) provoca o aumento da viscosidade da suspensão, provavelmente devido à presença de íons citrato não adsorvidos, livres na suspensão (responsáveis pelo aumento da força iônica). Assim, o citrato de amônio bibásico (DAC) foi utilizado no teor de 0,23 % em peso em relação à quantidade de 100 gramas da mistura dos pós de alumina - zircônia.

#### 4.8.2 Determinação das quantidades ideais de alginato de sódio e de diacetato de alumínio hidratado (HADA)

**Alginato de sódio:** O valor da viscosidade recomendado é de  $10^3$  mPa.s [38]. Pode-se observar que com o aumento da quantidade de alginato provoca proporcionais aumentos na viscosidade do sistema. Desta forma, é necessária a escolha do teor de alginato de sódio que seja eficiente para auxiliar na resistência mecânica da cerâmica à verde e, ao

mesmo tempo, não diminua a fluidez da suspensão. Por isso, a viscosidade relativa não pode ser muito elevada. A quantidade ideal é de 0,15 % (para cada 100 gramas do composto alumina - zircônia) para que a viscosidade relativa não ultrapasse  $10^3$  mPa.s.

A Figura 4.21 apresenta a variação viscosidade relativa da suspensão de alumina - zircônia com 0,23 % de dispersante DAC e variação da quantidade de alginato de sódio.

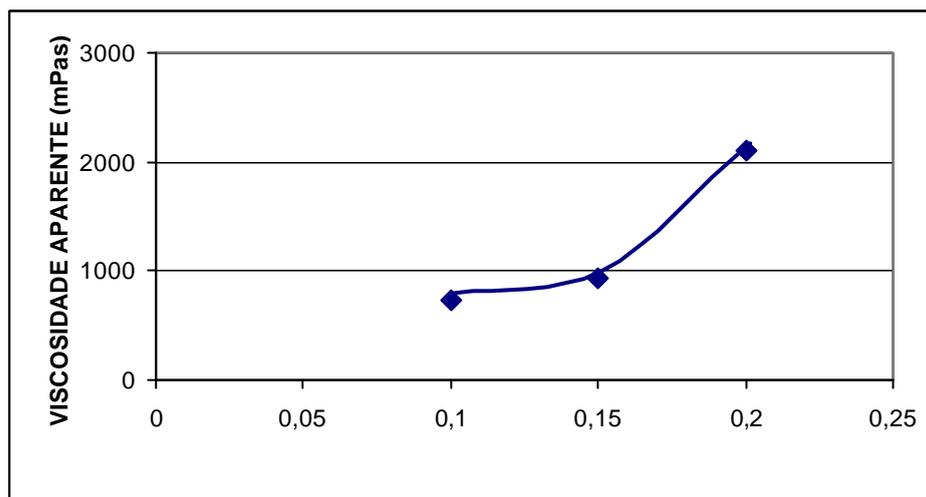


FIGURA 4.21 - Curva do comportamento da viscosidade da suspensão da mistura de pós de alumina-zircônia ( $0,82 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - $0,18 \text{ ZrO}_2$ ) em função da quantidade de alginato de sódio adicionado (rotação utilizada - 30 rpm).

**Diacetato de alumínio hidratado:** A literatura diz que, acima de 0,4 %-peso de HADA a fluidez torna-se inapropriada para preenchimento de moldes com geometrias complexas [27,38], pois a consolidação é muito rápida.

Para teores menores, a consolidação ocorreu em tempos longos. Isso é prejudicial para obtenção da cerâmica com poros micrométricos, pois as bolhas demoram a sofrer imobilização e, assim, coalescem.

Com isso, os teores ótimos dos aditivos utilizados na composição da suspensão estão apresentados na Tabela 4.9.

TABELA 4.9 - Quantidades dos aditivos neste trabalho para a conformação das cerâmicas porosas a partir da suspensão dos pós.

<b>Aditivos</b>	<b>Quantidades (%)</b>
Citrato de Amônio di-básico - DAC	0,23
Alginato de Sódio	0,15
HADA	0,40

#### **4.9 Características dos compósitos alumina-zircônia sinterizados e obtidos pelo método de incorporação de espuma**

##### **4.9.1 Microestruturas dos compósitos cerâmicos porosos sinterizados**

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam as imagens sinterizadas a 1400 e 1500 °C, ilustrando a estrutura porosa. A cerâmica utilizada para esta análise foi processada com os teores de aditivos determinados anteriormente e citados na Tabela 4.9.

Os maiores poros encontrados na cerâmica estão na faixa de aproximadamente de 50 µm.

O método de incorporação de espuma quando comparados com o queima de partículas orgânicas mostra poros mais definidos.

Além disso, outro fator que merece destaque é a maior homogeneidade estrutural neste método, em comparação com método de queima de material orgânico.

