

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVOS A BASE DE ZINCO PARA A
SINTERIZAÇÃO A FRIO DO ÓXIDO DE ZINCO.**

ANDRÉ SANCHEZ DE TOLEDO

SÃO CARLOS - SP

2022

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Departamento
de Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito para
obtenção do título de bacharel
em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dereck Nills Ferreira
Muche

São Carlos-SP

2022



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Andre Sanchez de Toledo

RA: 727363

TÍTULO: Estudo do efeito de aditivos a base de zinco para a sinterização a frio do óxido de zinco.

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche

CO-ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

DATA/HORÁRIO: 15/09/2022, 8h30

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche	9.5	9.0
Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek	8,5	9,5
Média	9,0	9,25

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Propriedade fim x Microestrutura desejada. **11**

Figura 2 - Desenho esquemático das forças motrizes de sinterização. **12**

Figura 3 - Fluxo de íons e vacâncias movidos pela Pressão de Laplace. **13**

Figura 4 - Energia superficial por unidade de área de partículas localizadas no: a) Volume; b) Contorno de grão; c) Superfície/Interface Sólido/Vapor. **13**

Figura 5 - Mecanismos cinéticos de sinterização. **18**

Figura 6 - Desenho esquemático comparando os efeitos da solubilidade na densificação e “swelling” durante a sinterização com fase líquida. **21**

Figura 7 - Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão respectivamente. **22**

Figura 8 - Parâmetros geométricos de um modelo idealizado de duas partículas sólidas esféricas separadas por uma ponte de líquido e direção das forças de capilaridade atuantes. **25**

Figura 9 - Desenho esquemático das variáveis de processo de sinterização a frio. **26**

Figura 10 - Desenho esquemático das variáveis de processo de sinterização a frio. **26**

Figura 11 - Linha do tempo do CSP: Desenho esquemático dos mecanismos envolvidos nos processos de consolidação e densificação das microestruturas nas etapas do CSP. **27**

Figura 12 - Fluxograma para otimizar a etapa de dissolução do solvente. **28**

Figura 13 - Resumo das etapas do processo de Sinterização a Frio. **29**

Figura 14 - Prensa uniaxial de até 15 toneladas de força. **30**

Figura 15 - Jaqueta de aquecimento. **31**

Figura 16 - Fonte de corrente combinado com um termopar. **31**

Figura 17 - DRX de caracterização da amostra 1 (90% ZnO + 10% de Nitrato de Zinco). **31**

Figura 18 - DRX de caracterização da amostra 2 (90% ZnO + 10% de Citrato de Zinco). **36**

Figura 19 - DRX de caracterização da amostra 3 (90% ZnO + 5% de Nitrato de Zinco e 5% de Ácido acético). **36**

Figura 20 - DRX de caracterização da amostra 4 (90% ZnO + 5% de Citrato de Zinco e 5% de Ácido acético). **37**

Figura 21 - DRX de referência – Pó de óxido de zinco puro. **38**

Figura 22 – Ampliação de 5000x. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do composto com formulação 5 (90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético). **42**

Figura 23 – Ampliação de 10000x. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do composto com formulação 5 (90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético). **43**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ordem de magnitude típica das forças motrizes que governam diferentes fenômenos na sinterização. **16**

Tabela 2 - Formulações selecionadas para ensaio de Sinterização a Frio. **32**

Tabela 3 - Valores obtidos de densidade e densidade relativa das amostras sinterizadas a 350°C e 350 MPa. **39**

Tabela 4 - Pontos de Fusão e Ebulição dos aditivos utilizados. **41**

Justificativa do trabalho

Atualmente, o processamento e obtenção de um óxido cerâmico denso e funcional são extremamente custosos para as indústrias deste ramo, envolvendo o dispêndio de uma enorme quantidade de energia para sinterizá-los, e necessitando do aquecimento das matérias-primas a temperaturas superiores a 1000-1500 °C. Neste contexto, surgiu em 2016 uma nova técnica de sinterização de ultra-baixa energia (< 350°C) chamada Sinterização a frio, que entre outras vantagens, reduz o custo energético de processamento de óxidos, permite uma maior integração entre diferentes materiais inorgânicos e facilita o controle microestrutural do pó sinterizado.

Da literatura, podemos listar algumas das vantagens desta técnica em comparação aos processos convencionais de sinterização:

- i. Por meio de uma análise tecno-econômica dos processos de sinterização utilizados atualmente, Ibn-Mohammed et.al [20] concluiu que a técnica de sinterização à frio apresenta alto potencial econômico e competitividade devido ao baixo investimento envolvido. Pereira da Silva et.al [21] reforçou que a sinterização à frio, em comparação à técnicas como a Sinterização por faísca de plasma e a Sinterização convencional apresentou redução de 40 e 50% de energia respectivamente;
- ii. Integração entre diferentes materiais inorgânicos: Composições que exibem janelas de densificação limitadas podem ser co-sinterizado em um único monólito [2];
- iii. Integração entre diversos tamanhos de grão e estruturas: Microestruturas que pode apresentar macro-, micro-, e nano-grãos podem ser preparados em uma única etapa [2];
- iv. Compósitos orgânicos e inorgânicos podem ser preparados em um processo de uma única etapa. As temperaturas extremamente baixas são compatíveis com diversos polímeros [2];
- v. Oportunidade de explorar os mecanismos e princípios da técnica, desenvolvimento conhecimento científico e de engenharia para moldar uma nova infraestrutura de produção/síntese de materiais [2].

Objetivos do trabalho

Este trabalho visa estudar a evolução do processamento de sinterização a frio, reportada na literatura em inúmeros estudos [1-4; 13-21; 25-26]. Este trabalho visa compreender a interação entre o pó cerâmico de ZnO_(s) e o solvente reativo. Desta forma obtêm-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação de solventes orgânicos e inorgânicos, especificamente: Citrato de Zinco, Acetato de Zinco, Nitrato de Zinco, no desenvolvimento de densidade do compacto cerâmico;
- Avaliação de co-aditivos ácidos, a saber: Ácido acético;
- Obtenção da mistura reacional composta por óxido de zinco e aditivos.
- Entendimento dos parâmetros operacionais relativos à técnica de Sinterização a frio, e reprodução do método de processamento reportado na literatura utilizando aparatos/equipamentos presentes na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – Campus de São Carlos);
- Caracterização de densidade e da microestrutura obtida.

SUMÁRIO

Lista De Ilustrações.....	3
Lista De Tabelas.....	5
Justificativa Do Trabalho	6
Objetivos Do Trabalho.....	7
Introdução.....	9
1) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONCEITOS DE SINTERIZAÇÃO, SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA ASSISTIDA POR PRESSÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS ADICIONAIS.	11
1.1) FORÇA MOTRIZ PARA SINTERIZAÇÃO DE ORDEM GLOBAL.....	11
1.2) FORÇA MOTRIZ ADICIONAL PARA SINTERIZAÇÃO: PRESSÃO E REAÇÕES QUÍMICAS	14
1.3) FORÇA MOTRIZ DE SINTERIZAÇÃO: DENSIFICAÇÃO X CRESCIMENTO DE GRÃO	17
1.4) SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA.....	19
1.5) PRINCÍPIOS DA SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA.....	20
1.6) O PARÂMETRO SOLUBILIDADE.....	20
1.7) MOLHABILIDADE	22
1.8) FORÇA MOTRIZ DA SINTERIZAÇÃO COM PRESENÇA DE FASE LÍQUIDA: CAPILARIDADE	24
1.9) SINTERIZAÇÃO A FRIO (COLD SINTERING PROCESS, CSP)	25
2) ENSAIO EXPERIMENTAL	30
2.1) MATERIAIS UTILIZADOS.....	30
2.3) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
2.4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3) CONCLUSÃO	43
4) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

Introdução

As cerâmicas de maneira geral vêm sendo produzidas pelos processos de sinterização térmica desde a era Paleolítica, por milênios [1]. Desde então, a sinterização dependeu em grande parte da utilização de altas temperaturas ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) para promover o transporte de massa, a fim de se criar um corpo denso e maximizar suas propriedades termomecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas desejadas.

Geralmente mais leves, mais duras, de matéria-prima mais abundante e mais resistente à oxidação e ataques químicos, as cerâmicas cada vez mais se torna um substituto de sucesso para componentes metálicos em aplicações de engenharia [6]. As promissoras propriedades destes materiais cerâmicos levaram ao desenvolvimento e atualização constante de novas tecnologias relacionado ao processo de fabricação destes por mais de 30.000 mil anos!

Neste contexto, surge o processo de Sinterização à Frio.

Sinterização à frio têm sido elegida como uma das técnicas mais promissoras quando trata-se de economia verde, devido aos resultados surpreendentes em termos de densificação e engenharia de microestruturas reduzindo fortemente o tempo de processamento, energia e custo [1].

Randall et.al. define em poucas palavras o processo de Sinterização à Frio como o processo em que um pó inorgânico é densificado na presença de um líquido transiente em uma fração típica entre 1 e 10% em volume.

A partir desta nova rota de processamento de materiais avançados será possível minimizar a energia utilizada em mais de uma ordem de grandeza [1], reduzir significativamente a pegada de carbono, gerar uma maior integralização entre materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos; e entre microestruturas [1], reduzir a formação de fases não desejadas e obter eventualmente fases metaestáveis normalmente não acessíveis por outros métodos [6].

Neste trabalho, será realizada primeiramente uma revisão dos conceitos teóricos a respeito das técnicas de Sinterização no estado sólido e com presença

de fase líquida, e os mecanismos que regem o processo de sinterização. Como parte final introduziremos o processo de sinterização à frio abordando as principais variáveis de processo, e os principais desafios para avanço da técnica.

Como segunda parte, será realizado um experimento de Sinterização à Frio, avaliando os efeitos da escolha adequada do solvente e os mecanismos envolvidos, avaliando as propriedades mecânicas e microestruturais através das técnicas de densidade de Arquimedes, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX) em um sistema ZnO/Solvente.

1) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: CONCEITOS DE SINTERIZAÇÃO, SINTERIZAÇÃO POR FASE LÍQUIDA ASSISTIDA POR PRESSÃO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS ADICIONAIS.

1.1) Força motriz para sinterização de ordem global

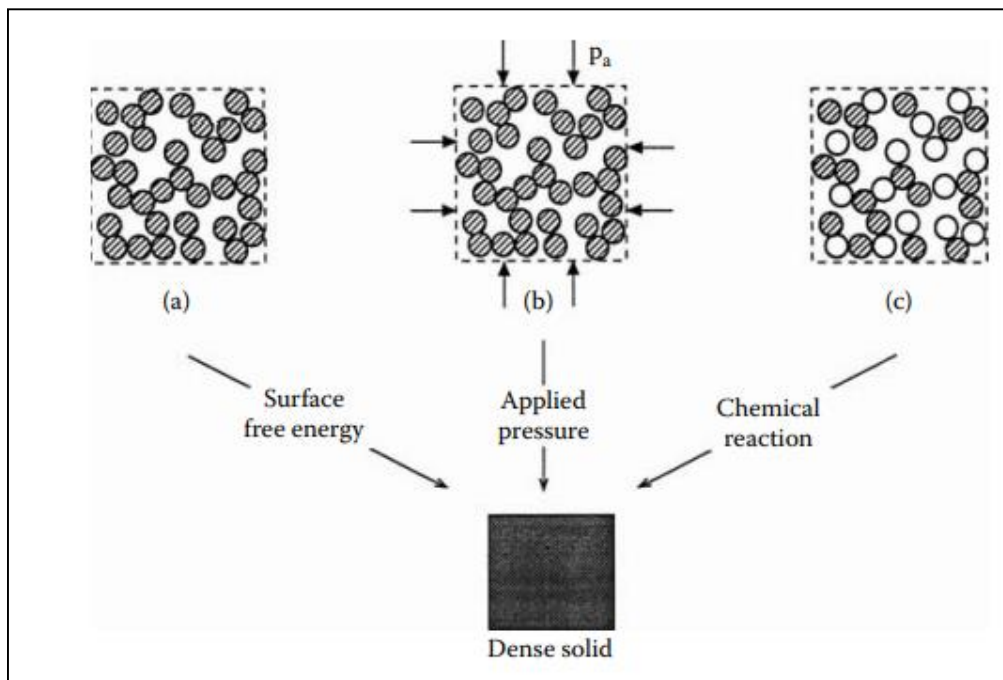
A sinterização pode ser definida como o processo através do qual um compacto de partículas de um pó é transformado em um corpo de denso de elevada resistência mecânica através do aquecimento [22]. Segue abaixo um resumo das características microestruturais almejadas no processo em função da propriedade que se deseja atingir:

Figura 1: Propriedade fim x Microestrutura desejada. Fonte: Adaptado de [22].

