

Difusão em Materiais Cerâmicos: um Estudo Preliminar

Adriano M. Bernardin¹ e Humberto Gracher Riella²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PGMAT/UFSC

²Departamento de Engenharia Química – ENQ/UFSC

e-mail: adriano@pg.materiais.ufsc.br

Resumo: O presente trabalho apresenta e discute os resultados relativos a um estudo preliminar sobre a difusão em materiais cerâmicos. Neste caso em particular, foram considerados, como par de difusão, uma fritas branca à base de zircônio e um pigmento pertencente ao sistema Cr-Fe-Al-Zn, ambos os materiais de procedência industrial. Observou-se em temperaturas superiores aos 1000 °C a ocorrência de um processo de interdifusão, indicando que o crescimento da interface formada pode ser descrito por uma função do tipo parabólica, a qual é dependente dos coeficientes de difusão dos elementos reagentes, do potencial químico dos elementos e da geometria do sistema.

Palavras-chaves: *difusão, pigmentos, esmalte*

1. Introdução

Na fabricação de revestimentos cerâmicos pelo processo de monoqueima as etapas de esmaltação e decoração serigráfica são de fundamental importância para a obtenção de produtos com boas características técnicas e estéticas^{1,2}. Portanto, é evidente a importância do estudo dos mecanismos e da cinética de difusão que ocorrem em materiais cerâmicos, em particular, entre pigmentos ou pigmentos e fritas.

Os estudos de difusão em materiais cerâmicos, em geral, são relativos aos sistemas binários e no máximo ternários³. Porém, os esmaltes cerâmicos, os substratos e muitos pigmentos industriais são constituídos por silicaluminatos hidratados à base de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Os óxidos mais comuns presentes nos materiais cerâmicos são SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂ e Fe₂O₃. Deste modo, é razoável que se faça uso dos modelos simples existentes para pares de óxidos cerâmicos, pois estes podem fornecer importantes informações, quantitativas e qualitativas, relativas ao mecanismo e, em uma etapa posterior, à cinética de difusão em materiais cerâmicos,

Neste contexto, o presente trabalho apresenta e discute, sinteticamente, os resultados de um estudo preliminar relativo à difusão em materiais cerâmicos, mais especificamente considerando o par formado por uma fritas branca à base de zircônio e um pigmento do sistema Cr-Fe-Al-Zn.

2. Fundamentos Teóricos

Esta seção apresenta, em forma simples e objetiva, alguns dos principais aspectos teóricos relacionados aos mecanismos e à cinética de difusão que ocorrem em materiais cerâmicos.

2.1 Difusão em Vidros

Os princípios físicos aplicados à difusão em sólidos cristalinos também podem ser usados na discussão da difusão em sólidos não cristalinos^{3,4}. O caso mais simples a ser considerado neste sentido é a difusão de gases em vidros de silicato simples. Para estes os dados são apresentados sob a forma de permeabilidade em vez de coeficiente de difusão, onde estas duas grandezas físicas podem ser relacionadas de acordo com a equação 1:

$$K = DS \quad (1)$$

sendo K a permeabilidade (o volume de gás que passa por segundo através de uma unidade de área de vidro em 1 cm de espessura, com uma diferença de pressão de 1 atm), S a solubilidade (o volume de gás dissolvido em uma unidade de volume de vidro por atmosfera de pressão externa de gás) e D o coeficiente de difusão. A solubilidade, por outro lado, cresce com a temperatura segundo a equação 2:

$$[S] = [S_0] e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad (2)$$

onde ΔH_s é o calor de solução, R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Por isso também espera-se que a permeabilidade apresente uma dependência exponencial com a temperatura de acordo com a equação 3:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H_K}{RT}} \quad (3)$$

onde

$$\Delta H_K = \Delta H_s + \Delta H \quad (4)$$

A permeabilidade do He através do vidro *Iycor* e de silicato de boro 650³ apresenta, por exemplo, uma diferença de três ordens de grandeza à temperatura ambiente. Estas diferenças podem ser importantes em muitas aplicações, pois um determinado vidro pode ser adequado para aplicações ordinárias em alto vácuo ou baixa pressão, mas para pressões de vácuo na faixa de 10^{-10} torr ou 10^{-7} torr em regime estacionário, é necessária a utilização de vidros mais permeáveis.