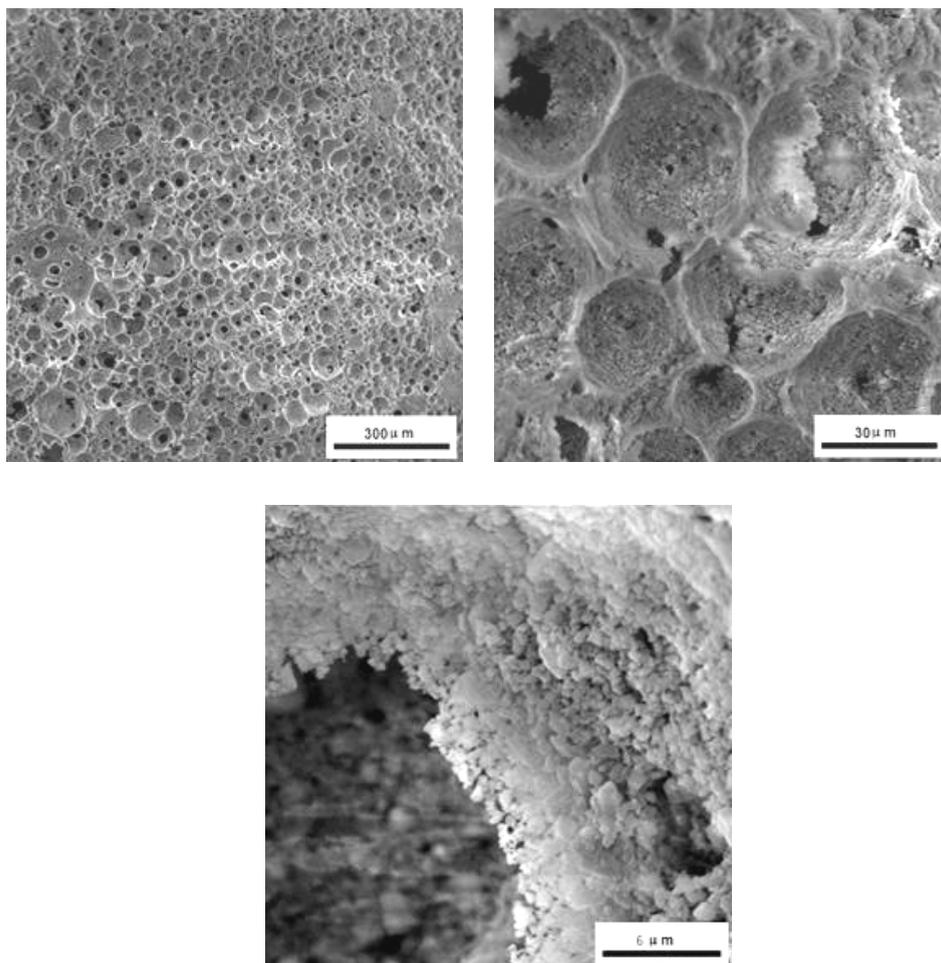


FIGURA 4.22 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1400 °C, e obtidas pelo método de incorporação de espuma

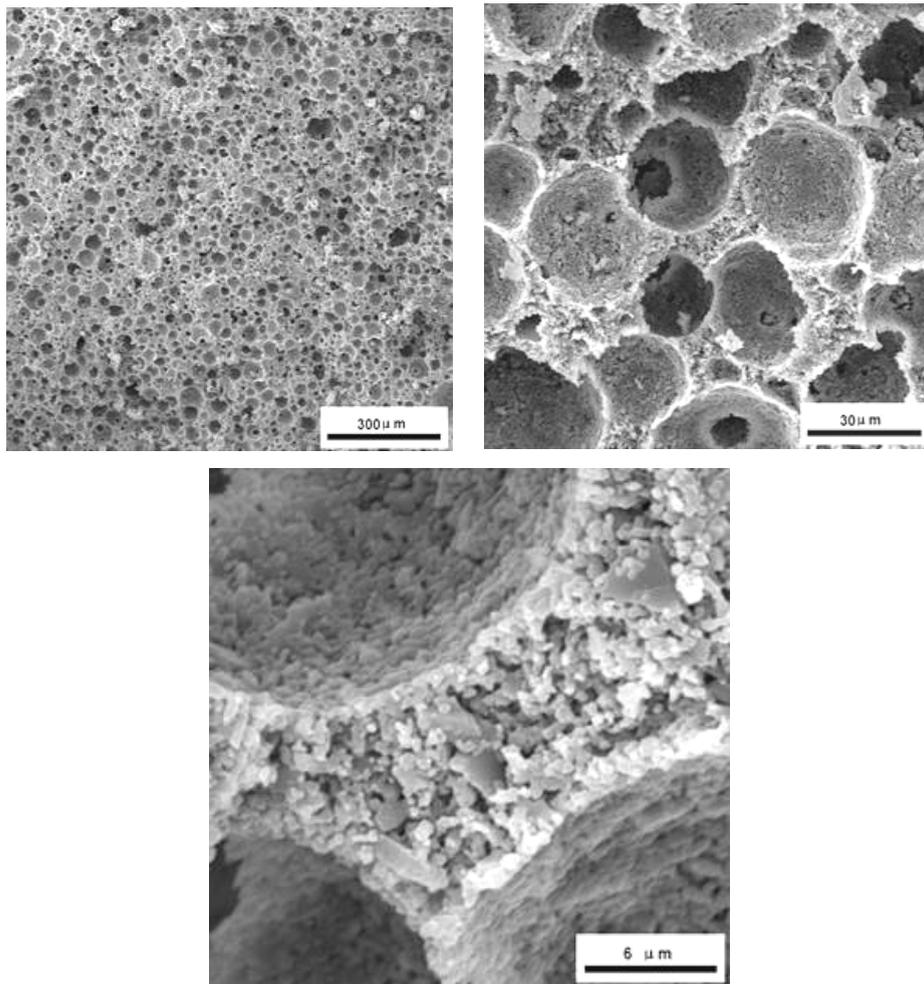


FIGURA 4.23 - Imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura da cerâmica porosa, sinterizada em 1500 °C e obtida pelo método de incorporação de espuma.

Com base nas observações efetuadas a partir das micrografias, pode-se dizer que a estrutura gerada nos materiais conformados pela técnica de incorporação de espuma estudada neste trabalho pode vir a ser testada no sistema térmico do satélite.

