LQES	VIVÊNCIA LQES
	Cálculo da Variação da Densidade em Função da Temperatura a partir de Dados de Termodilatometria

Italo Odone Mazali

1. Apresentação

No processo de sinterização cerâmico, um pó inorgânico (comumente óxidos) compactado é aquecido a uma temperatura adequada na qual mecanismos de transporte de massa passam a serem importantes. Na análise dos mecanismos de transporte de massa durante a sinterização deve-se considerar as possíveis fontes, caminhos e sumidouros de material. A Figura 1 ilustra, basicamente, seis possíveis mecanismos para transporte de massa, durante a sinterização de duas esferas cristalinas:

1. Difusão através da superfície com fonte de matéria na superfície;
2. Difusão através da rede com fonte de matéria na superfície;
3. Transporte via vapor com fonte de matéria na superfície (evaporação-condensação);
4. Difusão através do contorno de grão com fonte de matéria no contorno de grão;

    4' . Redistribuição no pescoço devido à difusão por superfície;

5. Difusão através da rede com fonte no contorno de grão;
6. Difusão através da rede com fonte em discordâncias.

No entanto, somente os mecanismos 4' (e 4'), 5 e 6 levam a densificação (isto é, retração nas dimensões do monólito compactado, com conseqüente aumento da densidade) dado que, o material não é originário da superfície. Os mecanismos que têm como fonte de matéria à superfície não aproximam os centros dos grãos uns dos outros e são denominados não densificantes.

Adicionalmente aos mecanismos descritos na Figura 1, a sinterização acompanhada de densificação pode ocorrer pela ação de uma fase líquida. Neste caso, a fase sólida principal é sinterizada de forma cooperativa com um líquido no qual a fase sólida mostra um certo limite de solubilidade na temperatura de sinterização. Para uma completa densificação por fase líquida é essencial: (i) uma apreciável quantidade de líquido, (ii) uma apreciável solubilidade do sólido e, (iii) que o sólido seja completamente molhado pelo líquido.

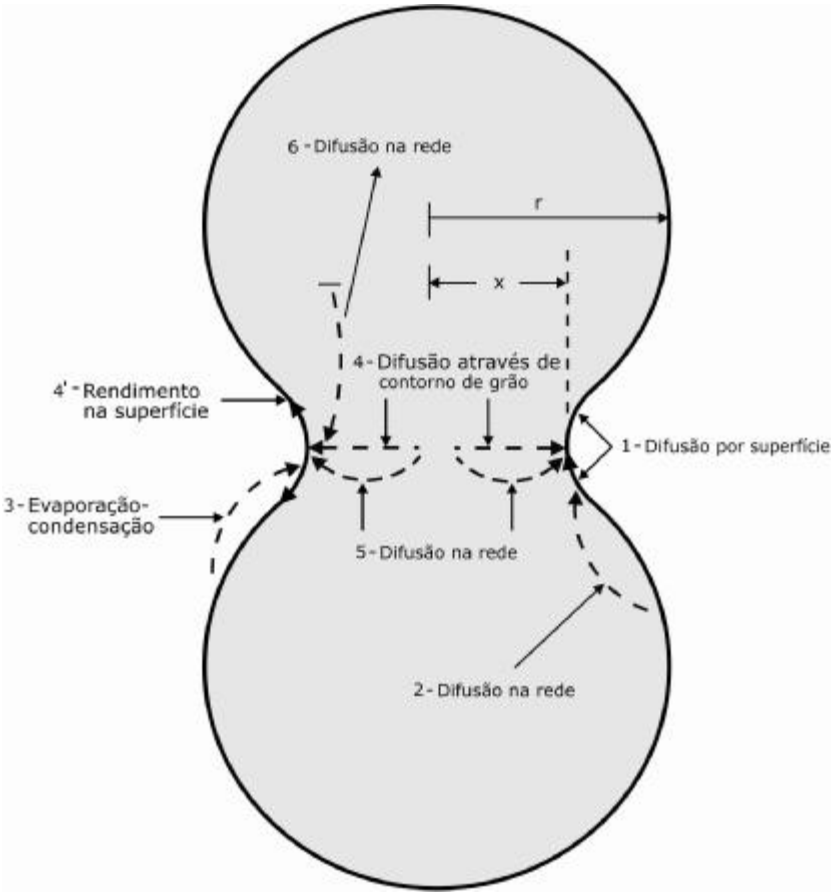

Figura 1 – Mecanismos de sinterização.