As diferenças entre a permeabilidade de vários vidros podem ser previstas e portanto ajustadas, inicialmente, considerando-se os cátions modificadores como barreiras à movimentação de lacunas ou como formadores de lacunas da estrutura vítrea (abrem a mesma).

O coeficiente de difusão para He, Ne, H₂ e N₂ em sílica fundida fornecem valores para D_0 em um intervalo de 10^{-4} a 10^{-3} cm²/s. As energias de ativação crescem com o aumento do tamanho das moléculas de gás (Fig. 1).

Estas energias de ativação refletem a energia de deformação necessária para expandir suficientemente as cavidades da estrutura vítrea e permitir, portanto, o transporte através desta. A expressão relativa à energia elástica requerida para expandir uma cavidade elipsoidal de raio r_d para r é dada de acordo com a equação 5:

$$E_{el} = 8\pi G(r - r_d)^2 E \left(\frac{c}{a}\right) \quad (5)$$

Onde G é o módulo de elasticidade transversal ou de cisalhamento do meio, $E(c/a)$ é um fator que depende dos raios dos eixos do elipsóide e E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal. Observa-se que os espaços entre interstícios da rede de SiO₂ são da ordem de 0,3 Å e divergem significativamente da forma esférica. No caso do oxigênio, o transporte pode ocorrer por difusão molecular ou por difusão na rede. Estudos^{3,4} demonstram evidência dos dois tipos de difusão; o transporte molecular é indicado por uma baixa energia de ativação $D = 2,8 \times 10^{-4} e^{(-2,7 \times 10^4 / RT)}$; a difusão em rede é operacional quando $D = 1,2 \times 10^{-2} e^{(-7,1 \times 10^4 / RT)}$. Então a 1000 °C a difusão molecular é cerca de 10^7 vezes maior que a difusão em rede.

Na difusão de gases raros em vidros há pequena altera-

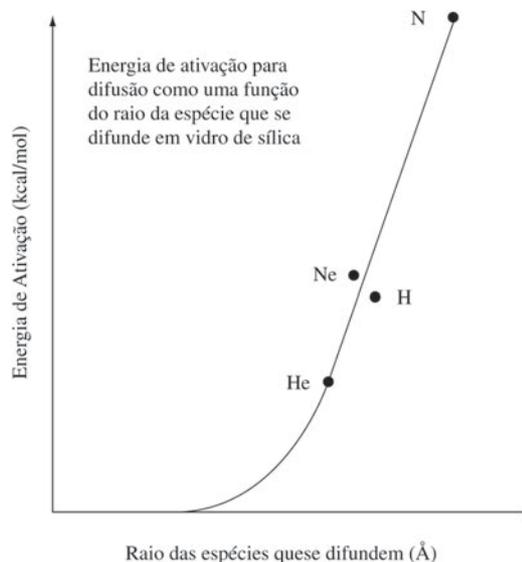


Figura 1. Gráfico relativo a energia de ativação em função do raio atômico de H₂, N₂, He e Ne³.

ção de comportamento próxima à temperatura de transição vítrea. Em contraste, observam-se alterações pronunciadas na difusão de cátions modificadores. As energias de ativação para transporte em líquidos estão no intervalo entre 23 e 27 kcal/g.átomo; para transporte em vidros estão entre 15 e 20 kcal/g.átomo. A energia de ativação para transporte difusivo decresce e o coeficiente de difusão cresce com o aumento da quantidade de cátions modificadores em vidros de silicatos. Estas alterações refletem o colapso da rede e um decréscimo da separação interiônica média. Cátions bivalentes difundem muito mais lentamente que cátions monovalentes a uma dada temperatura, e suas energias de ativação são geralmente muito maiores. Em todo caso, parece não haver uma relação direta entre o transporte dos cátions modificadores e as propriedades de escoamento dos materiais. Por exemplo, as energias de ativação para escoamento viscoso em composições do sistema SiO₂-CaO-Na₂O apresentam valores típicos de 100 kcal/g.átomo; a energia de ativação para a difusão do íon Na é muito menor, próxima a 25 kcal/g.átomo. Tais diferenças não são inesperadas pois os processos envolvidos no escoamento viscoso e na difusão de cátions modificadores são significativamente diferentes. Os dados para escoamento viscoso podem ser melhor correlacionados com a difusão de cátions formadores de rede (neste caso Si). Os coeficientes de difusão de cátions modificadores em vidros resfriados rapidamente na região de transição vítrea são geralmente maiores que aqueles em vidros bem recozidos de mesma composição. Esta diferença pode ser, em alguns casos, significativa pois leva a diferenças nos volumes específicos dos vidros, sendo que o de maior volume e estrutura mais aberta é caracterizado