#### 4.9.2 Distribuição de tamanhos de poros nos compósitos cerâmicos sinterizados

As curvas de distribuição de tamanhos de poros, mostradas na Figura 4.24, indicam que a temperatura de sinterização dos compósitos cerâmicos provocou a eliminação dos microporos com tamanhos menores. Pode ser observado que, os poros com tamanhos menores que 0,8  $\mu\text{m}$  foram praticamente eliminados nas cerâmicas sinterizadas em 1500  $^{\circ}\text{C}$ . No entanto, observa-se um aumento no volume dos microporos na faixa de 0,8 a 6  $\mu\text{m}$ , provavelmente devido a mecanismos de coalescência de poros e de rearranjo de partículas.

O tamanho do diâmetro dos poros especificado para o evaporador capilar deve estar na faixa de 2 a 8  $\mu\text{m}$ , para que ocorra movimentação dos fluido de trabalho por força capilar. Portanto, o compósito cerâmico alumina - zircônia 1500  $^{\circ}\text{C}$  foi submetido ao teste de condutividade térmica.

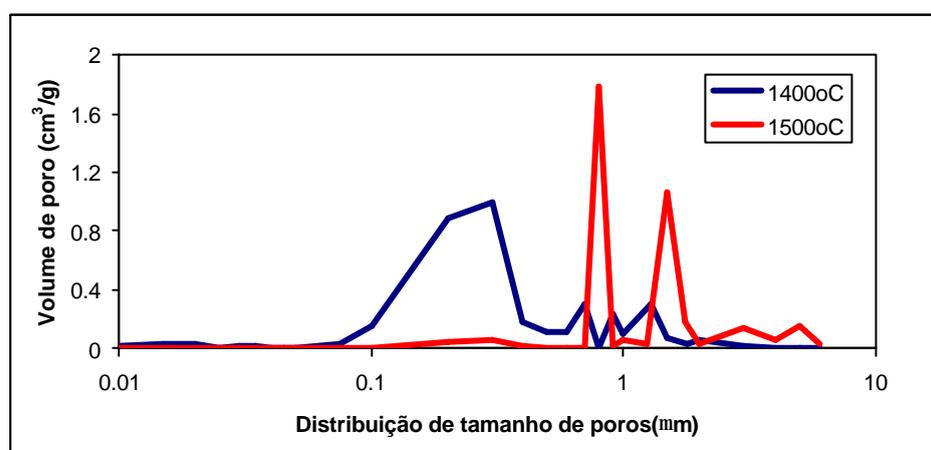


FIGURA 4.24 - Curvas de distribuição de tamanhos de poros para os compósitos cerâmicos de alumina - zircônia sinterizados e estudados neste trabalho.

### 4.9.3 Massa específica

A Tabela 4.10 mostra os valores de massa específica teórica, real e porosidade para as amostras sinterizadas a 1400 e 1500 °C. Os valores de densidade teórica foram calculados pela regra da mistura.

A determinação da temperatura de sinterização é um fator importante na obtenção de densidades próximas as densidades teóricas, mas neste trabalho verifica-se que a densidade obtida é próxima da densidade relativa, pois neste caso não se precisa de um material denso.

Pode-se observar que à temperatura de 1500 °C verifica-se uma redução da porosidade devido à densificação do material. A porosidade para estrutura porosa do sistema de controle térmico tem que estar na faixa de 50 a 70 %, este material está nesta faixa de porosidade.

TABELA 4.10 – Valores de massa específica e de porosidade para os compósitos cerâmicos de alumina - zircônia desenvolvidos neste trabalho.

Corpo de prova	$\Gamma_{(real)}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$r^*$ (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
1400 °C	1,343	4,22	67,03
1500 °C	1,394	4,22	66,35

\* Obtida pela regra das misturas

### 4.9.4 Determinação da tensão de fratura em compressão diametral

Para caracterização da resistência mecânica, foi realizado ensaio de compressão diametral, conforme descrito no item 3.2.8.1. Os valores da resistência foram calculados pela equação 3.7.

A propagação da trinca ocorreu na direção vertical (pois as tensões de tração atuam perpendicularmente a ação da carga) percorrendo toda a extensão do cilindro.

Os ensaios mecânicos foram realizados para as cerâmicas sinterizadas em temperaturas de 1400 °C e 1500 °C por 2 horas, conforme a Tabela 4.11.

TABELA 4.11 – Valores de tensão fratura em compressão diametral para os compósitos cerâmicos de alumina – zircônia.

<b>Corpo de prova</b>	<b>Temperatura sinterização</b>	<b>Tensão de ruptura (MPa)</b>
0,82 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,18 ZrO <sub>2</sub>	1400 °C	1,02 ±2
0,82 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,18 ZrO <sub>2</sub>	1500 °C	16,3 ±2,5

Como pode ser notada, a temperatura de queima influencia significativamente a resistência à fratura por compressão diametral. Na temperatura de 1400 °C, a sinterização das partículas ainda é pequena, o valor da resistência mecânica é menor que para a amostra que sofreu um tratamento térmico na temperatura de 1500 °C, o material teve sua porosidade diminuída (densificação) e a resistência mecânica aumentada consideravelmente.

Como pode ser observado no item 4.9.2 os diâmetros dos microporos para a sinterização de 1500 °C estão na faixa de 0,8 µm a 6 µm) e a resistência mecânica também apresenta valor elevado para esta temperatura.

Caso necessário, o aumento da porosidade do material pode variar com a proporção do volume de espuma adicionado na suspensão cerâmica. No entanto, deve-se ter em mente que o aumento na porosidade influencia diretamente na resistência mecânica do material.

A resistência mecânica tem que ser suficiente para que a estrutura porosa seja colocada dentro do evaporador capilar.