No processo de densificação por fase líquida, a força dirigente para a densificação provém da pressão capilar da fase líquida localizada entre finas partículas sólidas, quando o líquido molha essas partículas. Cada espaço inter-partícula toma-se um capilar no qual uma pressão significativa tem lugar. A atividade dos pontos de contato é aumentada proporcionando uma força dirigente para a transferência de matéria de tal modo que os centros das partículas possam se aproximar com o conseqüente aumento da densidade. Com a formação da fase líquida as partículas rearranjam-se produzindo um empacotamento mais efetivo e uma superfície porosa resultante mínima. Tal processo pode levar à completa densificação quando o volume de líquido presente ocupar completamente os espaços vazios entre as partículas sólidas.

Os fatores envolvidos na produção dos óxidos cerâmicos, tais como: composição química, natureza e concentração de impurezas, área superficial, granulometria, forma e pressão de compactação (prensagem uniaxial e isostática para obtenção do monólito compactado a partir do pó), tempo e temperatura de sinterização, natureza da atmosfera, fluxo da atmosfera, taxas de aquecimento e resfriamento, dentre outros, afetam o comportamento dos óxidos durante a sinterização e sua subseqüente densificação.

A evolução da densificação em função da temperatura pode ser monitorada através da técnica de termodilatometria. Esta técnica mede a variação em uma dimensão (unidirecional) do material em função da temperatura. Assim, como resultado, temos um gráfico da variação da dimensão ΔL ($L-L_0$) em função da temperatura. Como apresentado anteriormente, a densificação é função da forma e da pressão de compactação da amostra. O monólito obtido a partir da prensagem uniaxial e isostática do pó cerâmico é denominado monólito verde e, sua densidade, é densidade a verde. Entretanto, respeitadas as mesmas condições de compactação, dois monólitos de uma mesma amostra ou de amostras diferentes não apresentam a mesma densidade a verde. Por conseguinte, para que o comportamento da densificação de dois monólitos possa ser comparado deve-se construir um gráfico da variação da densidade normalizada, isto é, a densidade a cada temperatura normalizada em relação à densidade a verde.

A densidade a verde e final (densidade do monólito sinterizado) pode ser determinada pelo método de Arquimedes. A densidade final máxima do monólito sinterizado corresponde à densidade do óxido cerâmico do componente majoritário, considerando que este forma uma solução sólida com os eventuais dopantes.

Feitas estas considerações iniciais, o presente texto tem como objetivo mostrar como, a partir dos dados obtidos da análise termodilatométrica, podemos obter um gráfico da variação da densidade normalizada em função da temperatura.

Sendo a densidade dada por:

$$d = \frac{m}{V} \qquad (1)$$

em que m é a massa (g) e V é o volume (cm^3) e admitindo que não há perda de massa durante o ensaio de termodilatometria e, ainda, que as variações das dimensões são iguais em todas as direções (comportamento isotrópico), podemos escrever que:

$$d_V \cdot L_V^3 = d \cdot L^3 \qquad (2)$$

sendo d_V a densidade a verde e L_V a espessura inicial da amostra; d e L são, respectivamente, a densidade e a espessura da amostra em uma dada temperatura T qualquer. Portanto d pode ser expresso por:

$$d = d_V \cdot \left(\frac{L_V}{L} \right)^3 \qquad (3)$$

Através das medidas dilatométricas obtemos o valor de $\left(\frac{\Delta L}{L_v}\right)$, que pode ser expresso por:

$$\frac{\Delta L}{L_v} = \frac{L - L_v}{L_v} = \frac{L}{L_v} - 1 \qquad (4)$$

A equação (4) pode ser reescrita como:

$$\frac{L}{L_v} = \frac{\Delta L}{L_v} + 1 \qquad (5)$$

fazendo o inverso de $\left(\frac{L}{L_v}\right)$, temos:

$$\frac{L_v}{L} = \frac{L_v}{\Delta L + L_v} = \frac{L_v / L_v}{(\Delta L + L_v)/L_v} = \frac{1}{\frac{\Delta L}{L_v} + 1} \qquad (6)$$

Substituindo $\left(\frac{L_v}{L}\right)$ da equação (3) pela equação (6), temos:

$$d = d_v \cdot \left(\frac{1}{\frac{\Delta L}{L_v} + 1}\right)^3 \qquad (7)$$

Portanto, a equação (7) fornece o valor da densidade d em função da temperatura. A variação da densidade normalizada é dada por:

$$\frac{\Delta d}{d_v} = \frac{d - d_v}{d_v} \qquad (8)$$

A equação (8) leva em consideração a densidade a verde para os compactos ao analisar o comportamento da densificação.