por uma maior difusividade. Muitos dos cátions univalentes podem ser substituídos por íons Na mesmo a temperaturas abaixo da região de transição vítrea. Íons Li e K podem ser ao menos parcialmente substituídos por íons Na sob condições similares, mas se nestes casos a troca é exagerada podem surgir tensões no vidro grandes o bastante para provocar a sua fratura. A substituição de um íon por outro (troca iônica) é largamente utilizada como técnica para o aumento da resistência mecânica de vidros.

2.2 Interdifusão entre Sólidos³⁻⁵

A interdifusão entre dois cerâmicos também pode ser considerada como a formação de um produto de reação; este produto de reação é melhor descrito por uma solução sólida que por uma fase distinta ou separada. Como exemplo, considere-se a interdifusão de cristais de NiO e CoO a alta temperatura. A solução sólida formada é quase ideal; deste modo, o potencial químico é relacionado diretamente à composição (concentração) por $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i$ onde o coeficiente de atividade γ é igual a um. Assim

$$\tilde{D} = [D_1^T X_2 + D_2^T X_1] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln X_i} \right) = D_{Co}^T X_{Co} + D_{Ni}^T (1 - X_{Co}) \quad (6)$$

que é a equação de Darken e assume equilíbrio local em qualquer parte da zona de interdifusão.

Quando a taxa de formação do produto de reação é controlada pela difusão através da camada planar do produto observa-se uma lei de taxa parabólica, na qual o coeficiente de difusão é aquele para processo limitado por taxa. A espessura de camada planar do produto de reação é dada pela relação (equação 7) parabólica como:

$$y = \left(2K\rho\kappa \frac{2\gamma}{r} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (7)$$

Onde K é o coeficiente de permeação (dependente do tamanho de partícula, empacotamento, viscosidade e da temperatura), ρ é a densidade da camada de produto, κ é um fator para converter o volume removido para o volume depositado, $2\gamma/r$ é a pressão de capilaridade e t o tempo de reação. Esta lei de taxa parabólica é muito observada para processos cinéticos onde a etapa limitadora é o transporte de massa através da camada de reação.

2.3 Reações a partir de Pós

Na maioria dos processos de interesse em tecnologia cerâmica as reações em estado sólido são efetuadas misturando-se intimamente os pós^{4,5}. Isto altera a geometria das partículas, e as reações ocorrem sobre as superfícies das mesmas. Se a reação é conduzida isotermicamente, a taxa de formação da zona de reação depende da taxa de difusão. Para as etapas iniciais da reação a taxa de crescimento da camada interfacial é dada com uma boa aproximação pela relação parabólica (equação 7). Se V é o volume do

material que não reagiu no tempo t, então:

$$V = \frac{4}{3} \pi (r - y)^3 \quad (8)$$

ou

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 (1 - \alpha) \quad (9)$$

Onde α é o volume de material que já reagiu. Combinando-se as equações (8) e (9) resulta:

$$y = r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \quad (10)$$

Combinando-se a equação (10) com a equação (7) obtém-se:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \left(\frac{K^* D}{r^2} \right) t \quad (11)$$

Esta última equação aplica-se para geometria esférica. Traçando-se

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$$

com o tempo, pode-se obter uma constante para a taxa de reação equivalente a $\frac{K^* D}{r^2}$, que é característica das condições de reação. A constante K^* é determinada pela diferença de potencial químico das espécies que se difundem através da camada de reação e de detalhes da geometria. Esta relação abrange muitas reações de estado sólido, incluindo os sistemas de silicatos, formação de ferritas, reações para formar titanatos e outros processos de interesse cerâmico.