Propriedade	Microestrutura desejada
Alta resistência mecânica	Baixo tamanho de grão, microestrutura uniforme e livre de defeitos.
Alta dureza	Microestrutura com alta razão de aspecto
Alta resistência à fratura	Grãos largos e ausência de fase amorfa nos contornos de grão
Transparência ótica	Microestrutura livre de poros com grãos de tamanhos extremamente inferiores ou extremamente superiores ao comprimento de onda da luz sendo transmitida
Baixa perda dielétrica	Grãos uniformes e pequenos
Ótimo comportamento como varistor	Controle da química dos contornos de grão
Ótimo comportamento como Catalisador	Alta área superficial

Este é conhecidamente um processo irreversível, e assim como tal, é acompanhado por uma diminuição da energia livre do sistema. As fontes de abaixamento de energia livre são conhecidas como forças motrizes de sinterização, são elas: a curvatura das superfícies, aplicação de pressões externamente e reações químicas [23].

Figura 2: Desenho esquemático das forças motrizes de sinterização. A força motriz gerada por meio de forças aplicadas ao sistema adiciona-se às forças motrizes já atuantes, não sendo por si só suficiente para promover a sinterização. Fonte: Extraída de [23]



Existem atualmente inúmeras técnicas disponíveis para realização da sinterização. Neste tópico daremos enfoque à sinterização com presença de fase líquida e assistida por pressão. Deste modo, será possível aprofundar o entendimento da sinterização a frio por meio de conceitos já bem estabelecidos na literatura.

Iniciando pelo conceito mais básico e que rege uma sinterização convencional (No estado sólido), na ausência de pressão externa e reações químicas, a diferença de curvatura entre superfícies (Figura 3) será a principal responsável por prover a força motriz necessária para a sinterização. Neste caso, a redução da energia livre do sistema, (Indispensável termodinamicamente para que a reação ocorra) se dará pela redução da energia superficial

(Macroscopicamente) habilitado pela diferença de potencial químico entre as partículas (Microscopicamente), e movidas por uma pressão conhecida na literatura como Pressão de Laplace. Em nível microscópico, os íons se moverão em direção a regiões de menor concentração, enquanto as vacâncias irão migrar simultaneamente em direção oposta (Figura 3).

Figura 3: Fluxo de íons e vacâncias movidos pela Pressão de Laplace

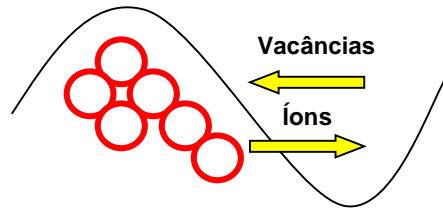
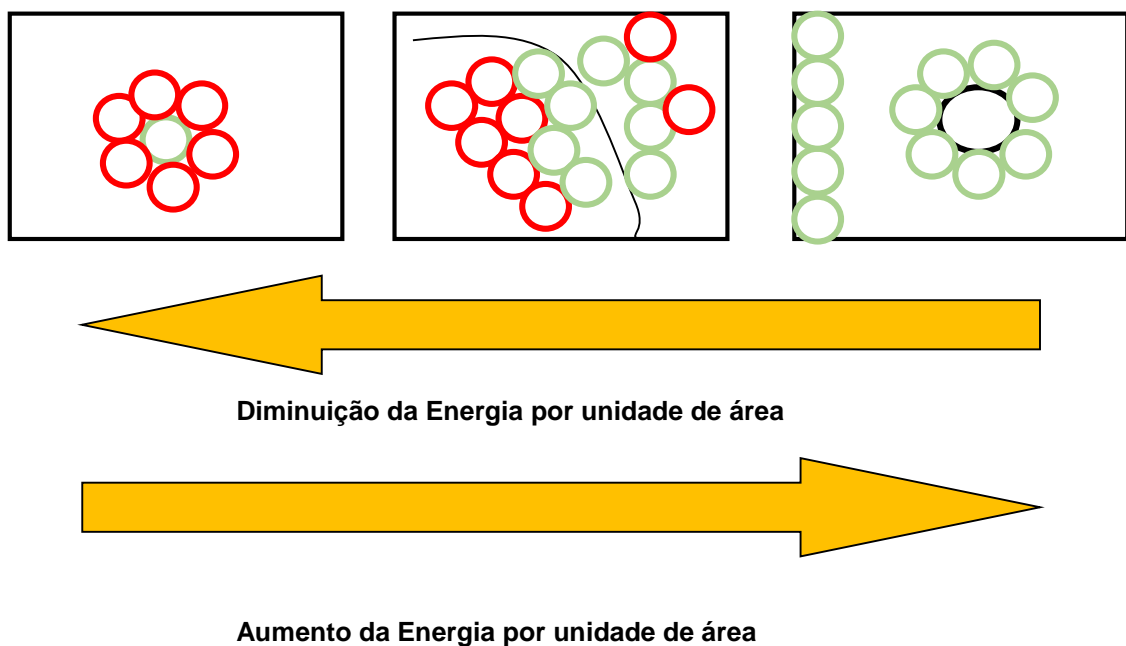


Figura 4: Energia superficial por unidade de área de partículas localizadas no: a) Volume; b) Contorno de grão; c) Superfície/Interface Sólido/Vapor. Em verde estão representados os átomos representados frente às partículas do sistema (Em vermelho).



A redução da energia livre do sistema, $\Delta G (< 0)$, do compacto pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\Delta G (< 0) = E_S = A_{SV} \gamma_{SV} = 3 \gamma_{SV} V_m / a \quad (1)$$

E_S representa o decréscimo de energia livre/energia superficial do sistema caso o compacto seja densificado completamente, γ_{SV} a energia superficial específica (por unidade de área) das interfaces sólido/vapor, V_m o volume molar ocupado pelas partículas e a o raio das partículas. Apesar de esta equação ser válida para vidros, a equação 1 não prevê a formação de contornos de grãos, como ocorrerá para materiais policristalinos. Considerando, neste caso, o balanço entre a redução de energia superficial E_S e seu aumento devido à criação de contorno de grãos, teremos:

$$\Delta G (< 0) = E_S = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{gb}\gamma_{gb} \quad (2)$$

A_{gb} representa a área superficial gerada pela criação de novos contornos de grão e γ_{gb} a energia superficial do contorno.

Em nível microscópico a sinterização é movida pela diferença de potencial químico, implicando numa tensão ou potencial de sinterização representada pelas seguintes equações:

$$E_S = 2\gamma_{SV}/r \quad (3)$$

Onde "r" representa o raio dos poros do compacto. Para um sistema policristalino, temos que:

$$E_S = \left(\frac{2\gamma_{SV}}{r}\right) + \left(\frac{2\gamma_{gb}}{r}\right) \quad (4)$$

1.2) Força motriz adicional para sinterização: Pressão e Reações químicas

Podemos adicionar como auxiliador do processo de sinterização, atuando como uma força motriz adicional ao sistema, a aplicação de pressão ou o uso da força motriz proveniente de reações químicas.

A mudança de energia livre que acompanha uma reação química pode ser mensurada através da seguinte equação:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{eq} \quad (5)$$

Em que R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta do experimento e K_{eq} a constante de equilíbrio para a reação. Na prática, dificilmente se utiliza reações químicas para promover uma força motriz adicional para o processo de sinterização devido ao complexo controle da reação química concomitantemente à sinterização e seus efeitos na microestrutura final desejada.

A utilização de pressão, por sua vez, é uma técnica que vem se popularizando nas últimas décadas. Ela pode ser aplicada aos processos de sinterização de duas formas: em uma direção (Uniaxialmente) ou Isostaticamente, normalmente associada a processos de aquecimento. A aplicação de pressão externa atuará em processos de sinterização de baixa energia (< 350 °C, como por exemplo, a Sinterização à Frio) provendo a maior parte da força motriz necessária para a densificação do corpo sólido. O trabalho fornecido para o sistema pela prensagem para um mol de partículas pode ser aproximado pela seguinte expressão:

$$W = p_a V_m \quad (6)$$

Em que p_a representa a pressão aplicada, V_m o volume molar das partículas e W o trabalho fornecido ao sistema que promoverá a densificação. Para estabelecer uma ideia de escala em termos de força motriz, segue abaixo alguns processos relacionados à sinterização de um corpo sólido, assumindo algumas variáveis para fins comparativos.

Process	Driving force	Typical values, J/mol [†]	Comments
Fracture (Chap. 11)	$V_m \sigma^2 / (2Y)$	0.5	σ is stress at failure and Y is Young's modulus
Grain growth (Chap. 10)	$2\gamma_{gb}/r$	20.0	γ_{gb} is grain boundary energy, and r is radius of a particle
Sintering or coarsening (Chap. 10)	$2\gamma/r$	100.0	γ is surface energy term (Chap. 4)
Creep (Chap. 12)	σV_m	1000.0	σ is applied stress and V_m , molar volume
Crystallization (Chap. 9)	$\Delta H \Delta T / T_m$	3000.0	ΔH is enthalpy of transformation, ΔT is undercooling, and T_m is melting point
Interdiffusion (Chap. 7)	$RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$	5000.0	Assuming ideal solution [see Eq. (5.11)]
Oxidation (Chap. 7)	ΔG_{form}	50,000.0–500,000.0	ΔG_{form}° free energy of formation of oxide-normalized to a per-mole-of-oxygen basis

[†] Assumptions: 1000 K, molar volume: $10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ($10 \text{ cm}^3/\text{mol}$); $r = 1 \mu\text{m}$, $\gamma = 1 \text{ J m}^{-2}$; $\sigma = 100 \text{ MPa}$.

Tabela 1: Ordem de magnitude típica das forças motrizes que governam diferentes fenômenos na sinterização.

Destaque na tabela para as 3 forças motrizes envolvidas no processo de sinterização explicitada até o momento, e para o fenômeno de crescimento de grão que será discutido no tópico à seguir. Em ordem crescente de energia teremos: Crescimento de grão < Densificação << Pressão externa aplicada <<< Fenômenos químicos como a oxidação.

Vale ressaltar também que, em geral, a cinética de uma reação, será proporcional à força motriz da mesma ($Taxa_R \propto F_m$) que explicará em partes o motivo de uma sinterização com presença de fase líquida densificar mais rapidamente a microestrutura que a sinterização no estado sólido. (Mais detalhes no tópico “Sinterização com presença de fase líquida”).

1.3) Força Motriz de Sinterização: Densificação x Crescimento de Grão

O termo crescimento de grão pode ser definido como um aumento no tamanho de grão de uma fase única sólida ou em uma matriz contendo uma segunda fase [22]. A força motriz deste fenômeno terá a mesma fonte que o processo de densificação, a redução de energia livre no sistema promovido pela redução da energia interfacial. Esta redução se dará pela diminuição na área total dos contornos de grão e das superfícies sólido-vapor (Associados às energias interfaciais γ_{gb} e γ_{sv} respectivamente). Da equação 2, enquanto a densificação faz com que γ_{sv} se torne γ_{gb} ou γ_{volume} com o aumento da temperatura, o crescimento de grão reduz as áreas das interfaces de maior energia A_{sv} e A_{gb} .

Microscopicamente, percebe-se que o fenômeno, assim como a densificação, é regido pela diferença de potencial químico entre as partículas, e impulsionada pela Pressão de Laplace. Macroscopicamente, o que acontece é o englobamento de grãos menores por grãos de maior diâmetro e um consequente aumento do diâmetro médio dos grãos do sistema. Em sistemas porosos podemos dividir o crescimento de grão em crescimento normal, também chamado de “coarsening” (Tradução livre para desproporcionamento) e o crescimento anormal, exagerado ou descontínuo de grão.

O crescimento normal se dá com um aumento nos diâmetros médios de grão e de poro no sistema como um todo, mantendo um baixo desvio do diâmetro médio dos grãos, e do formato de cada um deles. No caso do crescimento anormal, grãos isolados crescerão mais rapidamente que os demais. Neste tópico daremos enfoque apenas ao primeiro.