Exemplo de Caso

Como exemplo de aplicação, vamos considerar o estudo da densificação do SnO_2 dopado com 1,00% de íons Mn^{2+} (sistema representado por SnMn1), cujos pós cerâmicos foram obtidos por dois diferentes métodos de preparação: (i) a partir da mistura mecânica dos óxidos componentes, SnO_2 e MnO (método Mox) e (ii) a partir de uma rota química envolvendo a preparação de resinas poliméricas a partir de citratos, conhecido como método Pechini (método Pch). Os pós obtidos por ambos os métodos foram compactados na forma de monólitos com diâmetro de ~ 8 mm e espessura de ~ 1,5 mm, empregando prensagem uniaxial de 15 MPa, seguido de prensagem isostático de 210 MPa. A densidade a verde dos monólitos obtidos foi de 4,040 g cm^{-3} e 3,115 g cm^{-3} para os monólitos preparados a partir dos pós obtidos via método Pch e Mox, respectivamente. Neste exemplo, o componente majoritário é o SnO_2 e sua densidade teórica é igual a 6,95 g cm^{-3}.

A Figura 2 apresenta o gráfico da variação da dimensão $\left(\frac{\Delta L}{L_V}\right)$ em função da temperatura fornecida pela termodilatômetro. A espessura inicial, L_V,é fornecida ao equipamento, que ao ser calibrado (zerado) passa a considerar que na temperatura inicial de trabalho a variação dimensional é zero (isto é, L = L_V). A variação $\left(\frac{\Delta L}{L_V}\right)$ negativa indica que o monólito está sofrendo um processo de sinterização acompanhado de densificação.

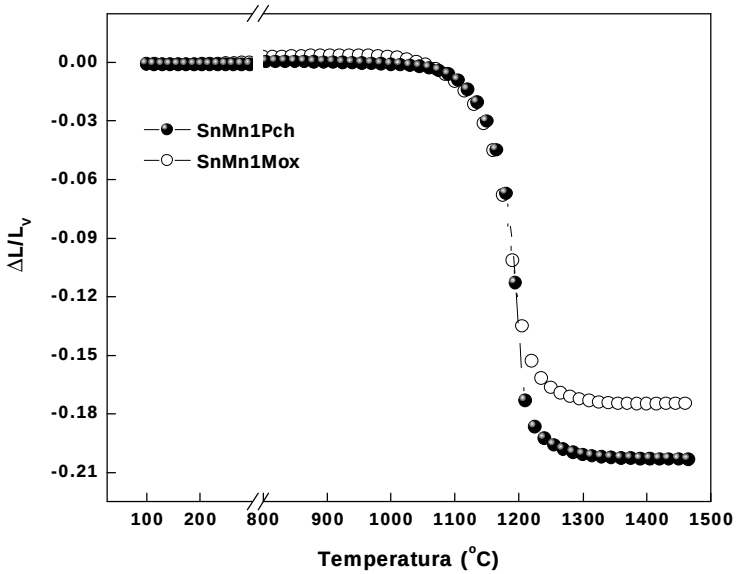

Figura 2 – Gráfico da variação dimensional de monólitos cerâmicos em função da temperatura obtido a partir de ensaio termodilatométrico.

Utilizando-se dos dados da Figura 2 e aplicando-os na equação (7) obtemos um gráfico da variação da densidade d em função da temperatura (Figura 3). Neste gráfico podemos observar claramente a diferença da densidade a verde inicial de cada monólito e como este fator influencia na comparação do comportamento de sinterização/densificação entre os diferentes sistemas. Entretanto, diferentemente do gráfico da Figura 2, o gráfico da Figura 3 mostra claramente o aumento da densidade com o aumento da temperatura, evidenciando o fenômeno de densificação.