Há duas simplificações que limitam sua aplicabilidade e o intervalo no qual ela fornece adequadamente as taxas de reação. Primeiro, a equação é válida somente para pequenas espessuras de reação Δy , e segundo, não há consideração quanto à mudança no volume molar entre os reagentes e a camada de produto. A dependência com o tempo para a fração que reagiu corrigida por estas duas limitações é dada por:

$$[1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} = Z + (1 - Z) \left(\frac{K^* D}{r^2} \right) t \quad (12)$$

onde Z é o volume de partícula formado por unidade de volume de partícula esférica que é consumida, isto é, a razão de volumes equivalentes.

O cálculo das taxas de reação dadas por tais relações em uma base absoluta requer o conhecimento do coeficiente de difusão para todas as espécies iônicas e o conhecimento da geometria do sistema e do potencial químico para cada espécie com relação a sua posição na camada do produto de reação. As espécies que se difundem e que controlam a taxa de reação são aqueles íons que se movem mais rapidamente, ou íons mais elétrons, capazes de chegar na

interface de contorno de fase. Todas as limitações discutidas devem ser consideradas.

Outra dificuldade em cálculos quantitativos detalhados é a forte dependência das taxas de reação com a estrutura do produto de reação. Em muitos casos o produto de reação é formado de tal modo que não é coerente com os reagentes. Devido às alterações volumétricas ele pode ser formado com muitos defeitos e fissuras. Em consequência, há grande oportunidade de difusão superficial e de contorno, e o coeficiente de difusão indicado nas relações não é necessariamente idêntico à difusão em um monocristal ou um corpo policristalino denso; estes valores indicam um limite inferior para o coeficiente de difusão real e para a possível taxa de reação. Quando novas fases são formadas, como por decomposição de carbonatos a baixas temperaturas, há uma forte tendência para os parâmetros iniciais da rede em ter um valor de não equilíbrio, correspondendo a uma estrutura e interface não coerente com o reagente, devido a efeitos de nucleação e crescimento (Fig. 2).

Os coeficientes de difusão para esta rede em não equilíbrio são normalmente maiores que aqueles para o produto final em equilíbrio. Por exemplo, é freqüentemente observado um crescimento na taxa de reação em estado sólido na temperatura de transição polimórfica (efeito Hedvall). Este efeito está relacionado às deformações da rede e fissuras formadas por alterações de volume no ponto de

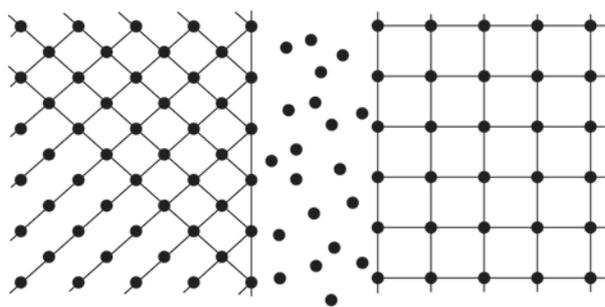


Figura 2. Diagrama esquemático mostrando a interface não coerente com os reagentes.

Tabela 1. Características físico-químicas das matérias primas.

Frita Branca de Zr									
Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂
Química (%)	> 40	< 10	10-40	< 10	< 10	< 10	< 10	10-40	< 10
Temperaturas	T. de transição vítrea (T _g)			T. de amolecimento (T _w)			T. de fusão (T _m)		
(°C)	535			790			1180		
Pigmento									
cor marrom-caramelo	T. estabilidade máx. (°C)			Peso específico (g/cm ³)			Sistema		
	1300			4,8			Cr-Fe-Al-Zn		

transição; estas deformações da rede e fissuras ocorrem extensivamente no quartzo, por exemplo, no qual a mudança de volume é grande. Também há tendência a ocorrer equilíbrio entre duas formas polimórficas na temperatura de transição, com uma interface coerente elevando as deformações da rede, o que aumenta os coeficientes de difusão e a oportunidade de transferência de material.

3. Procedimentos Experimentais

3.1 Matérias-primas e Preparação de Amostras

As matérias primas utilizadas foram uma frita e um pigmento, ambos de uso industrial. Algumas especificações técnicas destas matérias primas estão na Tabela 1.