#### 4.9.5 Condutividade térmica dos compósitos cerâmicos sinterizados

Para promover um fluxo de calor uni - dimensional, a peça de compósito cerâmico poroso de alumina - zircônia ( $0,82 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,18 \text{ ZrO}_2$ ) foi aquecida com uma potência de 8W, em vácuo de  $7 \times 10^{-4}$  Torr, em um condutímetro desenvolvido na DMC/ETE/INPE. O teste foi iniciado com valores de potências baixas (3W, 5W e 8W) para o estudo do comportamento da amostra. A potência de 8W, quando comparada aos demais valores utilizados mostrou ser um teste mais rápido e os valores de condutividade térmica (k) obtidos apresentaram a menor variação. O teste não ultrapassou a temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura limite do condutímetro).

A amostra de cerâmica porosa foi colocada em um acoplamento térmico localizado entre um tarugo de cobre superior e um outro posicionado na parte inferior, promovendo o fluxo de calor através da amostra. Na base do tarugo inferior, está uma placa fria com circulação de água na temperatura de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Tabela 4.12 mostra os valores de condutividade térmica para o compósito cerâmico sinterizado em  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , determinados para três temperaturas diferentes.

TABELA 4.12 – Valores de condutividade térmica para o compósito poroso de  $0,82 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0,18 \text{ ZrO}_2$ , sinterizado em  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<b>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Condutividade Térmica (<math>\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}</math>)</b>
20	$22,0 \pm 7,8$
30	$5,6 \pm 1,6$
33	$4,5 \pm 1,5$

Os valores de condutividade térmica determinados para o compósito cerâmico sinterizado em  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , para três temperaturas diferentes, são apresentados na Tabela 4.13.

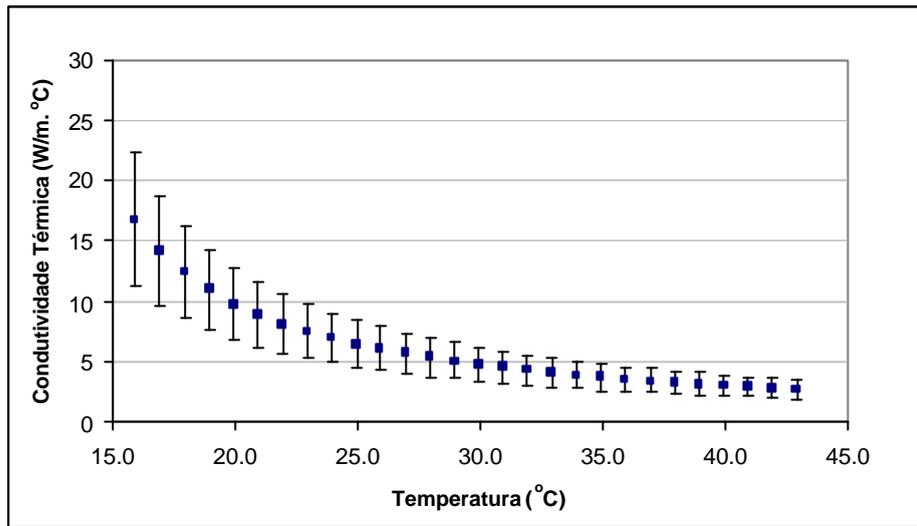
TABELA 4.13 – Valores de condutividade térmica para o compósito poroso de 0,82  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,18  $\text{ZrO}_2$ , sinterizado em 1500 °C.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade Térmica (W/m.°C)</b>
25	10,8 ± 3,3
35	4,8 ± 1,4
49	2,6 ± 0,8

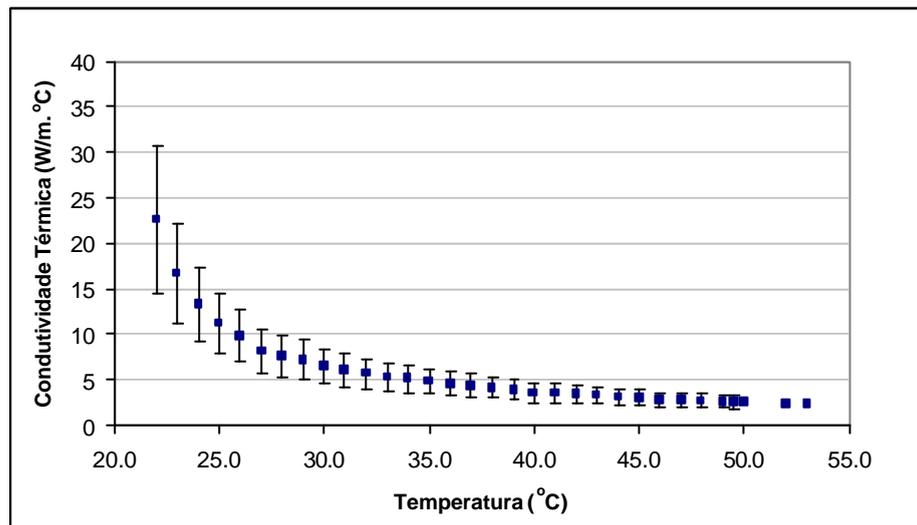
Com os dados obtidos pelo teste de condutividade térmica pode-se determinar a espessura da estrutura porosa. Se o valor de k for pequeno a espessura da estrutura porosa será pequena se o resultado do valor de k for grande a espessura da estrutura porosa será grande.

