

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

3.1. Síntese do nanocompósito Cu-CNT.

3.1.1. Etapa de dissociação.

Para a elaboração do material em pó deste compósito se utilizaram nitrato de cobre hidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com pureza $> 99\%$ subministrado pela empresa Isofar no Rio de Janeiro, e nanotubos de carbono de parede simples de 3-5 nm de diâmetro, em estado teoricamente purificados subministrados pela empresa Nano C dos Estados Unidos.

O processo basicamente consiste em fazer a dissolução do nitrato de cobre em água deionizada e posteriormente adicionar os nanotubos de carbono. Devido ao fato dos nanotubos de carbono apresentarem grande estabilidade química, se toma como ponto de partida que eles não vão ter nenhuma reação de degradação ou formação de intermetálicos com o cobre durante as etapas da síntese.

No momento de adicionar os nanotubos dentro da solução de cobre eles flutuam pela tensão superficial, além de seu caráter hidrofóbico. Para conseguir uma boa dispersão é adicionado um tensoativo para fazê-los decantar. O tensoativo usado foi do tipo aniônico linear alquil benzeno sulfonato de sódio. Ele foi adicionado em baixas proporções 3-5 gotas, para evitar contaminações dentro da solução. Depois foi feito sonicado por 1 hora para garantir a homogeneidade da solução.

O produto $\text{CuO} + \text{CNT}$ é formado diretamente a partir do aquecimento da solução previamente preparada, usando uma manta aquecedora em forma circular para garantir um aquecimento uniforme como pode-se ver na figura 3.2. Para determinar as condições de dissociação do nitrato a serem aplicadas posteriormente foram realizados estudos de dissociação do nitrato de cobre puro a

250, 300, 350 e 400°C e diferentes tempos, até atingir a formação de óxido de cobre, e a dissociação completa do nitrato.

O grau de conversão de nitrato para óxido foi calculado por perda de peso numa balança analítica calibrada. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X usando um difratômetro marca Siemens, modelo D5000, o qual conta com dois goniômetros. As condições de operação foram de 40KV e 30mA. O software usado para o análise dos espectros é o Diffrax-plus, versão 5.0 da Bruker, ou o software Topas, versão 2.0 da Bruker.

O tamanho de cristalito foi determinado pelo ajuste do espectro de raios X gerado pela amostra, medindo a largura a meia altura do pico principal. Esse procedimento foi feito usando o software Topas.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura. As condições escolhidas para a síntese do compósito foram 250°C por 2 horas, já que pelos estudos realizados a temperaturas maiores ocorre maior aglomeração e coalescimento de partículas.

Linha Experimental.

Na figura3,1, se apresenta o esquema de obtenção do precursor de óxido de cobre com nanotubos de carbono:

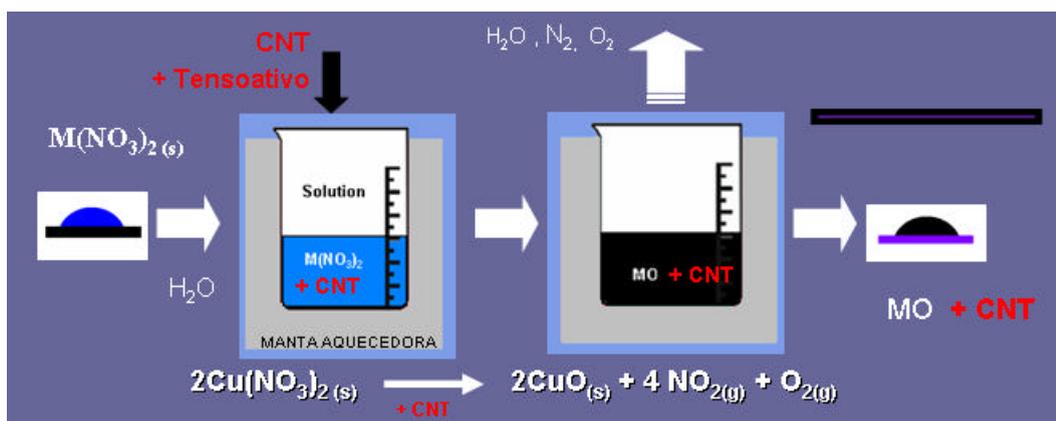


Figura 3.1 Esquema da obtenção do precursor de óxido de cobre junto com os nanotubos de carbono para fabricar o compósito Cu-CNT.