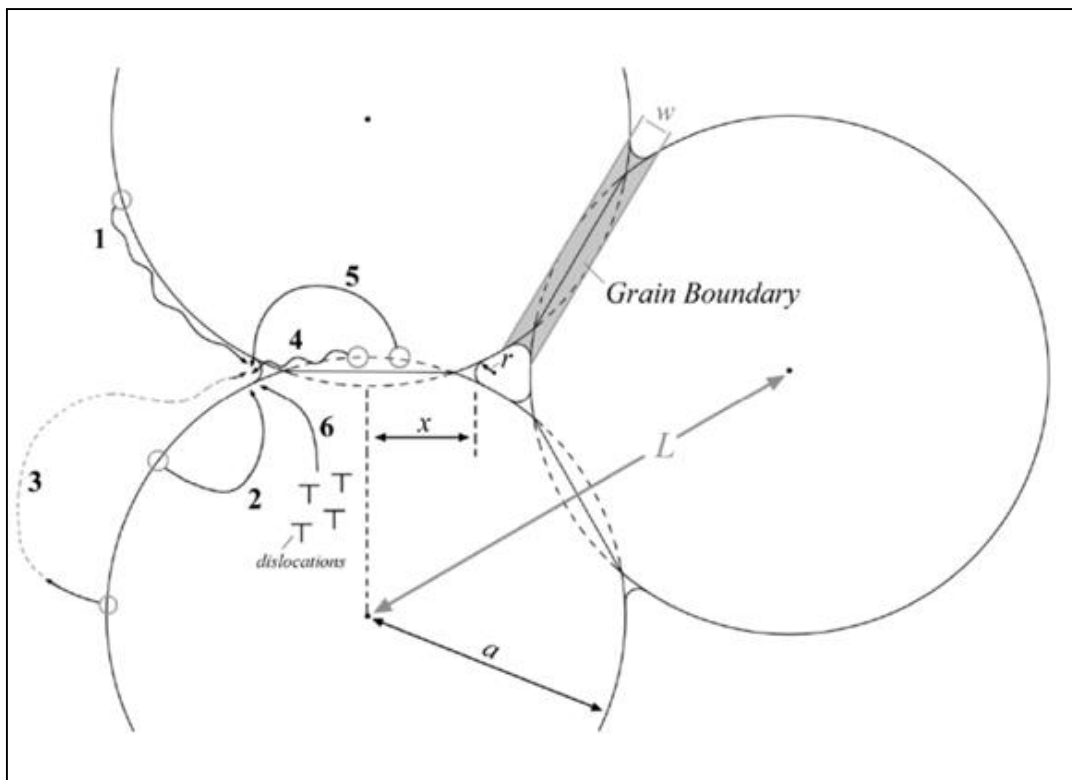
Para sinterizações convencionais, o processo de coarsening segue a equação 7 [2]:

$$G^N - G_0^N = t K_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

Em que C_0 representa o tamanho de grão inicial, t o tempo de sinterização, N a cinética do tamanho de grão, K_0 uma constante, Q a energia de ativação aparente para o crescimento de grão, R a constante dos gases, e T a temperatura absoluta do processo. A variável N neste caso, terá significado físico apenas quando $n = 2$ que prevê um crescimento parabólico do grão com o tempo t (proporcional a $\Delta G/\Delta t$).

Para explicitar quais são os mecanismos que ocorrem na prática durante a sinterização e que podem ou não levar à densificação, segue abaixo a Figura 5, ilustrando quais são os caminhos que um átomo poderá percorrer durante a sinterização e será o efeito do transporte atômico/mássico na formação da microestrutura.

Figura 5 – Mecanismos cinéticos de sinterização: Mecanismo não densificantes (Crescimento do pescoço sem densificação): 1) Difusão da superfície pela superfície, 2) Difusão da superfície pelo contorno, 3) Evaporação/Condensação (Transporte de Vapor); Mecanismos densificantes: 4) Difusão do contorno de grão pelo contorno de grão, 5) Difusão do contorno de grão pelo volume, 6) Difusão do volume pelo volume. Fonte: Extraído de [27]



Devido à complexidade envolvendo os mecanismos cinéticos de sinterização, não nos aprofundaremos especificamente neste tópico nesta revisão teórica. Entretanto, retomaremos alguns conceitos abordados durante a discussão dos resultados experimentais da parte II deste trabalho.

1.4) Sinterização com fase líquida

A sinterização por fase líquida se refere ao processo de sinterização no qual uma proporção do material sendo sinterizado está no estado líquido (< 35-40% em volume). O líquido neste caso tem como função auxiliar a evolução microestrutural na sinterização. Podemos enumerar 3 principais objetivos para uso desta técnica:

- Acelerar a densificação garantindo uma densificação uniforme;
- Acelerar o crescimento de grão;
- Produzir propriedades específicas de contorno de grão;

No caso do processo de sinterização a frio, que será discutido com maiores detalhes nos tópicos posteriores, o processo relacionado é chamado de sinterização ativada. Neste caso, a técnica tem por objetivo utilizar quantidades pequenas de aditivos (< 15% em volume) que segregarão fortemente nos contornos de grão, acelerando a densificação da microestrutura. Os princípios envolvidos na sinterização por fase líquida são extremamente semelhantes ao processo de sinterização ativada, diferenciando-se apenas pela quantidade de aditivo utilizada, que é geralmente inferior na segunda. Com isso, por meio de princípios e mecanismos de transporte de massa já bem estabelecidos na literatura sobre sinterização com fase líquida, procuraremos entender técnicas de sinterização recém-descobertas.

1.5) Princípios da Sinterização com fase líquida

Estabelecendo um comparativo com a sinterização por estado sólido, o método de sinterização com presença de fase líquida sofre menor impacto de desvios no empacotamento das partículas e sua distribuição granulométrica, é um processo mais rápido e mais econômico que a sinterização por estado sólido. Por este motivo, a maioria das cerâmicas são comercialmente sinterizadas por este método. O líquido tem a função de facilitar o transporte de massa, reduzir o atrito entre partículas e introduzir forças de capilaridade que resultam na dissolução do sólido, na diminuição da razão de aspecto das partículas (Arredondamento), e em um rápido rearranjo das partículas sólidas. No processo de sinterização com presença de fase líquida a composição dos sólidos iniciais é composta de modo que haja a formação de uma fase líquida durante a etapa de aquecimento.

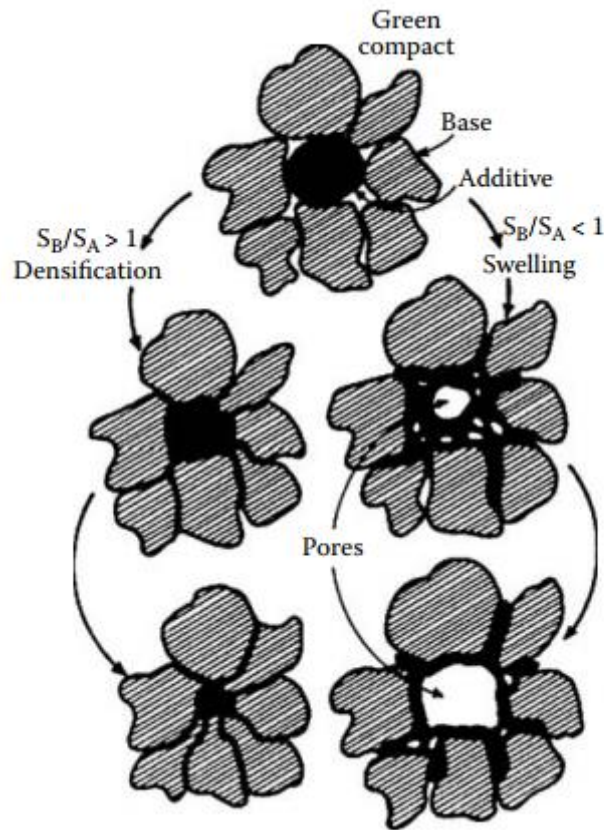
Durante a sinterização com presença de fase líquida, a composição química do líquido é continuamente alterada pela dissolução das partículas sólidas do meio. A penetração da fase líquida na estrutura dependerá essencialmente da viscosidade do líquido e da molhabilidade do líquido no particulado.

O líquido formado deve ser capaz de dissolver a fase sólida e molhá-la.

1.6) O parâmetro Solubilidade

Durante a sinterização com presença de fase líquida, é indispensável que o sólido apresente uma ótima solubilidade no líquido, pois é por meio da dissolução e precipitação do sólido no líquido que os mecanismos de aceleração da densificação e transporte de massa ocorrerão. Por outro lado, uma alta solubilidade do líquido pode vir a gerar uma fase líquida transiente de difícil controle, além de causar um fenômeno denominado “encharcamento” que prejudicará a densificação [22] (Figura 6).

Figura 6: Desenho esquemático comparando os efeitos da solubilidade na densificação e “swelling” durante a sinterização com fase líquida. Fonte: Extraído de [22]



Segue abaixo a equação que rege a solubilidade do soluto no solvente.

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \frac{2\Omega\gamma_{ls}}{kTa} \quad (8)$$

Em que S representa a solubilidade da partícula de raio “a” no líquido, S_0 a solubilidade em equilíbrio do sólido no líquido em uma interface planar, γ_{sl} a energia específica da interface sólido-líquido, Ω o volume atômico, “k” a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta [22]. Fatores importantes

desta equação são de que a solubilidade do sólido no líquido aumenta com a redução no tamanho de partícula e reduz com o aumento da temperatura.

Outro fator de extrema importância que devemos garantir para que haja uma boa interação sólido-líquido é a capacidade do líquido de molhar o sólido.

1.7) Molhabilidade

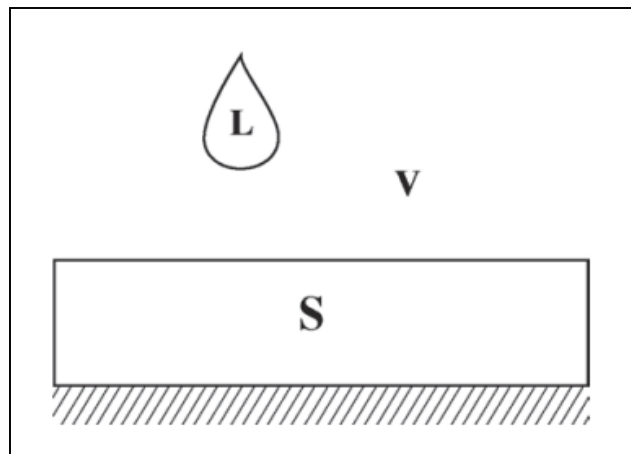
Em nível molecular, quando se diz que a adesão entre o líquido e o sólido supera a coesão entre as moléculas do líquido dizemos que o líquido molhará o sólido. A molhabilidade do líquido pode ser explicada termodinamicamente com base nas energias interfaciais de um sistema sólido-líquido-vapor (Figuras 7a e 7b). Antes do molhamento, a energia livre do sistema será a Energia das superfícies líquido/vapor e da superfície sólido/vapor separadamente [24]:

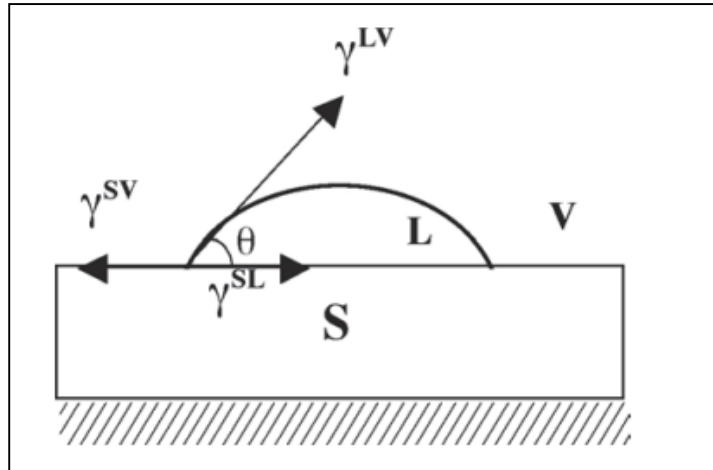
$$G_a = E_S = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{LV}\gamma_{LV} \quad (9)$$

Quando uma gota toca a fase sólida (Figura 7b), a área individual sólido e líquido desaparece, dando lugar a uma nova área sólido-líquido A_{SL} e a sua respectiva área superficial [24]:

$$G_b = E_S = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SL}\gamma_{SL} \quad (10)$$

Figura 7: Representação do molhamento (a) antes e (b) depois da adesão respectivamente.
Fonte: Extraído de [24].





Em sua essência, o que acontece é uma substituição da energia interfacial da superfície sólido/vapor γ_{SV} por uma combinação das energias interfaciais das superfícies líquido/sólido γ_{LS} e líquido vapor γ_{LV} . [22]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (11)$$

O líquido molhará a superfície se a substituição dessas energias interfaciais implicar na redução da energia interfacial total e consequente redução da energia livre do sistema associada. Portanto, valores elevados de γ_{SV} e valores reduzidos de γ_{SL} e γ_{LV} implicarão em uma melhor capacidade de molhamento do líquido.