Pode ser observado, nas Figuras 4.25 e 4.26 o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura obtidos para o compósito cerâmico poroso de alumina - zircônia sinterizado em 1400 e 1500 °C, respectivamente. Para as temperaturas menores, a condutividade térmica mostra valores maiores. Isto acontece porque as moléculas do fluido de trabalho estão mais coesas e, conforme o aumento da temperatura a condutividade térmica vai diminuindo, pois suas moléculas estão se movimentando mais, até uma temperatura em que a condutividade térmica torna-se estável.

Para o compósito cerâmico poroso sinterizado em 1400 °C, a condutividade térmica foi de 4,5 W/m.°C e para a amostra sinterizada em 1500 °C, a condutividade térmica foi de 3,0 W/m.°C. Estes valores foram obtidos na menor temperatura onde k tornou-se estável.

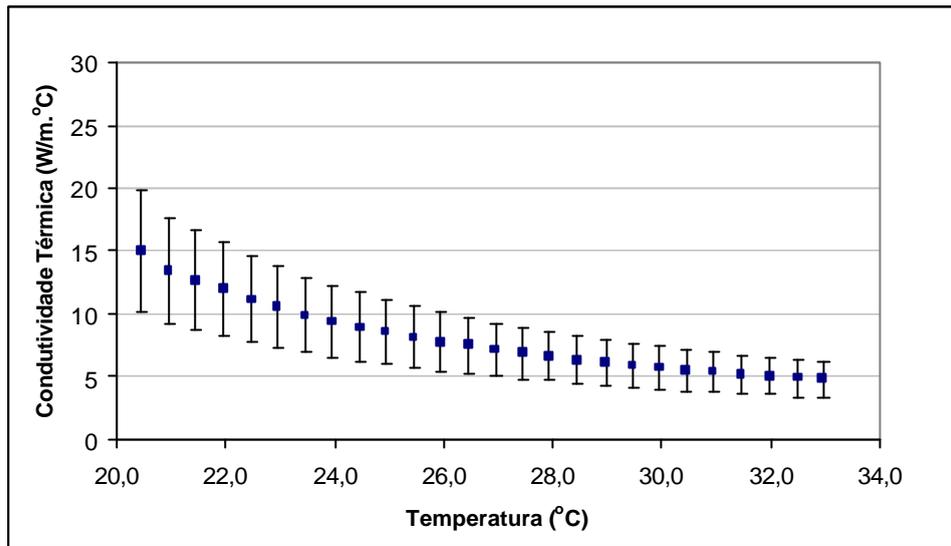


(a)

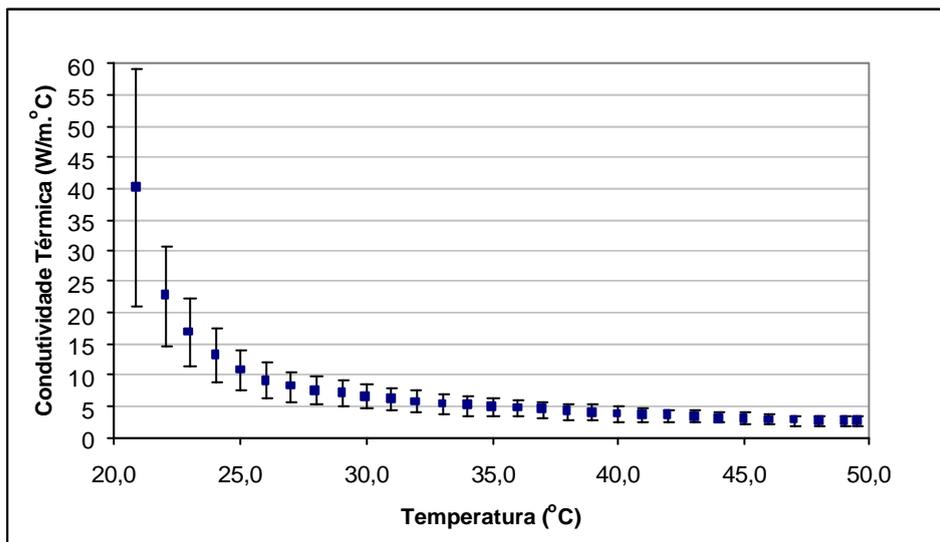


(b)

FIGURA 4.25 – Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica, com taxa de aquecimento de 8W e temperatura do banho de resfriamento de 10 °C, para os compósitos cerâmicos porosos sinterizados em: (a) 1400 °C e (b) 1500 °C



(a)



(b)

FIGURA 4.26 – Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica, com taxa de aquecimento de 8W e temperatura do banho de resfriamento de 15 °C, para os compósitos cerâmicos porosos sinterizados em: (a) 1400 °C e (b) 1500 °C.

Os valores relatados na literatura [49,50] são 24 W/m.K para a alumina densa e 2 W/m.K para a zircônia densa, na temperatura de 45 °C (Figura 4.27). A partir deste valor é possível se estimar a condutividade térmica do compósito cerâmico denso 0,82

$\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,18 \text{ ZrO}_2$  cujo valor será 20,1 W/m.K. Considerando que as cerâmicas possuem cerca de 66 % de vazios (poros) este valor pode ser estimado como 8,8 W/m.K. Desta forma, os valores experimentalmente obtidos apresentam a mesma ordem de grandeza.