Na figura 3.2 pode-se observar a linha usada para o processo de dissociação com seus respectivos componentes:



Figura 3.2. Linha experimental usada para o processo de dissociação.

3.1.2. Etapa de redução com hidrogênio.

O precursor Cu-CNT foi colocado em recipientes de alumina e introduzido no forno de redução até conseguir a redução total do óxido de cobre para cobre metálico. Inicialmente foram feitas provas de redução somente com o óxido de cobre sem nanotubos, para determinar as condições de temperatura e tempo de redução, e aplicá-las no momento de reduzir o precursor do composto.

O grau de conversão (redução) foi medido por perda de peso numa balança analítica calibrada. Como guia desta etapa foram usados os resultados obtidos por Motta. M.(54), no estudo de cinética de redução do óxido de cobre, já que ele empregou o mesmo tipo de forno. As variáveis usadas na etapa de redução do composto foram 350°C por 30 min em atmosfera de Hidrogênio puro, com um fluxo de 200sccm e pressão 1 atm.

Linha Experimental.

O equipamento usado para a redução do óxido é um forno tubular com circulação controlada de gases (Ar e H₂), como é apresentado nas seguintes figuras:

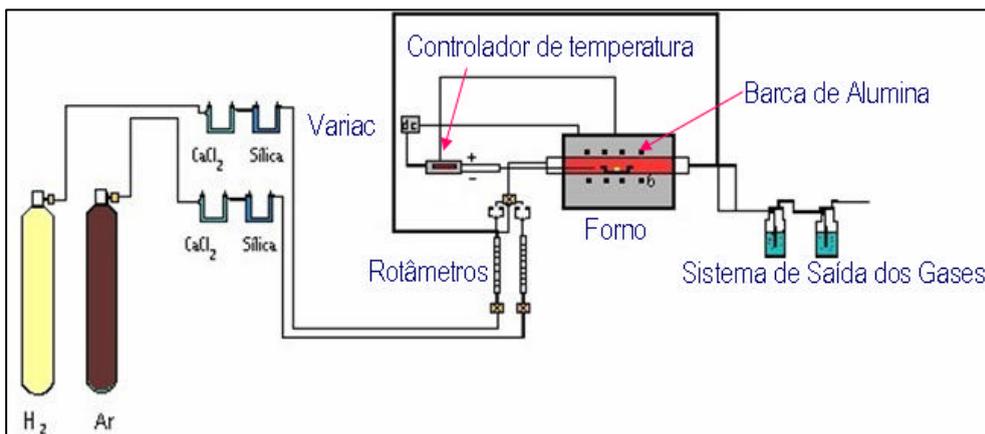


Figura 3.3 Esquema da linha de redução.

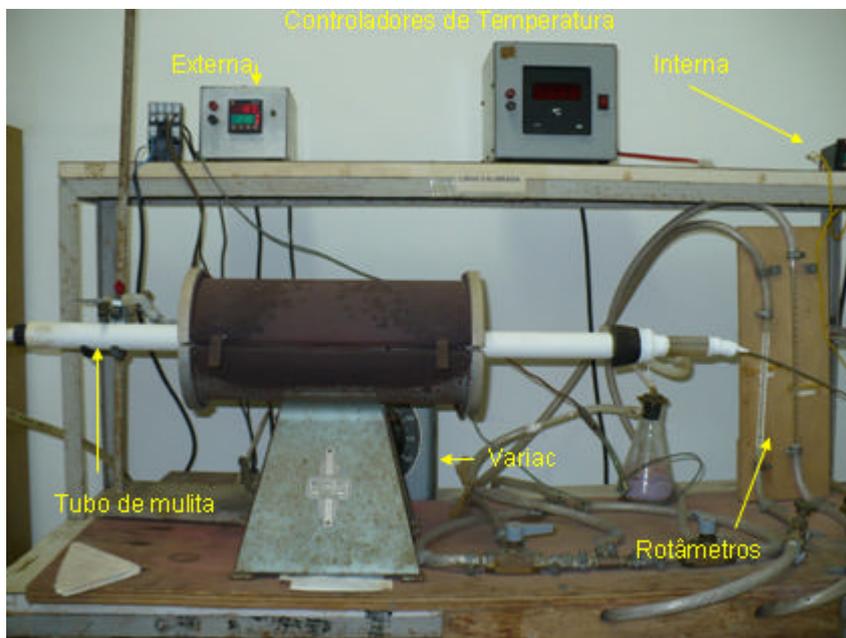


Figura 3.4 Linha experimental usada para redução.