Amostras de frita para sinterização foram compactadas em prensa de laboratório a 25 MPa com adição de 2% de água em peso como ligante. Foram obtidos corpos de prova com 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura. Em seguida os corpos de prova compactados (frita) foram secos em estufa a 110 °C por 2 h e após pré-sinterizados a 1000 °C por 15 min. O objetivo desta etapa foi o de obter um corpo com resistência adequada ao manuseio, pois após algumas tentativas de compactar-se o par frita-pigmento ao mesmo tempo observou-se que os corpos de prova não tinham resistência mecânica. Na etapa seguinte, o pigmento foi misturado à água formando uma dispersão, e esta foi aplicada sobre os corpos de prova da frita. Os corpos de prova foram novamente secos em estufa, obtendo-se assim as amostras do par frita-pigmento para sinterização.

3.2 Sinterização

As amostras foram sinterizadas em um forno termogradiante sob um mesmo ciclo térmico, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, a três diferentes temperaturas: duas amostras a 900 °C, duas a 1000 °C e duas a 1020 °C. O tempo de sinterização na temperatura máxima foi de 1h30min e o resfriamento das amostras foi ao ar (as amostras foram resfriadas no forno). As curvas de sinterização são apresentadas na Fig. 3.

3.3 Análise Microestrutural

As amostras foram envolvidas em lâminas de alumí-

nio, embutidas em baquelite e então seccionadas. Em seguida foram lixadas e polidas. A análise microestrutural foi feita por microscopia ótica e eletrônica de varredura⁶. A preparação das amostras seguiu os procedimentos recomendados na literatura⁷.

4. Resultados e Discussão

O processo de difusão que ocorre em sistemas de silicatos (os silicaluminatos aí incluídos) é a interdifusão entre sólidos (ver seção 2.2). Embora não tenha sido possível determinar quantitativamente com precisão a camada de interdifusão gerada durante o processo de sinterização do par frita-pigmento, pois este aspecto foge à proposta inicial deste trabalho, percebe-se a existência da mesma em várias micrografias. Na Fig. 4a observa-se que à 900 °C aparentemente não houve a formação de uma interface de difusão, mostrando que apesar da boa sinterização das amostras, evidenciada pela forma esférica dos poros, a energia aplicada ao sistema (temperatura) não foi suficiente para promover difusão em escala visível ao microscópio ótico. Ao microscópio eletrônico (Fig. 4b) observa-

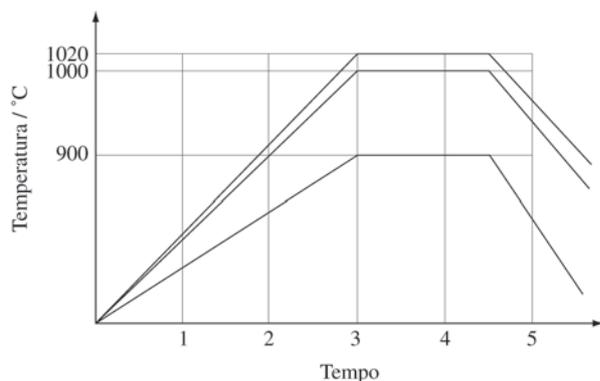
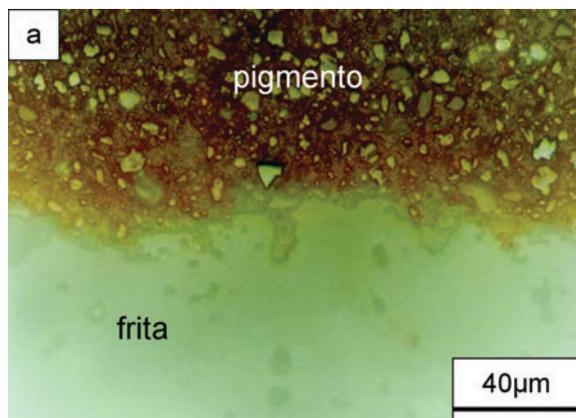


Figura 3. Gráfico relativo aos ciclos térmicos (perfil de temperaturas) adotados para a sinterização das amostras.



se que realmente não houve interdifusão a 900 °C.