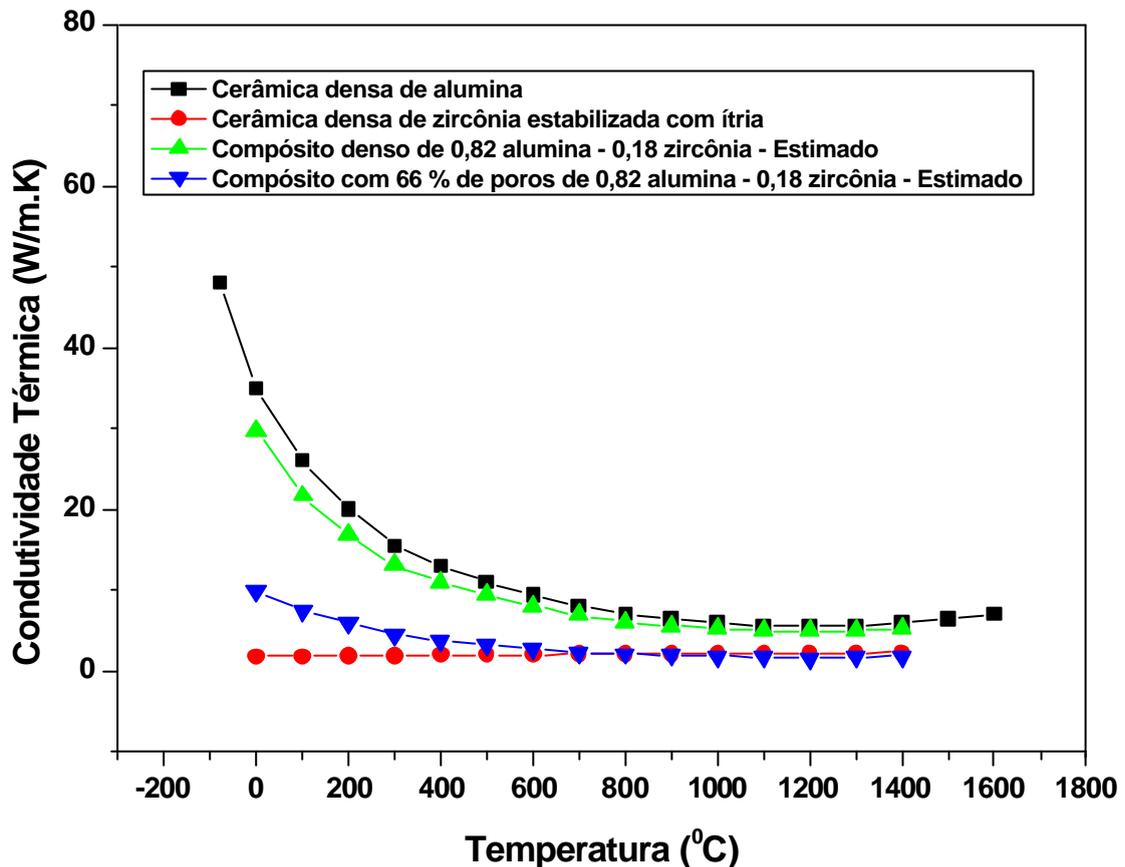


FIGURA 4.27 – Curvas mostrando o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura para as cerâmicas de alumina densa, de zircônia densa e do compósito denso de 0,82  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,12 \text{ ZrO}_2$  (valores estimados) [49,50].

Os resultados obtidos são coerentes com as curvas de distribuição de tamanhos de poros mostradas na Figura 4.25, onde os microporos conectados aumentam de tamanho com a elevação da temperatura de sinterização. Com isto, a cerâmica porosa com os microporos conectados maiores tiveram uma condutividade térmica menor.

Os compósitos cerâmicos obtidos pelo método de incorporação de espuma e estudados neste trabalho apresentaram estrutura de poros mista (macro e microporos) com porosidade entre 66 e 67%, para as amostras sinterizadas em 1400 e 1500 °C. A porosidade influencia diretamente a condutividade térmica da amostra e valor de condutividade térmica pequeno evita que o fluido evapore no lado contrário da estrutura. Como os valores de porosidade total foram muito próximos não foi possível relacioná-los aos valores de condutividade térmica obtidos.

Nas Figuras 4.25 e 4.26 observa-se que a variação na temperatura do banho de resfriamento de 10 °C para 15 °C, não alterou os valores da condutividade térmica obtidos.

Os compósitos cerâmicos desenvolvidos e testados neste trabalho possui uma estrutura mista de poros com forma e tamanhos diferentes. Os macroporos possuem forma esférica e as interconexões entre eles são feitas por microporos. A estrutura ideal seria formada por poros de forma cilíndrica com diâmetro constante e interconectada, que são muito difícil de serem obtidos. O formato e as ranhuras superficiais na peça cerâmica que deverá ser produzida contribuem para o aumento da dificuldade de sua conformação.

Baseando-se nestas considerações, é necessário um estudo para diminuir o tamanho dos macroporos e criar conexões entre eles com tamanhos que possam ser reproduzíveis.



## CAPÍTULO 5

### Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo investigatório com o objetivo de desenvolver métodos de produção de compósitos cerâmicos porosos de alumina - zircônia para atender os requisitos de uso em um evaporador capilar de um sistema do tipo tubo de calor circuitados (*Loop Heat Pipe – LHP*), para controle térmico de satélites. A cerâmica selecionada para este estudo foi um compósito cerâmico alumina - zircônia, com 82 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 18 % de  $\text{ZrO}_2$  (em peso). A escolha foi baseada em valores obtidos de tensão de fratura e na disponibilidade no mercado nacional da alumina em pó com as características químicas e morfológicas de partículas desejadas.

A distribuição de tamanhos de poros interconectados na faixa de 2 a 8  $\mu\text{m}$  foi o maior desafio deste trabalho. Após intensa pesquisa na literatura e estudos preliminares de vários métodos de incorporação de poros com tamanhos controlados, optou-se pelo estudo da formação destes poros por: i) agentes orgânicos sólidos fibrosos e ii) espumas esféricas.