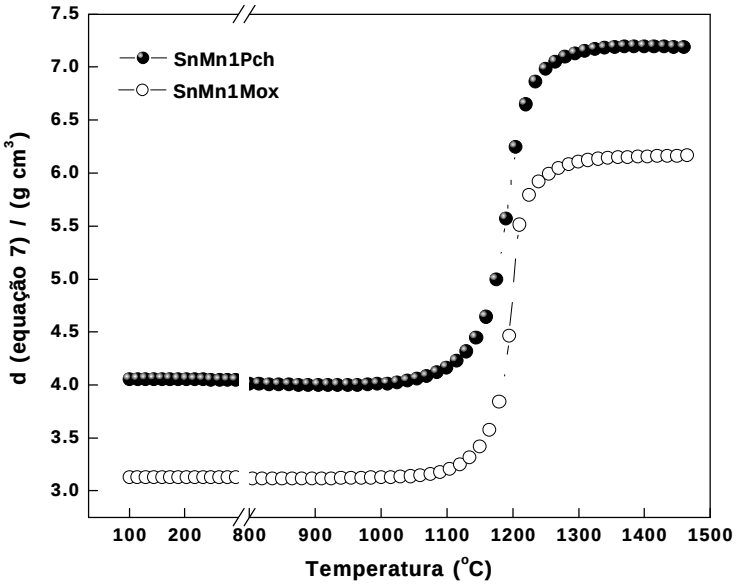

Figura 3 - Gráfico da variação dimensional de monólitos cerâmicos em função da temperatura obtido a partir de ensaio termodilatométrico (aplicação da equação 7).

Para compararmos os comportamentos de densificação entre dois monólitos, considerando suas densidades a verde, os dados da Figura 3 devem ser normalizados aplicando-se a equação (8), obtendo-se assim a densidade normalizada (valor inicial 0, considerando que ambos os sistemas tem a mesma densidade inicial e não sofreram nenhum processo de densificação e valor máximo 1, que corresponde a 100% da densidade teórica do componente majoritário) em função da temperatura, cujo gráfico está ilustrado na Figura 4. A análise comparativa da densidade normalizada entre dois sistemas evidencia claramente a diferença do comportamento de densificação, considerando o parâmetro da densidade a verde, como uma variável.

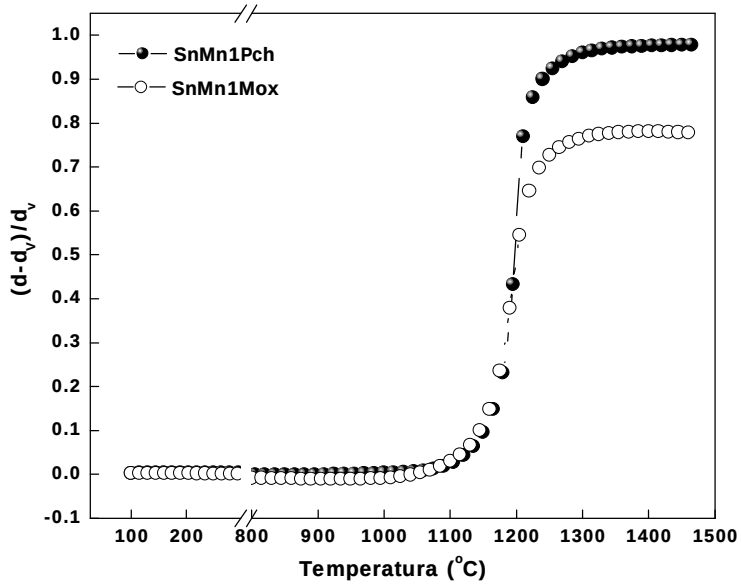

Figura 4 - Gráfico da variação da densidade normalizada de monólitos cerâmicos em função da temperatura obtido a partir de ensaio termodilatométrico (aplicação da equação 8, utilizando-se os dados obtidos da equação 7).

BIBLIOGRAFIA

[1] Mazali, I.O. Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de SnO_2. Araraquara, 1997. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Unesp. 128p.

[2] Mazali, I.O., Las, W.C., Cilense, M. The effect of preparation method and Sb content on SnO_2-CuO sintering. J. Mater. Sci., v.35, n.15, p.3325-3330, 2003.

[3] Varela, J.A., Longo, E. Princípios de sinterização em estado sólido. Parte I: modelos teóricos. Cerâmica, v. 30, n. 172, p. 95-102, 1984.

[4] Mazali, I.O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Hipertexto. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/vivencia_lqes/vivencia_lqes_meprotec.html> Acesso em 15 setembro 2006.