Existe uma dificuldade atualmente em determinar as variáveis γ_{LS} e γ_{SV} , no entanto, ΔG pode ser determinado como uma função de γ_{LV} , obtendo-se a Equação de Young abaixo:

$$\Delta G = -\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (12)$$

Por definição [24] tem-se que: quando $\theta > 90^\circ$ não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total [24].

1.8) Força motriz da Sinterização com presença de fase líquida: Capilaridade

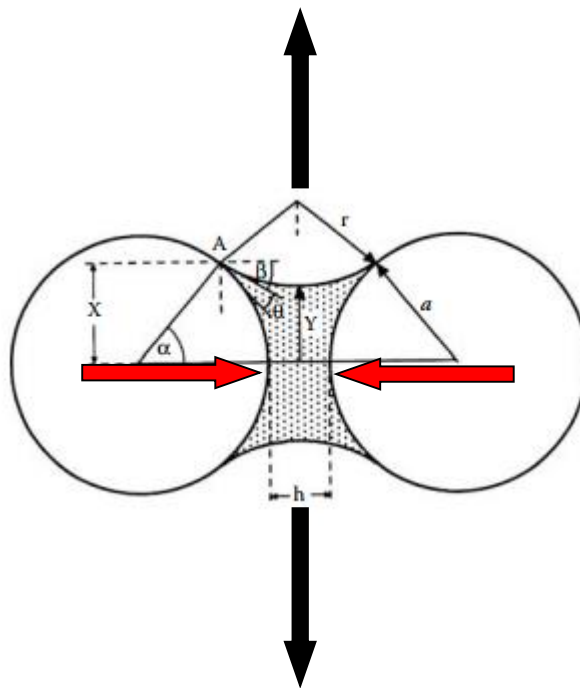
Quando sólidos e líquidos estão presentes juntos em um sistema, forças capilares resultantes de tensões superficiais líquido-sólido-poro são geradas [22]. Assumindo que o líquido irá molhar e espalhar nas superfícies sólidas, as interfaces sólido-vapor serão continuamente eliminadas formando poros no líquido. Similar à equação (3) para sinterização no estado sólido, na presença de fase líquida, a redução das áreas das interfaces líquido-vapor será a força motriz para a densificação.

$$p = -2\gamma_{LV}/r \quad (13)$$

Neste sistema, a pressão no líquido será inferior à pressão no poro gerando forças capilares compressivas que atuarão aproximando partículas sólidas vizinhas. A origem das forças atrativas será uma combinação da força exercida pela diferença de potencial através dos meniscos (Em vermelho na Figura 8), resultantes da sua curvatura [22] e da componente da superfície líquido/vapor normal às duas superfícies (Em preto na Figura 8). Podemos concluir, da Equação 13, que a pressão capilar será tanto maior quanto menor o tamanho do poro existente ($p \propto 1/r$), promovendo assim, o preenchimento primeiro dos poros menores e em sequência os poros maiores, ou ainda, um fluxo de líquido de regiões com poros maiores para regiões com poros menores.

Um fator que deve ser sempre levado em consideração é que o transporte de partículas em uma sinterização com fase líquida é significativamente maior do que em uma sinterização no estado sólido convencional. Isto significa que há uma maior velocidade de difusão dos átomos nos contornos de grão, facilitando que haja tanto a densificação, quanto os mecanismos relativos ao crescimento de grão.

Figura 8: Parâmetros geométricos de um modelo idealizado de duas partículas sólidas esféricas separadas por uma ponte de líquido e direção das forças de capilaridade atuantes.
Fonte: Adaptado de [23]



1.9) Sinterização a frio (Cold Sintering Process, CSP)

1.9.1) Definição

Em 2016, Randall e sua equipe introduziram e patentearam o processo chamada Sinterização à frio (CSP, Cold Sintering Process) para fabricação de cerâmicas e compósitos. Esta técnica pode ser definida como um processo de sinterização de ultra-baixa energia ($< 350^{\circ}\text{C}$), em que um pó cerâmico é misturada como uma fase transiente de transporte de íons (normalmente um solvente líquido) e prensado uniaxialmente (100 – 500 MPa), promovendo os mecanismos difusionais capazes de densificar a microestrutura. [1].

Segue abaixo um desenho esquemático das principais variáveis envolvidas no processo.

Figura 9: Desenho esquemático das variáveis de processo de sinterização a frio. Fonte: Extraído de [1]

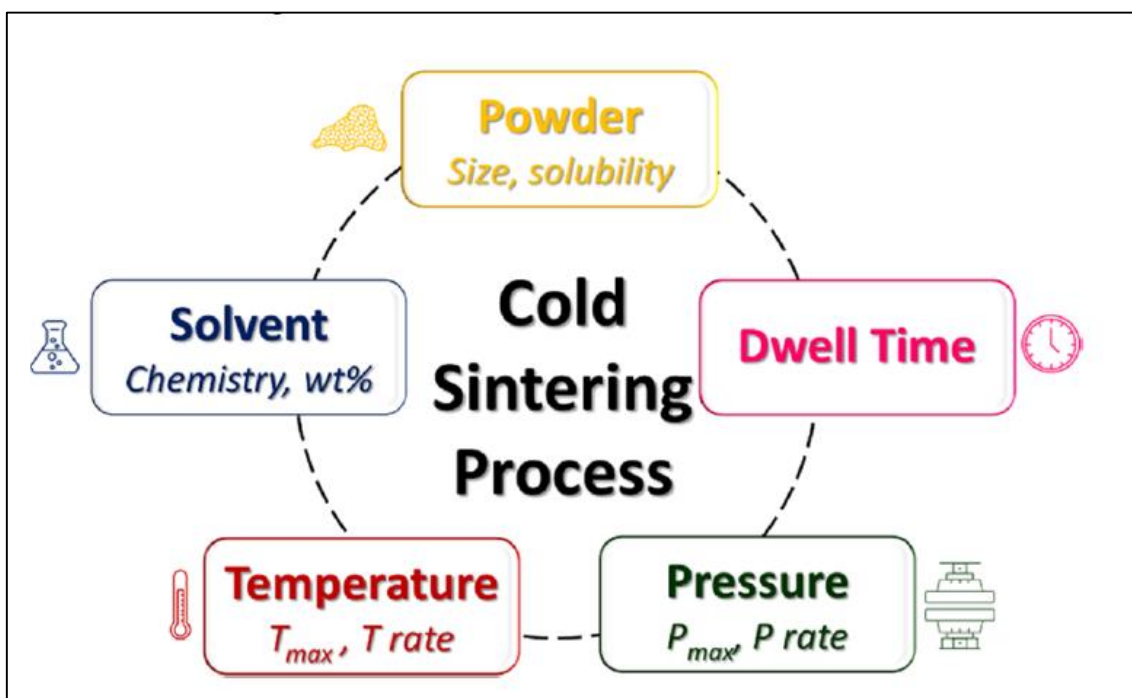
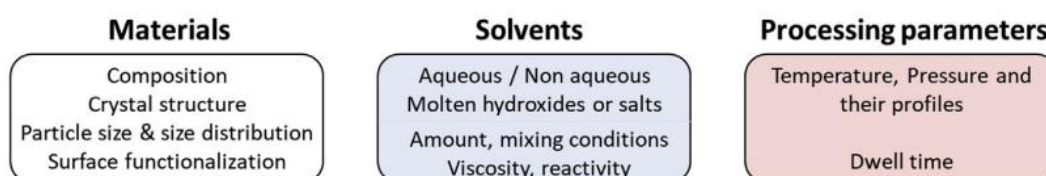


Figura 10: Desenho esquemático das variáveis de processo de sinterização a frio. Fonte: Extraído de [1]



A influência de cada uma destas variáveis será detalhada nos tópicos seguintes, dando enfoque ao Solvente, parâmetro que será avaliado experimentalmente na parte II deste trabalho.

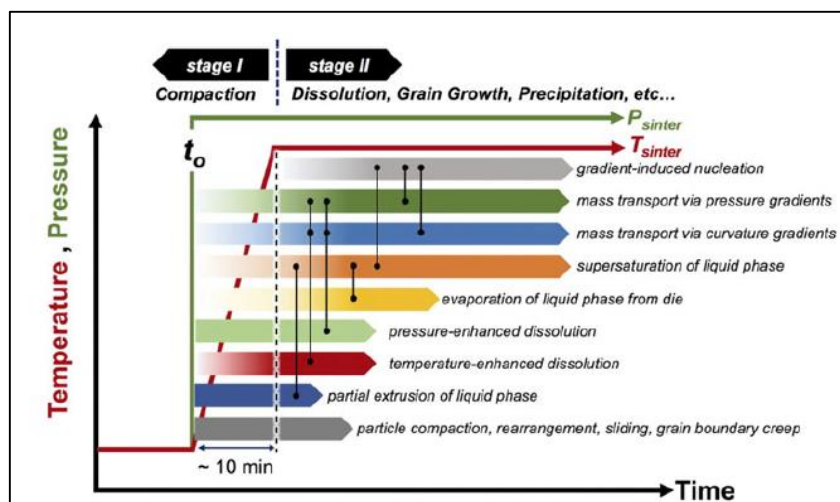
1.9.2) Como funciona?

Estendendo a definição do processo de sinterização à frio, esta técnica incluirá inúmeras etapas de rearranjo estrutural em ordem micro/nanométrica, envolvendo uma pequena fração de líquidos ou vapores (De 1 a 10% em peso). A fase líquida deve ser carregada com espécies iônicas móveis (Pré-carregadas com grupos catiônicos de interesse ou capaz de dissolver o particulado). Estas auxiliarão no processo de transporte de massa, através da combinação dos mecanismos de **dissolução, precipitação e nucleação**, que são ativados pela combinação de pressão e calor.

Com base na análise de inúmeros sistemas de materiais que utilizaram a técnica de Sinterização à Frio (CSP) para obtenção de um corpo denso, será proposto à seguir um modelo inicial para este processo composto por 2 etapas. [2]. Este modelo fundamenta-se em princípios clássicos de sinterização de corpos cerâmicos e na teoria de sinterização através de processos hidrotérmicos.

Na etapa inicial, predominam-se os efeitos da pressão e do rearranjo inicial das partículas enquanto a segunda etapa, os efeitos da precipitação e dissolução dos solventes auxiliados por temperatura e pressão.

Figura 11: Linha do tempo do CSP: Desenho esquemático dos mecanismos envolvidos nos processos de consolidação e densificação das microestruturas nas etapas do CSP. Neste desenho, a temperatura é aplicada após aplicação da pressão. As linhas verticais pretas indicam os mecanismos citados com forte correlação/interação. Fonte: Extraído de [2].

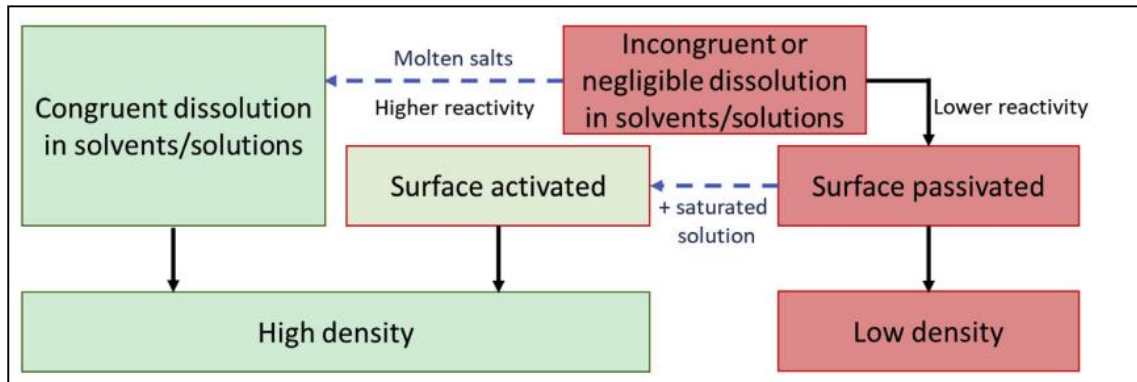


No estágio inicial (Estágio I), a motriz da sinterização é regida pela força mecânica uniaxial, podendo ser aplicado pelo processo de prensagem convencional ou variações deste processo. O solvente utilizado no processo, nesta etapa, auxiliará na prensagem melhorando a lubrificação entre partículas.

Além disso, pode haver também um aumento local de solubilidade assistida pela pressão. A maior facilidade de contato entre as partículas facilita o preenchimento dos interstícios aumentando a área de superfície para o deslizamento de partículas. Estes aspectos facilitam a compactação do pó em relação a um particulado seco, estabelecendo o CSP como um processo dinâmico, dado que interação entre a pressão e o líquido pode gerar vazamentos, tornando o controle dos parâmetros de processo ainda mais essencial.