Na obtenção dos compósitos cerâmicos porosos de alumina - zircônia pelo método de queima de material orgânico sólido foram utilizadas partículas predominantemente na forma de fibras de carboximetilcelulos (CMC). As cerâmicas porosas obtidas apresentaram macro e microporos com porosidade nos valores desejados (volume de poros), porém com valor de resistência mecânica do material muito baixo. Este resultado foi atribuído à distribuição não homogênea de forma e de tamanhos de macroporos e à densificação insuficiente do material.

Os compósitos cerâmicos porosos de alumina - zircônia, obtidos pelo método de incorporação de espuma, apresentaram os melhores resultados. Estas cerâmicas apresentaram macroporos, na forma esférica homogeneamente distribuída na estrutura. As interconexões entre os macroporos foram feitas pelos microporos, cujos tamanhos estavam na faixa especificada no projeto inicial da estrutura desta cerâmica. Os valores de tensão de fratura destes compósitos cerâmicos capacitaram estes materiais para as

medições de condutividade térmica em vácuo. Os valores obtidos apresentaram-se na mesma ordem de grandeza dos valores da literatura.

Portanto, os compósitos cerâmicos porosos de alumina - zircônia, na composição de 0,82  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,18  $\text{ZrO}_2$ , obtido pelo método de incorporação de poros por espuma apresentaram resultados animadores para a aplicação estabelecida. No entanto, a estrutura de microporos mostrou uma dependência grande com as características morfológicas das partículas dos pós das matérias-primas. Esta dependência não é desejável, pois pode afetar a reprodutibilidade e a confiabilidade das propriedades das cerâmicas, o que não é aceitável nas aplicações em satélites.

Os resultados obtidos neste trabalho e a experiência adquirida permitiram a identificação de várias opções para a otimização da estrutura de poros das cerâmicas estudadas, que serão implementadas em trabalhos futuros.

#### **Sugestões trabalhos futuros**

- Adição de partículas orgânicas sólidas na forma de fibras à mistura de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{ZrO}_2$ , no processamento dos compósitos cerâmicos de alumina - zircônia por espuma, para manter o controle no diâmetro dos microporos que conectam os macroporos.
- Para o método de incorporação de espuma, realizar a escolha de outros surfactantes ou associação de surfactantes visando diminuir o tamanho dos macroporos, utilizando surfactantes que dificultem o colapso das bolhas.
- Adição de partículas orgânicas como polipropileno, polietileno, fibras orgânicas, no método de queima de material orgânico e utilizar o processamento cerâmico por *slip casting*.
- Utilizar os dados obtidos, e que não dependam da morfologia das partículas do pó da matéria-prima, para a produção de cerâmicas porosas de zircônia Y-TZP, cujos valores de condutividade térmica são pequenos e variam muito pouco com a temperatura (1,9 a 2,5 W/m.K).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RIEHL, R. R.; SANTOS, N. Loop heat pipe performance enhancement using primary wick with circumferential grooves. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 1745-1755, 2008.
- [2] RIEHL, R., DUTRA, T. Development of an experimental loop heat pipe for application in future space missions. **Applied Thermal Engineering**, v. 25, p.101-112, 2005.
- [3] PENG, H. X., FAN, Z., EVANS, J. R. G. AND BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.20, 807-813, 2000.
- [4] TANG F., FUDOUZI H., SAKKA Y. Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity **Journal. American. Ceramic. Society**, v.86, n.12 p. 2050–54, 2003.
- [5] STUDART, A.R., GONZENBACH, U. T., TERVOORT, E. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.
- [6] TANG, F.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T.; SAKKA, Y. Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 341-344, 2004.
- [7] SAKKA, Y.; TANG, F.; FUDOUZI, H.; UCHIKOSHI, T. Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing. **Sci. Techn. Advan Ceram. Soc.**, v. 24, p. 341-344, 2004.
- [8] JIA, Y.; DURAN, C.; HOTTA, Y.; SATO, K.; WATARI, K. Macroporous ZrO<sub>2</sub> ceramic prepared from colloidally stable nanoparticles building blocs and organic templates. **Colloid and Interface Science**. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com> Acesso em: 24 July 2008.

- [9] BECK, H. **Estudo de cerâmicas de CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consolidada por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturadas**. 2006-02-24. 141 p. (INPE-14196-TDI/1098). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.04.17.49>>. Acesso em: 04 Agos. 2007.
- [10] ASSIS, J. M. K. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2007-02-26. 113 p. (INPE-15150-TDI/1282). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/06.12.18.20>>. Acesso em: 21 nov. 2007.
- [11] CHIANG, Y.M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [12] NONO M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**. São José dos Campos - SP. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1990.
- [13] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1995.
- [14] FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2007-05-31. 89 p. (INPE-15153-TDI/1285). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.40>>. Acesso em: 18 jul. 2006.