A partir de 1000 °C observa-se a formação de um produto de reação, indicado na fig. 5a pela região mais clara entre o pigmento (cor marrom) e a frita (branco). Se fossem disponíveis os coeficientes de difusão e os potenciais químicos da frita e do pigmento seria possível calcular a espessura da camada de reação formada (seção 2.2).

A Fig. 5b mostra a interface de reação levemente contrastando com os reagentes (frita e pigmento). Observar a forma perfeitamente esférica dos poros da frita, indicando uma completa vitrificação da mesma. Observar também que a espessura aparente da camada é de aproximadamente 20 µm.

Finalmente, à 1020 °C percebe-se claramente a formação da camada de interdifusão, com uma espessura de camada média aparente de 100 µm (ver Fig. 6).

A Fig. 7 mostra uma análise *line profile* (EDX) para o Cr, para as três amostras. À 900 °C (Fig. 7a) observa-se uma descontinuidade na linha média do EDX para o Cr na passagem do pigmento para a frita, indicando a não formação de uma interface. À 1000 °C (Fig. 7b) percebe-se, para a mesma posição, que a descontinuidade observada anteriormente não é tão acentuada, indicando a presença de uma interface que contém Cr. De fato, a 1020 °C (Fig. 7c) percebe-se, com maior aumento, que foi formada uma camada de interdifusão, que se confirma com o *line profile* para o elemento Cr.

Como comprovação de que a interface que aparece nas micrografias é realmente uma região de interdifusão entre a frita e o pigmento, efetuou-se uma análise de *energia dispersiva* (análise química semi-quantitativa), ou seja, determinação dos elementos presentes na frita, no pigmento e na interface de difusão. Do resultado das análises concluiu-se que houve interdifusão entre o par frita-pigmento, pois o elemento cromo foi detectado na camada de interdifusão.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos por microscopia ótica e

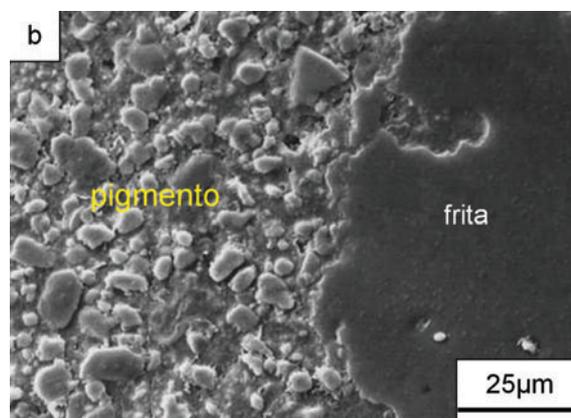


Figura 4. Micrografias relativas ao par frita-pigmento de amostras sinterizadas à 900 °C por 1:30 h: (a) MO; (b) MEV.

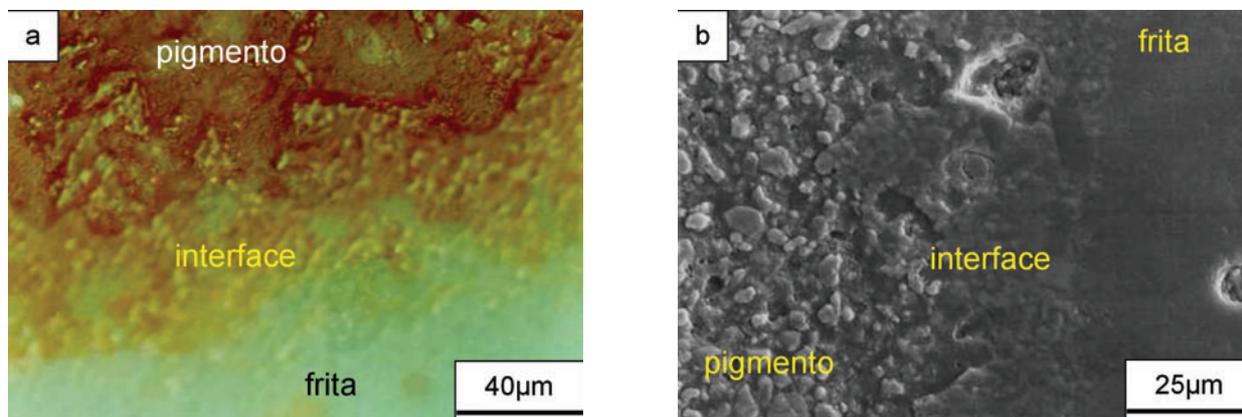


Figura 5. Micrografias relativas ao par frit-pigmento de amostras sinterizadas à 1000 °C por 1:30 h: (a) MO; (b) MEV.