No segundo estágio, o particulado prensado é submetido a um aquecimento gradual de temperatura (até < 350 °C), sob pressão constante ou variável de até 500 MPa. A solubilidade da mistura no líquido é gradualmente aumentada com a temperatura, até a formação de um líquido supersaturado, que é ainda mais intensificado com a evaporação gradual do líquido. Na etapa de dissolução, devemos garantir que sua cinética seja adequada. Para isso, devemos assegurar que ocorra uma dissolução total do soluto (dissolução congruente) [18] impedindo uma possível passivação da partícula (Formação de uma fase intermediária vítrea/amorfa entre as superfícies das partículas e fase cristalina) que dificultaria a cristalização da microestrutura. [18-19]. Estudos recentes mostram que os problemas de dissolução podem ser evitados utilizando solventes quimicamente mais ativos como hidróxidos fundidos e sais, ou por etapas intermediárias de recozimento com objetivo de cristalizar a fase de transição amorfa/vítrea [18]. Segue abaixo um desenho esquemático dos parâmetros chave para otimizar a etapa de dissolução na Sinterização a frio:

Figura 12: Fluxograma para otimizar a etapa de dissolução do solvente. Fonte: Extraído de [18]



Um fator de destaque nesta etapa é a pressão. A pressão irá prover em adição à temperatura, a força motriz necessária para o empescoçamento e aproximação dos centros das partículas durante a Sinterização a frio. Além disso, a punção uniaxial aplicada na prensa irá facilitar o deslizamento entre partículas, e gerar gradientes de tensão nos contatos entre os grãos, servindo como força motriz adicional para o transporte de massa.

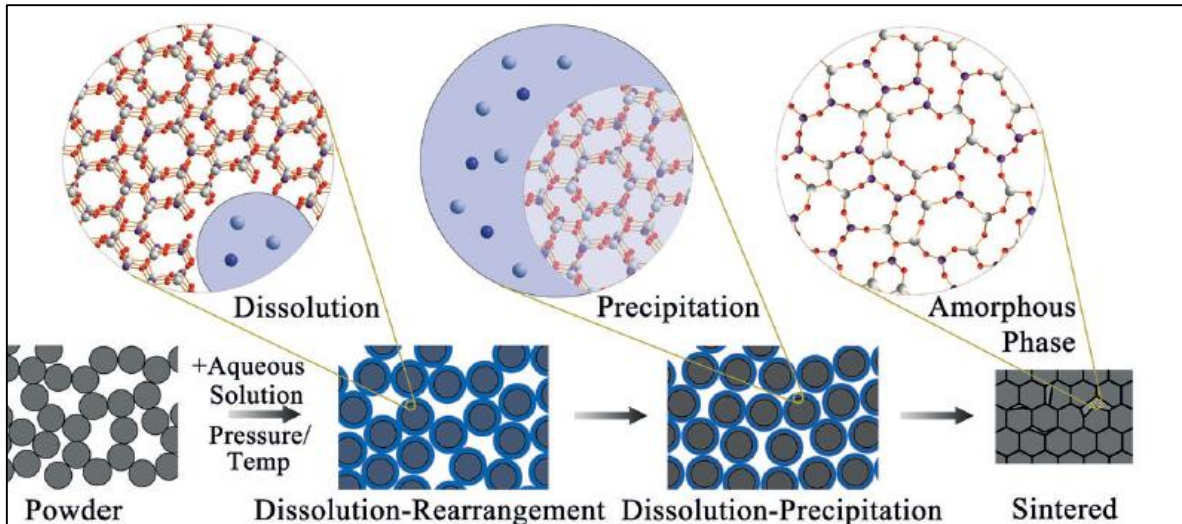
O processo perdura até a supersaturação do líquido atingir seu limite. Nesta etapa, dá-se início à precipitação/nucleação. A nucleação pode ocorrer de 3 formas: Heterogênea, Homogênea ou através da formação de um componente intermediário metaestável, consequência de uma dissolução incongruente e que fará a ligação entre o soluto inicial e os produtos finais.

A nucleação heterogênea irá ocorrer quando as espécies dissolvidas precipitarem em sítios superficiais com baixo potencial químico. Este processo minimizará a energia livre por meio da redução da área superficial e consequente substituição das interfaces sólido-líquido por interfaces de contorno de grão sólido-sólido, à medida que os interstícios entre partículas são preenchidos.

No caso da precipitação homogênea, novos cristais serão precipitados nos interstícios entre grãos. Gradientes de pressão e/ou químicos nestes interstícios são fatores que facilitam a nucleação por este mecanismo. O estudo de Randall et al. [2] revelou que os novos cristais formados serão significativamente menores que o pó inicial ($\approx 2 \mu \times \approx 100 \text{ nm}$) neste caso.

Segue abaixo um resumo das etapas da Sinterização a frio abordadas nesta revisão:

Figura 13: Resumo das etapas do processo de Sinterização a Frio. Fonte: Extraído de [26]



2) ENSAIO EXPERIMENTAL

Como matriz de estudo, objetiva-se a aplicação de diferentes aditivos (Agentes de Sinterização) em um sistema composto por partículas de ZnO, e submetidos a um processo de sinterização de ultra baixa energia ($< 350^{\circ}\text{C}$) auxiliado por pressão (Prensagem Uniaxial).

Tais experimentos realizados têm como objetivo entender os mecanismos que envolvem a adição de agentes de sinterização na promoção do transporte de massa em processos de sinterização de ultra baixa energia ($< 300^{\circ}\text{C}$), com a finalidade de garantir uma densificação eficiente do produto final assegurando-lhe propriedades físico-químicas de alto interesse mercadológico.

2.1) Materiais utilizados

A configuração experimental utilizada para realização do processo de sinterização de ultra-baixa energia é apresentada abaixo e envolve:

- Molde e jaqueta de aquecimento 600 W – 220V
- Controlador de temperatura e um termopar anexado;

- Prensa Uniaxial de 15 toneladas;
- Reagentes para formulação do sistema: Óxido de Zinco (Óxido de Zinco \cong 100% em peso, Alfa Aesar, Acetato de Zinco (>95% em peso, Alfa Aesar) Citrato de Zinco (\cong 100% em peso, Alfa Aesar), Nitrato de Zinco (Nitrato de Zinco Hexahidratado, >95% em peso, Alfa Aesar) e Ácido Acético Glacial (\cong 100%), Grafita (Pó de grafite).
- Almofariz e Pistilo;
- Papel manteiga para pesagens das amostras.

Figura 14: Prensa uniaxial de até 15 toneladas de força



Figuras 15 e 16: Jaqueta de aquecimento e fonte de corrente combinado com um termopar, respectivamente.



2.3) Procedimento experimental

Baseado nos experimentos realizados por Randall et.al [1-4; 13-21; 25-26] foram selecionadas cinco composições com combinações de 5 a 10% em peso dos seguintes aditivos : Nitrato de Zinco, Citrato de Zinco, Acetato de Zinco, e Ácido Acético Glacial, como ilustrado abaixo:

Amostras	Formulação (% em peso)
1	90% ZnO + 10% Nitrato de Zinco
2	90% ZnO + 10% Citrato de Zinco
3	90% ZnO + 5% Nitrato + 5% Ácido acético Acético)
4	90% ZnO + 5% Citrato + 5% Ácido acético
5	90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético

Tabela 2: Formulações selecionadas para ensaio de Sinterização a Frio.

As amostras de ZnO_(s) puro e dos aditivos foram devidamente pesadas e misturadas por 20 minutos utilizando um almofariz e um pilão, a fim de se obter uma mistura homogênea. As amostras foram então acondicionadas em um molde metálico de 10mm de diâmetro interno, juntamente à grafita para facilitar a remoção da peça após a finalização do processo. Cada uma das amostras foram prensadas com pressão de 300 MPa e aquecidas continuamente, iniciando-se em temperatura ambiente, até uma temperatura de 350°C. A temperatura foi mantida no patamar de 350°C por 60 minutos totalizando 2h45 de tempo de aquecimento.

Para análise das propriedades físico-químicas e microestruturais obtidas no processamento, as técnicas de Difractometria de raios-X (DRX), densidade de arquimede e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas.

2.3.1) Técnicas de Caracterização: Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de Difratometria de Raios-X (DRX) é um método bastante conhecido utilizado para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, neste caso cerâmico. O princípio da técnica baseia-se no espalhamento/difração dos raios-X incidentes sobre a amostra em direções específicas, sendo possível determinar qualitativamente e quantitativamente as fases cristalinas ali presentes, ou até mesmo o tamanho dos cristais da amostra cerâmica.

Neste método, o equipamento de Difratometria incide raios-X na direção do material, e parte destes raios são difratados, enquanto parte continuam seguindo sua trajetória. Capta-se então a diferença de energia entre a onda incidente e a difratada, além da distância extra percorrida até a difração, obtendo deste modo os dados necessários para determinar as características cristalográficas do material.

O fenômeno de difração de raios X é descrito pela Lei de Bragg [28]:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (14)$$

Em que:

- n é um número natural > 0
- λ o comprimento de onda dos raios-X
- d_{hkl} , o espaçamento interplanar os planos de difração que causam interferência construtiva (hkl são os índices de Miller) [28].
- θ , o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o raio difratado e o incidente)

As análises de difratometria das amostras foram realizadas em intervalos de varredura de 2θ entre 20 e 90°. O ensaio foi realizado no LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural) da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) – Campus de São Carlos.

2.3.2) Técnicas de Caracterização: Densidade de Arquimedes

A densidade absoluta de um material pode ser determinada pelo método ou princípio de Arquimedes. Este pode ser anunciado da seguinte forma: “Um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de líquido deslocado” [29].

A densidade de um monólito (corpo sólido) não poroso pode ser definida como a relação entre a massa do monólito, e a massa de um volume igual à de um líquido, por meio da seguinte relação:

$$d_{sólido} = \frac{m_s}{m_u - m_i} \cdot d_a \quad (15)$$

Onde:

- $d_{sólido}$ é a densidade do sólido em kg/m^3 (SI: Sistema internacional de unidades) ou g/cm^3 .
- m_s é a massa do sólido seco em gramas ou kilogramas.
- m_u é a massa do sólido úmida.
- m_i é a massa do sólido imerso em água.

Para o experimento em questão, utilizou-se uma balança de precisão para realização das medidas após a finalização do procedimento experimental. Estas medidas serviram como referência para mensurar a eficácia do processo de sinterização de ultra-baixa temperatura. Comparou-se os resultados obtidos com a densidade teórica do $\text{ZnO}_{(s)} = 5,61 \text{ g/cm}^3$ por meio da densidade relativa (Razão entre a densidade obtida experimentalmente e a densidade teórica).

2.3.3) Técnicas de Caracterização: Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Após o experimento, as superfícies das amostras foram devidamente limpas, embutidas em resina polimérica e polidas para dar seguimento à caracterização utilizando um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura. Utilizou-se o FEI Inspect S 50, pertencente ao LCE da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) – Campus de São Carlos.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV [16]. A parte positiva em relação ao filamento atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. Conforme a varredura acontece, esta emite elétrons secundários que são captados por um detector. A imagem é então formada e gerada em computador.

Utilizou-se este método de caracterização para avaliação da microestrutura da composição 5 (90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético).

2.4) Resultados e Discussão

2.4.1) Análise de Difratoimetria de Raios-X (DRX)

As Figuras 17,18,19 e 20 apresentam as difrações de raios-X do composto sinterizado das amostras 1 a 4. A Figura 21 apresenta a difração de raios-X do pó inicial de óxido de zinco. Os picos foram indexados de acordo com a literatura à ficha cristalográfica JCPDS 36-1451 referentes à estrutura Wurtzita do ZnO_(s). Não foram identificadas fases secundárias para nenhuma das amostras analisadas, assemelhando-se à difratometria do pó inicial de óxido de zinco em termos de composição e tamanho de grão (Figura 21).