- [15] GUPTA, T. K., BECHTOLD, J.H., KUZNICKI, R. C., CADOFF, L. H. ROSSING, B. R. Stabilization of tetragonal in polycrystalline zircônia. **Journal of Materials Science**, v.12, p. 2421-2426, 1997
- [16] CLAUSSEN, N. RUHLE, M. HEUER, A. N. Advances in ceramics (ZTC). In Ceramic, 12 Science and Technology of Zirconia II, **American Ceramic Society**, p. 325-351, 1984.
- [17] EVANS, A. G. Engineering property requirements for high performance ceramics. **Mater. Sci. Eng.**, v.71, p. 2-3, 1995.
- [18] WASEDA, Y.; MURAMATSU, A. **Morfology control of materials and nanoparticles: advanced materials**: processing and characterization. USA: John Wiley & Sons, 2004.
- [19] SCHMID, G. **Nanoparticles**: from theory to application. Weinheim, Germany : Wiley-Vch, 2004.
- [20] RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. **The Chemistry of nanomaterials**: synthesis, properties and applications. Weinheim, Germany : Wiley-Vch, 2004.
- [21] WINTERER, M. Nano-crystalline Ceramics: **Synthesis and structure**. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2002.
- [22] FREER, R. **Nanoceramics**. Manchester, UK: Institute of Materials: 1993.
- [23] GOLDSTEIN, A. N. **Handbook of nanophase materials**. New York, NY, USA: Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [24] BRUSHAN, B. **Springer handbook of nanotechnology**. Springer, 2004.
- [25] PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J.; TOMASI, A. R. Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Cerâmica**, v. 51, p. 08-12, 2005.
- [26] Zirconia toughened alumina – ZTA. Disponível em:  
<http://www.dynacer.com/ZTA.htm>. Acesso em: 14 Apr.08.

- [27] ROMANO, R. C. O. PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.
- [28] PILEGGI, R.G., STUDART, A.R., PANDOLFELLI, V.C. Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 160-165, 2000.
- [29] PANDOLFELLI, V.C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Ed. Fazendo Arte Editorial, 2000. 195p.
- [30] ORTEGA, F.S. et al. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizada com dispersantes poliacrílicos. **Cerâmica industrial**, v. 2, n. 5/6, p. 34 – 37, 1997.
- [31] PHILLIPS, R. W. **Materiais de moldagem hidrocolóides**. 10. ed. [S.l. – s.n], 1998. p. 67 – 77.
- [32] BERGNA, H. E. Colloid chemistry of silica, In: BERGNA, H. E. (Ed.). **The colloid chemistry of silica**. Washington: American Chemical Society, 1994.
- [33] ORTEGA, F. S., **Produção e caracterização de espumas cerâmicas obtidas pelo processo “gelcasting”**. 2002. 127 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- [34] SAUNDERS, J.H., HANSEN, R.H. **The mechanism of foam formation, plastic foams**: parte I. New York: Marcel Dekker, 1972.
- [35] SAUNDERS, J.L. **Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y en medios poros**. Universidad de Los Andes Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos Mérida-Venezuela (2002).
- [36] Obtenção de espumas: banco de dados: Disponível em:  
<http://www.geocities.com/fermentacao>. Acesso em 20 out. 2007.

- [37] SALAGER J.L., Y ALVARO FERNANDEZ **Surfactantes III**. Universidad de Los Andes Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos Mérida-Venezuela (2004). Apostila.
- [38] STUDART, A. R. et al. Novel ceramic forming technique based on the physico chemical gelation of colloidal suspensions. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., 2002, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABC, 2002, p. 128 - 134
- [39] Carboximetilcelulose. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/>. Acesso em: 24 July 2008
- [40] **Processo de geleificação em alimentos**. Disponível em: <http://br.geocities.com/abgalimtec/geleificacao.html>. acesso em 12 Apr.08.
- [41] WEIBULL, W. The phenomenon of rupture in solids. **Ingeniorsvetenskaps akademien handlingar**, v. 153, p. 1-55, 1939.
- [42] HOLMAN, J.P. **Transferência de calor**. Sao Paulo: McGraw-Hill, 1983.
- [43] ISHIZAKI K., KOMARNENI S., NANKO M. **Porous materials process technology and applications**. Dordrecht: Kluwer Institute of Technology, 1986.
- [44] SALAGER, J.L.; ANDEREZ, J.M.; FORGIARINI, A. Influencia de la formulacion sobre las espumas. versión 1, **Cuaderno FIRP**, v. 263-A, p. 8. 2003. Apostila.
- [45] SALAGER, J.L. El mundo de los surfactantes, versión 1, **Cuaderno FIRP**,v. S311-A, p. 3 – 4. 1992. Apostila.
- [46] LEWIS, D.; OYLER, S. M. An experimental test of weibull scaling theory. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 11-12, p. 507-510, 1976.
- [47] VUOLO, J.H. **Fundamentos da teoria dos erros**, 2. ed.revista ampliada, Editora São Pailo: Edgard Blücher LTDA, 1996.

- [48] NETO, F. P. **Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia de Química de Lorena.
- [49] LIDE, D. R. (editor). **CRC handbook of chemistry and physics**. 58. ed. Boca Raton: CRC Pres, USA, 2005.
- [50] SHAKELFORD, J. E. **Introduction to materials science for engineers**. 3. ed. Upper Saddle River, NJ : Pearson Education, 1992.

## PUBLICAÇÕES

### Artigos e resumos em anais de congressos

- HIRSCHMANN A.C.O.; NONO, M. C. A.; RIEHL, R. Porous alumina – zirconia prepared by foam technique for application as cooling systems o artificial satellites. In: Powder Technology (PTECH 2007), 2007, Búzios. Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2007.
- HIRSCHMANN A.C.O.; NONO, M. C. A.; RIEHL, R. Processing and microstructural characterization of porous alumina-zirconia ceramic using PVC and CMC. In: Powder Technology (PTECH 2007), 2007, Búzios. Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2007.
- HIRSCHMANN A.C.O.; NONO, M. C. A. RIEHL, R;. Processing and microstructure study of alumina ceramic from mixtures of nano and microsized powder particle. In: IV Encontro da SBPMat, 2007, Natal. V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Natal: Editora Universitária UFRN, 2007.

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

### **Teses e Dissertações (TDI)**

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

### **Manuais Técnicos (MAN)**

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

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

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

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

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

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

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

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

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

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

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

### **Pré-publicações (PRE)**

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

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)