O material obtido foi caracterizado por análise de raios X no equipamento descrito na seção anterior.

Para a análise por microscopia eletrônica de transmissão, foi usado um microscópio Marca Jeol 210 de 200 KV com poder de resolução de 1nm equipado com EDS com tamanho de feixe de 25nm. A preparação das amostras para MET foi realizada usando álcool isopropílico como médio dispersante do pó de cobre e grades de Níquel com substrato lacey como meio de suporte para o MET.

Para o cálculo de densidade, foi usada a técnica de picnometria de Hélio usando um equipo marca Multypicnometer “Quanta chrome” com voltagem de operação de 220V. Esta técnica consiste em passar gás Hélio, com umas pressões determinadas, a uma amostra previamente pesada em seco, suportada sobre um dispositivo de peso e volume conhecidos. Depois é calculado o volume da amostra e a densidade.

A distribuição do tamanho de partícula foi feita por microscopia eletrônica de transmissão e via difração por laser de Hélio-Neón, usando um equipamento de análise de partícula marca Malvern zetaser nano series, com capacidade de detecção de partículas entre 0,6nm e 6 μ m.

3.2. Compactação e sinterização.

Devido às amostras que saem do processo de redução apresentarem aglomerados, se faz necessário submeter o pó de cobre à desaglomeração. Neste caso, foi usado álcool isopropílico, como solução dispersante, e agitação por ultrassom durante uma hora.

Posteriormente, a solução foi aquecida entre 60-80°C para evaporar o álcool. O pó, já seco, foi pesado em quantidades de aproximadamente 1 grama, para ser compactado em forma de disco, usando uma matriz de aço de 15mm de diâmetro.

Uma vez obtido o pó de cobre metálico junto com os nanotubos de carbono, foram submetidos inicialmente a pressão uniaxial a frio de 17,7MPa. As pastilhas pré-compactadas tinham 15mm de diâmetro e aproximadamente 1mm de espessura. Para esta etapa foi usada uma prensa normal de compactação como é apresentada na figura 3.5



Figura 3.5 Prensa usada para compactação uniaxial.

Posteriormente às amostras previamente compactadas foram submetidas a uma segunda etapa de prensagem por pressão isostática a 150, 100 e 50MPa até atingir uma densidade de corpo verde acima do 60% da densidade teórica do material. O equipamento usado é apresentado na figura 3.6.



Figura 3.6 Equipamento para prensagem isostático.

Para sinterizar as pastilhas compactadas foi usado o forno de redução, descrito na seção 3.1.2. As condições de sinterização foram: fluxo de argônio de 1000scm, temperatura de 650°C e tempo de 15 min. As amostras finais foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura.

3.3. Medição da resistividade elétrica.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas num equipamento da marca Janis, usando uma ponte de resistência com corrente alternada e um controle de temperatura marca lakeshore com sensor marca cernox. As provas foram feitas a baixa temperatura, numa faixa de 80°K-300°K, usando nitrogênio líquido como médio de resfriamento. Devido ao cobre ser um bom condutor elétrico, foi preciso fazer umas pontas de contato com platina, entre o eletrodo e a amostra. Os dados obtidos foram registrados pelo software do equipamento. As amostras a serem avaliadas foram submetidas previamente a um polimento com lixas e panos até obter uma superfície com brilho de espelho.

3.4. Nanoindentação.

As provas de nanoindentação foram realizadas num triboscópio nanoindentador marca Hysitron, com resolução em força de 0,3mN, e resolução em deslocamento de 0,6nm. Foi usada como ponta de prova uma pirâmide tipo Bercovich, aplicando uma carga de 300μN/seg e atingindo uma profundidade máxima de 500nm. A função de área do equipamento foi calibrada com uma amostra padrão de quartzo. As provas foram feitas a temperatura ambiente.

As amostras testadas foram preparadas por polimento com lixas (números 220 a 1200) e posterior polimento com panos e pasta de diamante (6, 3, 1, 1/4μm), até atingir uma amostra com brilho de espelho sem riscos. Antes de colocar as amostras no equipamento, estas foram submetidas a um processo de limpeza com álcool isopropílico e agitação com ultra-som. Depois, foram secadas com nitrogênio, para garantir que não tivessem elementos contaminantes do meio ambiente.. Os resultados foram calculados automaticamente pelo software do equipamento.