Figura 17: DRX de caracterização da amostra 1 (90% ZnO + 10% de Nitrato de Zinco)

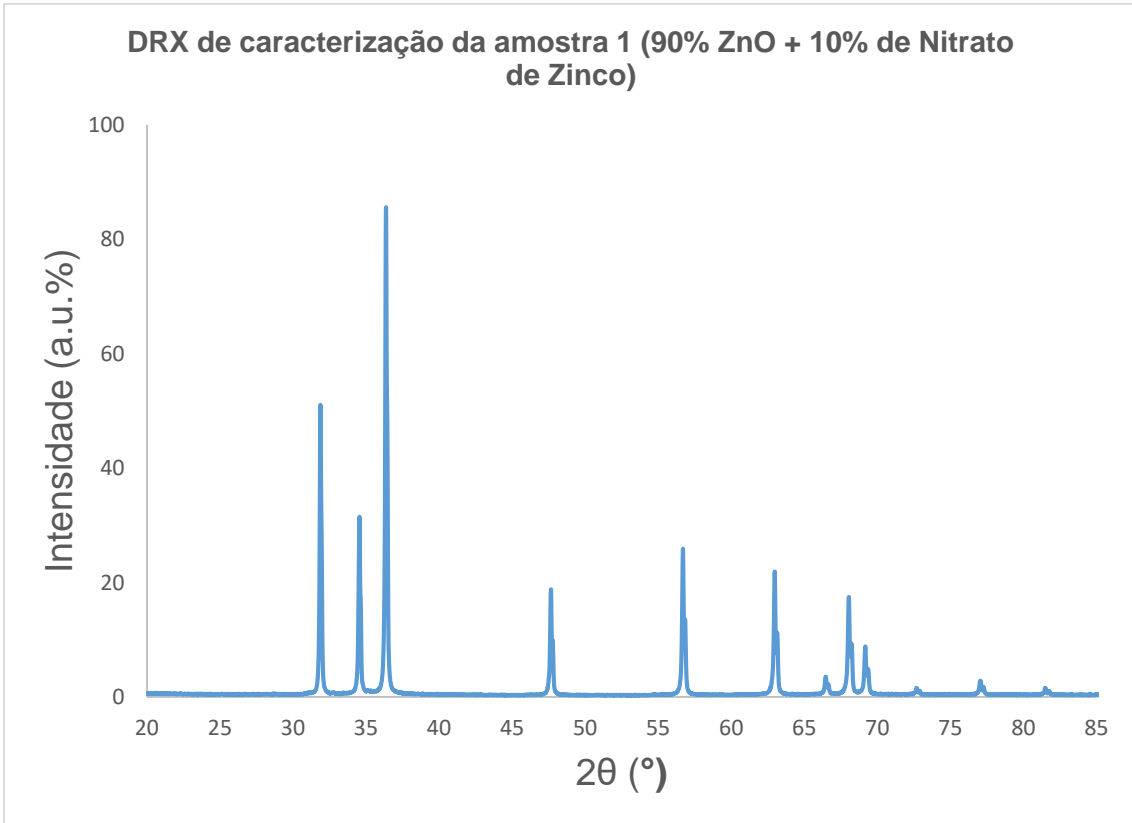


Figura 18: DRX de caracterização da amostra 2 (90% ZnO + 10% de Citrato de Zinco).

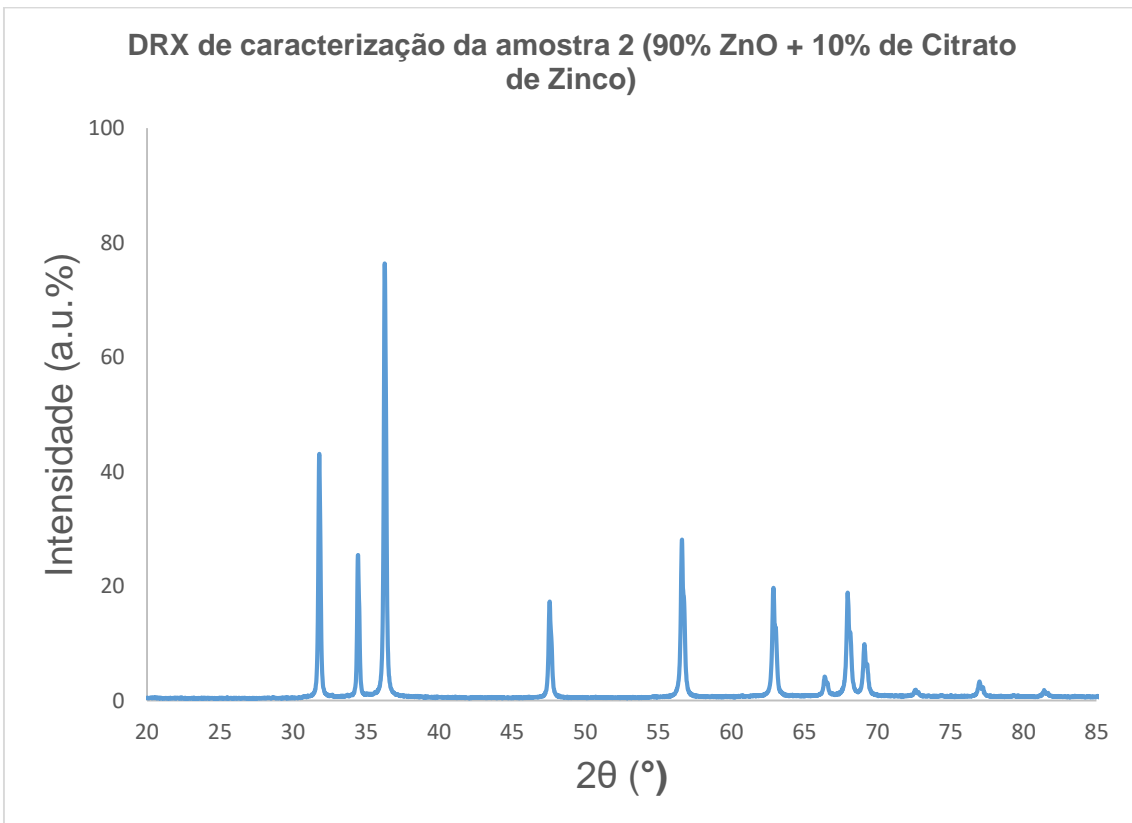


Figura 19: DRX de caracterização da amostra 3 (90% ZnO + 5% de Nitrato de Zinco e 5% de Ácido acético)

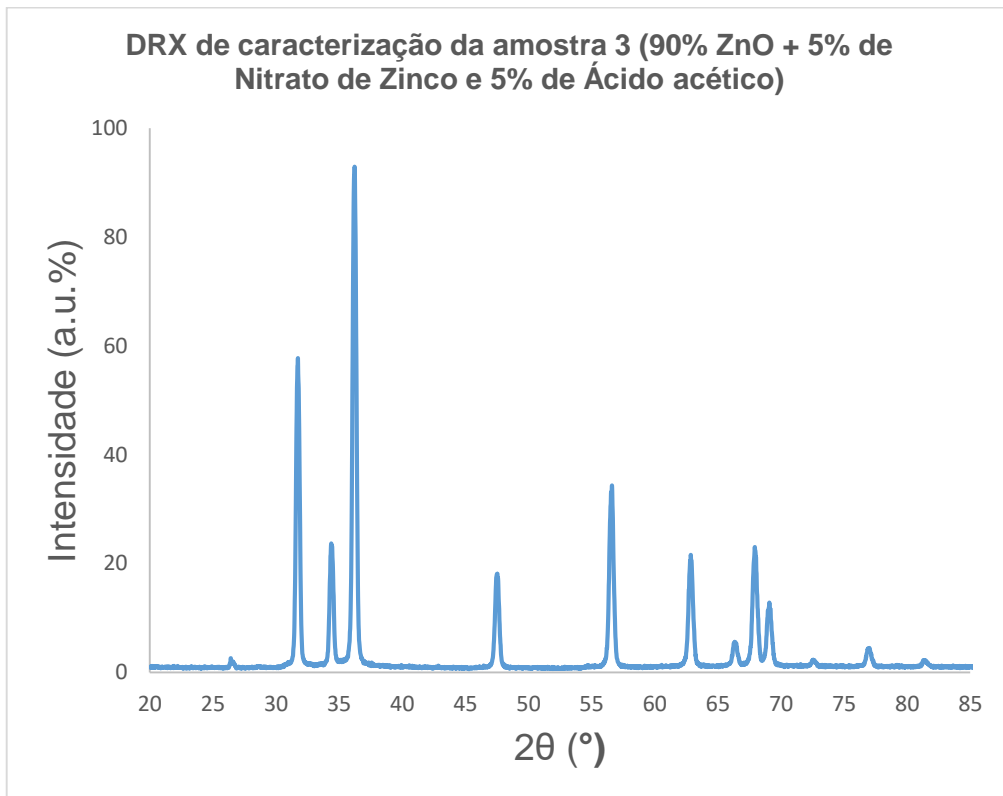


Figura 20: DRX de caracterização da amostra 4 (90% ZnO + 5% de Citrato de Zinco e 5% de Ácido acético).

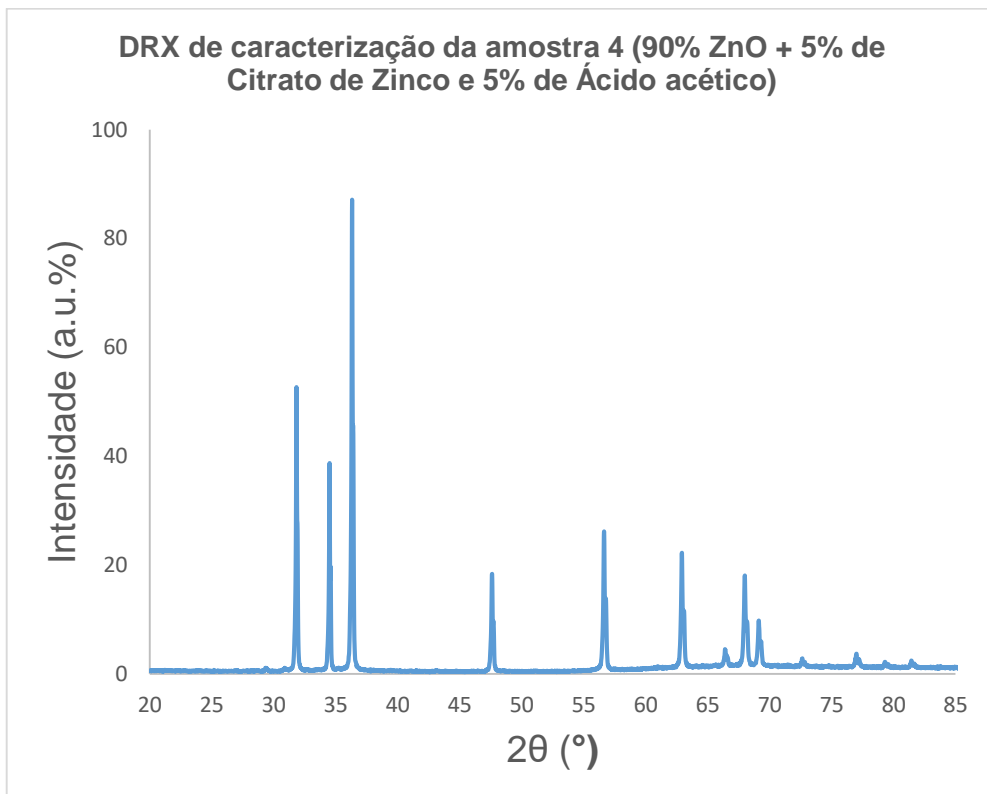
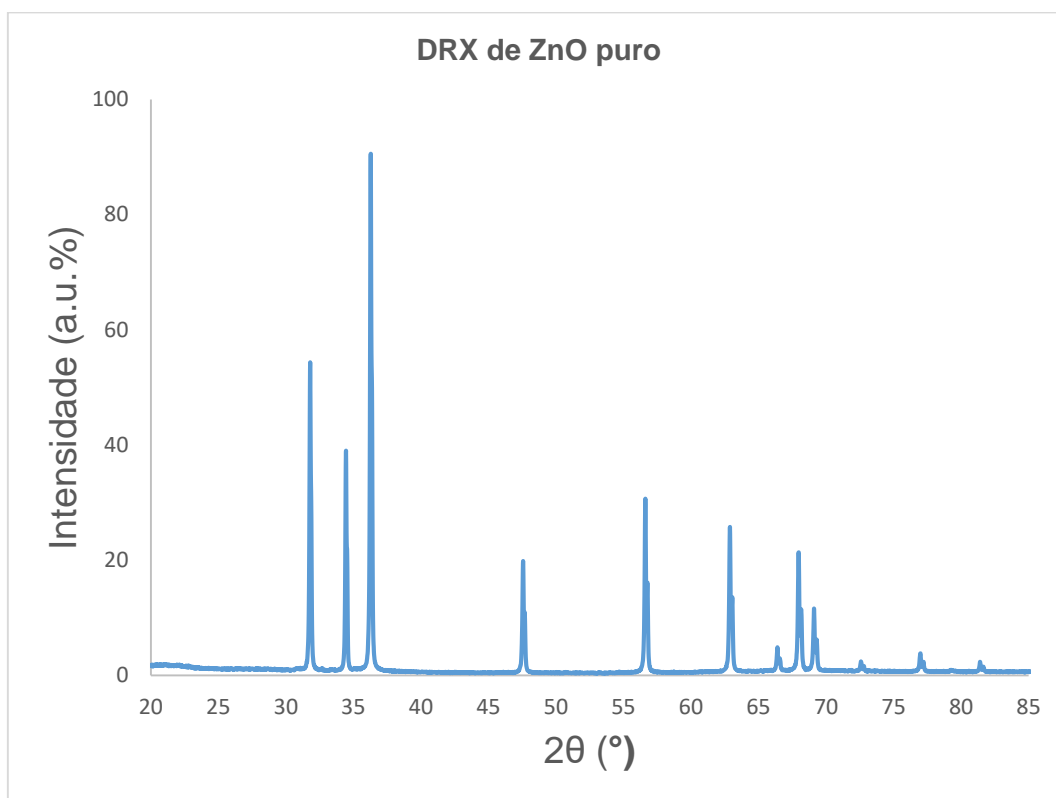


Figura 21: DRX de referência – Pó de óxido de zinco puro



2.4.2) Análise de densidade e mecanismos atuantes

A Tabela 3 abaixo apresenta os dados iniciais de densidade obtidos para Sinterização a frio das formulações um a cinco:

Amostra	Formulação (% em peso)	Peso seco (g)	Peso úmido (g)	Peso imerso (g)	ρ (g/cm ³)	ρ rel. (%)
1	90% ZnO + 10% Nitrato de Zinco	1,64	1,65	1,31	4,82	86
2	90% ZnO + 10% Citrato de Zinco	0,78	0,78	0,6	4,33	77
3	90% ZnO + 5% Nitrato de Zinco + 5% Ácido acético	0,5	0,50	0,40	5,00	89
4	90% ZnO + 5% Citrato + 5% Acido Acético	1,03	1,03	0,85	5,72	100
5	90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético	1,01	1,01	0,83	5,61	100

Tabela 3: Valores obtidos de densidade e densidade relativa das amostras sinterizadas a 350°C e 350 MPa.

A Tabela 3 também apresenta valores de densidade relativa, ou seja, a razão entre a densidade obtida experimentalmente com a densidade teórica do $ZnO_{(s)} = 5,61 \text{ g/cm}^3$. Observa-se que as formulações 4 e 5 de $ZnO_{(s)}$, obtiveram os melhores resultados, apresentando densidade relativa de aproximadamente 100%.

Para as amostras 1 e 2 foram utilizados somente o sal fundente. As amostras 3,4 e 5 o sal fundente foi combinado com a adição de ácido acético.

Note que para a amostra 1 e 2, as densidade relativas foram abaixo de 86%, bastante inferiores às amostras 4 e 5, que possuem em sua formulação o ácido acético. A amostra 3 é a amostra que possui o ácido acético, porém com um sal inorgânico.

Comparando diretamente a amostra 1 e a amostra 3, repara-se que a adição do ácido acético não corroborou com a densificação. Comparando a amostra 2 com a amostra 4, observa-se que a adição do ácido acético corroborou significativamente com a densificação do corpo cerâmico. Observou-se o mesmo comportamento com a amostra 5, em que adicionou-se acetato de zinco e ácido acético. Desta maneira, observa-se um efeito sinérgico entre as espécies orgânicas, sal de ácido e ácido correspondente. Esta sinergia não é observada com sais inorgânicos. A razão disto pode estar relacionada ao processo de decomposição dos ácidos orgânicos em aquecimento, além da capacidade de protonação e quelação dos ácidos orgânicos, responsáveis por estabilizar íons de zinco por um longo período e transportá-los para regiões termodinamicamente favoráveis (pescoços). Este comportamento não foi observado com ácido nítrico.

Podemos deduzir, portanto, que os mecanismos de sinterização que favorecem a densificação (Mecanismos 4 e 5 da Figura 5) são ativados pela combinação de ácido acético e citrato ou acetato de zinco. Pode-se presumir que com o aquecimento, a presença do ácido irá criar um meio reacional líquido capaz romper a quelagem (ligação dativa) dos íons de zinco destes sais orgânicos e lixiviá-los para regiões de contorno de grão, densificando a microestrutura.

Por si só, os mecanismos de dissolução e precipitação são eventos exclusivamente de superfície (Mecanismos 1,2 e 3 da Figura 5), e estes não podem promover a densificação, apenas o crescimento do pescoço. No entanto, o que explica a densificação neste caso, é que em partículas compactas sob pressão, os pontos de contato grão-grão serão regiões com alto gradiente de pressão em escala local. O gradiente de potencial químico gerado por este gradiente de pressão irá favorecer o transporte de massa através da lixiviação para as regiões dos contornos entre grãos, possibilitando a união dos centros entre as partículas.

No caso da formulação 3 (90% ZnO + 5% Nitrato de Zinco + 5% Ácido acético) a menor sinterabilidade desta composição (89% x 100% das formulações 4 e 5) tem fonte cinética e nas etapas de dissolução e precipitação dos solventes. O processo de dissociação e de reação do ácido acético com o Nitrato neste caso, não são tão efetivas quanto das formulações 4 e 5, o que explica sua menor densidade. Uma hipótese para explicar este fenômeno baseia-se no fato do Nitrato de Zinco apresentar um menor ponto de fusão que os demais sais, apresentando deste modo uma menor faixa de temperatura para dissolução do Nitrato pelo Ácido Acético (16,6°C - 36,1 °C), portanto menor será a energia térmica disponível para promover o transporte de íons de zinco pelo ácido no processo. Além disso, a sua reduzida temperatura de decomposição < 120 °C pode ter sido o suficiente para impossibilitar o transporte mássico, impedindo que o solvente inorgânico contribua para o transporte de íons de zinco na densificação.

Segue os pontos de ebulição e fusão dos aditivos utilizados:

Sal orgânico	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Acetato de Zinco $Zn(C_2H_3O_2)_2$	242 - 246 °C	83 - 86 °C
Citrato de Zinco $C_3H_{10}O_{14}Zn_3$	Decompõe: 250 – 300 °C	334 °C
Nitrato de Zinco $Zn(NO_3)_2$	Decompõe: < 120°C	36,1 °C
Ácido acético CH_3COOH	118 °C	16,6 °C

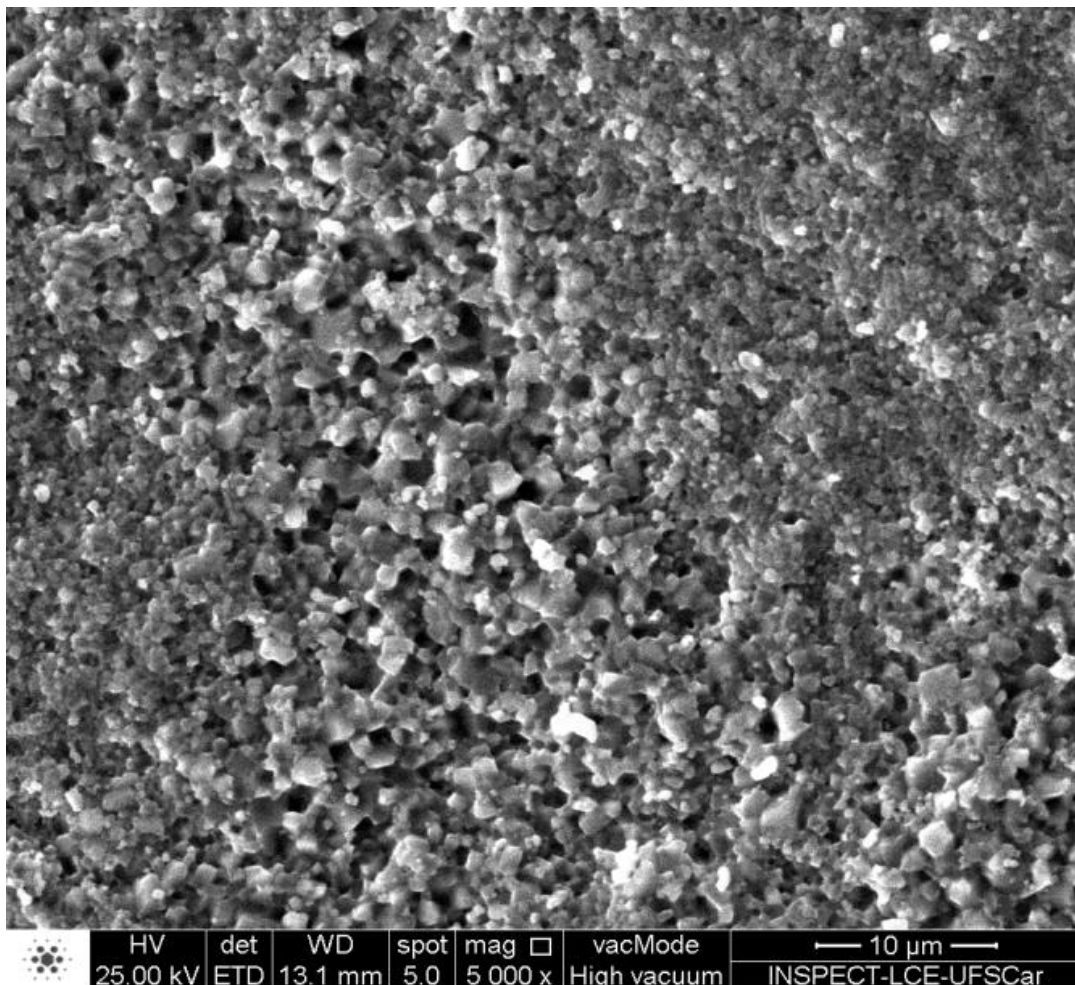
Tabela 4: Pontos de Fusão e Ebulição dos aditivos utilizados.

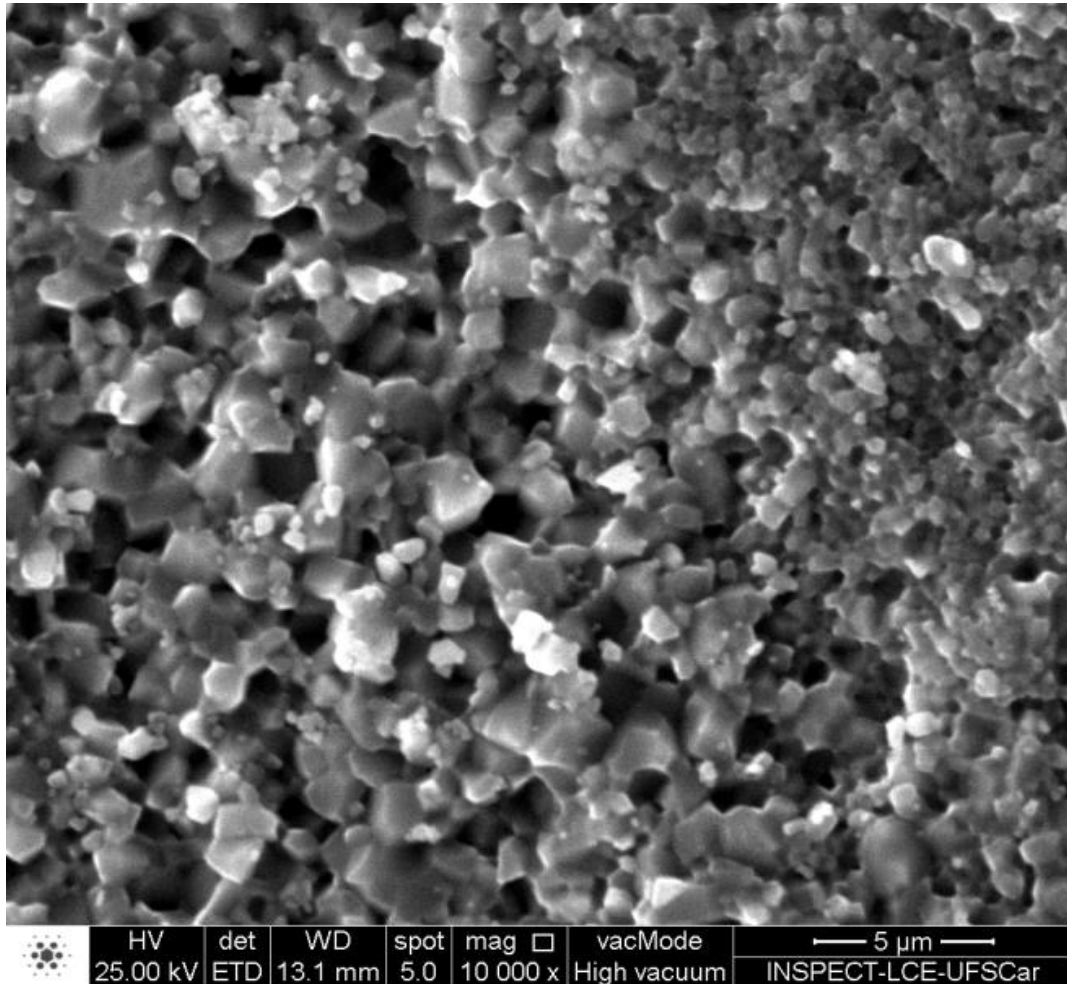
2.4.3) Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 22 e 23 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o óxido de ZnO sinterizado com adição de 5% de acetato de Zinco e 5% ácido acético (formulação 5). As imagens foram feitas da superfície do corpo cerâmico limpo e seco. Observa-se uma superfície bastante densa, mas com alta heterogeneidade microestrutural. Este aspecto heterogêneo tem como principal causa uma incorporação química ineficiente, gerando no processo regiões com tamanho de grãos diferentes, como pode se observar com mais detalhes na Figura 15. Os tamanhos de grão variam da ordem de dezenas de nanômetros até aproximadamente um micrômetro de diâmetro.

Moléculas de acetato foram identificadas como as principais responsáveis pelo crescimento de grãos, pois induzem a formação de defeitos nos contornos de grãos, como vacâncias de oxigênio, por exemplo, que favorece a mobilidade do contorno do ponto de vista energético. Foi constatado que a energia para o crescimento de grãos é cinco vezes menor na sinterização à frio que para nos processos de sinterização convencional (43 kJ/mol VS 200 kJ/mol), e constatado ser linearmente proporcional ao tempo de aquecimento (Quanto maior o tempo, mais os mecanismos de crescimento e engrossamento de grãos são favorecidos) [1].

Figuras 22 e 23: Ampliação de 5000 e 10000 vezes respectivamente – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do composto com formulação 5 (90% ZnO + 5% Acetato de Zinco + 5% Ácido acético). Superfície fraturada.





3) Conclusão

Na primeira parte deste trabalho, foi possível realizar uma revisão dos principais conceitos termodinâmicos que regem o fenômeno de Sinterização convencional (no estado sólido e com presença de fase líquida), abordando conceitos como força motriz, densificação x crescimento de grão, molhabilidade e solubilidade. Além disso, foi apresentada a técnica de Sinterização a Frio, uma técnica promissora de sinterização de materiais em baixas temperaturas (< 350 °C) desenvolvida por Randall e sua equipe em 2016, com potencial de

revolucionar a produção de materiais cerâmicos como a conhecemos. Inúmeros avanços ainda são necessários na produção de monolíticos em escala industrial. Entre os principais desafios a serem superados, temos:

- i. Quantificação dos parâmetros cinéticos e de crescimento de grão de diferentes sistemas [19];
- ii. Desenvolvimento de orientação científica para a seleção de solventes para otimizar o processo de sinterização a frio;
- iii. Projetar novos nano-compósitos e fronteiras de grão;
- iv. Caracterizar estruturalmente e modelar os mecanismos envolvidos nas etapas iniciais da sinterização, tanto in-situ quanto ex-situ;
- v. Contrastar as propriedades dos materiais desenvolvidos pela técnica de sinterização a frio com as técnicas convencionais de sinterização;
- vi. Aumentar a escala dos produtos desenvolvidos por essa tecnologia e habilitar a automação. Além da dificuldade existente em projetar e desenvolver novos equipamentos para aplicação de pressão e temperatura em larga escala, garantir uma microestrutura homogênea ainda é um empecilho devido à evaporação heterogênea do solvente que ocorre de região para região na microestrutura, causando gradientes de densidade e de crescimento de grão no produto final.

Na segunda parte desta monografia (experimental), foi possível acessar a influência dos diferentes reagentes/aditivos na sinterização do óxido zinco, material padrão de estudo em diversos artigos na literatura. Observou-se que as características físico-químicas dos reagentes influenciam diretamente na capacidade de se obter um corpo de prova denso e homogêneo. Alguns mecanismos foram discutidos para explicar a maior densidade das formulações 4 e 5 em comparação as demais.

Como trabalhos futuros, uma pesquisa mais extensa da influência dos reagentes na sinterização pode ser realizada, variando extensivamente as quantidades de ácido e dos solventes inorgânicos e orgânicos utilizados (De 5 a 20% por exemplo). Além disso, novas caracterizações podem ser adicionadas

ao estudo como ensaios de dureza, porosidade entre outras propriedades termomecânicas de interesse. O aprofundamento deste último estudo nos permitirá induzir uma maior gama de correlações entre a microestrutura final obtida e sua influência nas propriedades avaliadas.

4) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GALOTTA, A., & SGLAVO, V. M. (2021). **The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives**, In Journal of the European Ceramic Society, Vol. 41, Setembro 2021, pp. 1–17. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024>. Acesso em: 1 de Setembro 2022.
2. MARIA, J. P., KANG, X., FLOYD, R. D., DICKEY, E. C., GUO, H., GUO, J., BAKER, A., FUNIHASHI, S., & RANDALL, C. A. **Cold sintering: Current status and prospects**. Em Journal of Materials Research, Vol. 3, pp. 3205–3218, Junho 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>. Acesso em: 1 de Setembro de 2022.
3. FUNAHASHI, S., GUO, J., GUO, H., WANG, K., BAKER, A. L., Shiratsuyu, K., & RANDALL, C. A. (2017). **Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics**. Em Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100(2), pp. 546–553. Setembro 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.14617>. Acesso em: 4 de Setembro de 2022.
4. BORGES, G. S. T. **Técnica de sinterização à frio aplicada no processamento de alumina (Al₂O₃(s))**. 2021. 38 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, 2021.

5. OSCAR, A. K. **Estudo de sinterização de cerâmicas em altas pressões.** 1990. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia na área de Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.
6. SARDELLI, P. A. J. **Espinelização em sistemas complexos para aplicações refratárias.** 2021. Projeto de Qualificação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2022.
7. FRADE, J. R., & CABLE, M. **Reexamination of the Basic Theoretical Model for the Kinetics of Solid-State Reactions.** Em Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (7), 1949–1957, Março 1992. Disponível em: doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb07222.x. Acesso em: 15 de Junho de 2022.
8. Hong, W.-S., De Jonghe, L. C., Yang, X., & Rahaman, M. N. (1995). **Reaction Sintering of ZnO-Al₂O₃.** Em Journal of the American Ceramic Society, Vol. 78(12), pp. 3217–3224, Junho 1995. Disponível em: doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb07957.x. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.
9. Shevchenko, M., & Jak, E. **Integrated experimental phase equilibria study and thermodynamic modelling of the binary ZnO–Al₂O₃, ZnO–SiO₂, Al₂O₃–SiO₂ and ternary ZnO–Al₂O₃–SiO₂ systems.** Em Ceramics International. pp- 1-18, Abril 2021. Disponível em: doi:10.1016/j.ceramint.2021.04.098. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.
10. SUSMAN, M. D., FELDMAN, Y., BENDIKOV, T. A., VASKEVICH, A., & RUBINSTEIN, I. **Real-time plasmon spectroscopy study of the solid-state oxidation and Kirkendall void formation in copper nanoparticles.** Em Royal Society of Chemistry, Vol. 9(34), pp. 12573–12589, Junho 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.098>. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.

11. BRANSON, D. L. **Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Zinc Oxide and Aluminum Oxide**. Em Journal of the American Ceramic Society, 48(11), 591–595, Outubro 1965. Disponível em: doi:10.1111/j.1151-2916.1965.tb14679.x. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.
12. KANG, X., FLOYD, R., LOWUM, S., CABRAL, M., DICKEY, E., & MARIA, J. **Mechanism studies of hydrothermal cold sintering of zinc oxide at near room temperature**. Em Journal of the American Ceramic Society, Vol. 102(8), pp. 4459–4469, Janeiro 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.16340>. Acesso em: 13 de Setembro de 2022.
13. SULEIMAN, B., YU, Q., DING, Y., & LI, Y. **Fabrication of form stable NaCl-Al₂O₃ composite for thermal energy storage by cold sintering process**. Em Frontiers of Chemical Science and Engineering, Vol. 13(4), pp. 727–735, Fevereiro 2019. Disponível em: <https://doi:10.1007/s11705-019-1823-2>. Acesso em: 2 de Setembro de 2022.
14. NDAYISHIMIYE, A., SENGUL, M. Y., BANG, S. H., TSUJI, K., TAKASHIMA, K., de BEAUVOIR, T. H. RANDALL, C. A. **Comparing Hydrothermal Sintering and Cold Sintering Process: Mechanisms, Microstructure, Kinetics and Chemistry**. Em Journal of the European Ceramic Society, pp. 1-36, Novembro 2019. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049>. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.
15. GUO, H., GUO, J., BAKER, A., & RANDALL, C. A. **Cold sintering process for ZrO₂-based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO₂**. Em Journal of the American Ceramic Society, Vol. 100(2), pp. 491–495, Setembro 2016. Disponível em: doi:10.1111/jace.14593. Acesso em 15 de Setembro de 2022.

16. Laboratório de Microscopia e Microanálises – LMic, Universidade Federal de Ouro Preto. **Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**. Disponível em : <<https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletr%C3%B4nica>>. Acesso em 15 Setembro de 2022.
17. GUO, H., BAYER, T. J. M., GUO, J., BAKER, A., & RANDALL, C. A. **Cold sintering process for 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics**. Em Journal of the European Ceramic Society, Vol. 37(5), pp. 2303–2308, Fevereiro 2017. Disponível em: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.0. Acesso em 20 de Setembro de 2022.
18. NDAYISHIMIYE, A., SENGUL, M. Y., SADA, T., DURSUN, S., BANG, S. H., GRADY, Z. A., ... RANDALL, C. A. **Roadmap for densification in cold sintering: Chemical pathways**. Em Open Ceramics, Vol. 2, pp- 1-13, Agosto 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100019>. Acesso em: 2 de Setembro de 2022.
19. GUO, J., FLOYD, R., LOWUM, S., MARIA, J.-P., HERISSON DE BEAUVOIR, T., SEO, J.-H., & RANDALL, C. A. **Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities**. Em Annual Review of Materials Research, Vol. 49(1), pp. 275–295, Setembro 2019. Disponível em: doi:10.1146/annurev-matsci-070218-010041. Acesso em: 10 de Junho de 2022.
20. T. IBN-MOHAMMED, C. RANDALL, K. MUSTAPHA, J. GUO, J. WALKER, S. BERBANO, S. KOH, D. WANG, D. SINCLAIR, I. REANE. **Decarbonising ceramic manufacturing: a techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector**. De Journal of European Ceramics Society, Vol. 39, pp. 5213–5235 Janeiro 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011>. Acesso em 15 de Junho de 2022.

21. J.G.P. da SILVA, M. BRAM, A.M. LAPTEV, J. GONZALEZ-JULIAN, Q. MA, F. TIETZ, O. GUILLON. **Sintering of a sodium-based NASICON electrolyte: a comparative study between cold, field assisted and conventional sintering methods.** De Journal of European Ceramics Society, Vol. 39, pp. 2697–2702, Agosto 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.023>. Acesso 10 de Setembro de 2022.

22. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics.** 1ª Edição. New York: IoP Publishing, 2003, 622 p..

23. RAHAMAN, N. M.. **Sintering of Ceramics.** 1ª Edição USA-Missouri, 2007. CRC Press, 388 p.

24. LUZ, A. P., RIBEIRO, S., & PANDOLFELLI, V. C. **Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** Cerâmica, Vol. 54(330), pp. 174–183, 2008. Disponível em: [doi:10.1590/s0366-69132008000200007](https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000200007). Acesso em: 15 de Agosto de 2022.

25. SENGUL, M.Y., GUO, J., RANDALL, C.A., VAN DUIN, A.C.T, **Water-mediated surface diffusion mechanism enables the cold sintering process: a combined computational and experimental study.** De Angew. Chemie International Edition, Vol. 58, pp. 12420–12424, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201904738>. Acesso em: 28 de Setembro de 2022.

26. GUO, J., GUO, H., BAKER, A. L., LANAGAN, M. T., KUPP, E. R., MESSING, G. L., & RANDALL, C. A. **Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics.** De Angewandte Chemie International Edition, Vol. 55(38), pp.11457–11461, 2016. Disponível em: [doi:10.1002/anie.201605443](https://doi.org/10.1002/anie.201605443). Acesso em: 15 de Julho de 2022.

27. KANG, S. L., **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Oxford. UK, 2005, Elsevier Butterworth-Heinemann, 279 p.

28. MORAIS, E A. . **III Princípios Básicos dos Métodos de Caracterização**. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25102005103032/publico/07Capitulo3-dissevandro.pdf>>. Acesso em 7 de Junho de 2022.

29. MAZALI, O I, **Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes**. Disponível em: https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. Acesso em 15 Setembro de 2022.