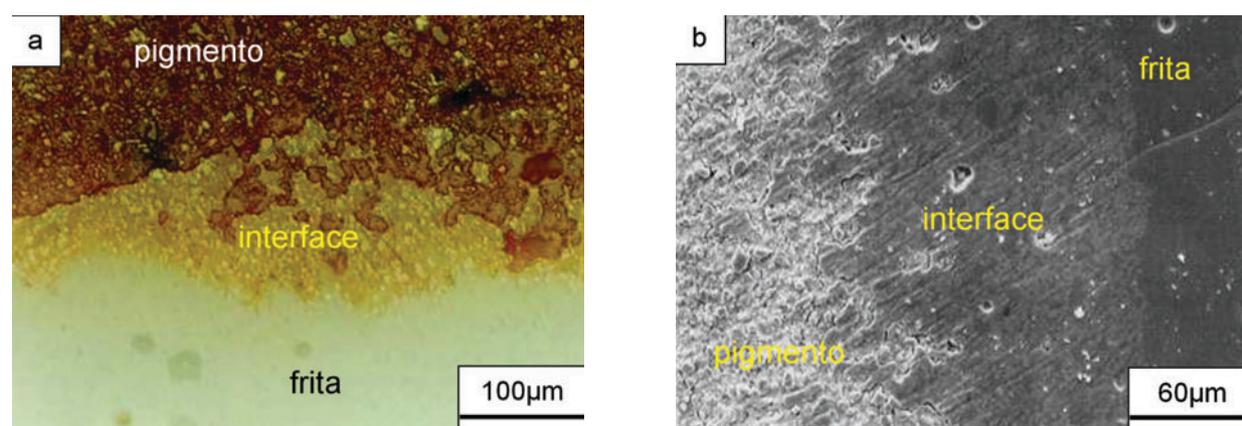


Figura 6. Micrografias relativas ao par frit-pigmento de amostras sinterizadas à 1020 °C por 1:30 h: (a) MO; (b) MEV.

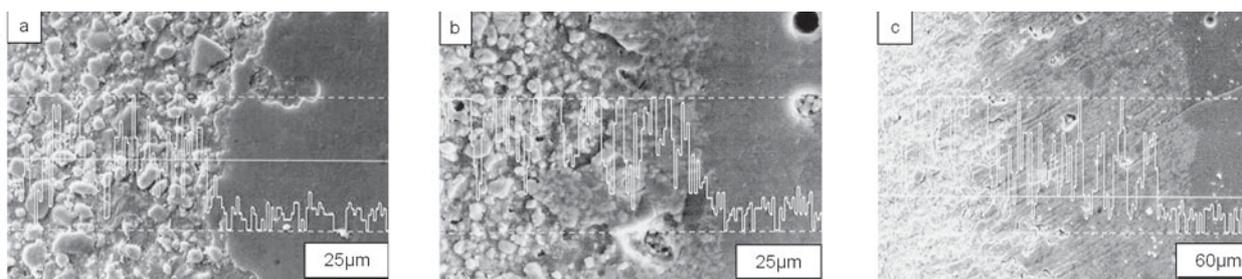


Figura 7. Micrografias (MEV), com EDX, relativas ao par frit-pigmento de amostras sinterizadas à: (a) 900 °C por 1:30 h; (b) 1000 °C por 1:30 h; (c) 1020 °C por 1:30 h.

eletrônica de varredura, pelas análises de EDX e *line profile*, observou-se a ocorrência do processo de interdifusão entre sólidos para o par frit branca de Zr – pigmento de Cr-Fe-Al-Zn em temperaturas acima de 1000 °C. O modelo matemático para determinação da espessura da camada de interface formada é uma função parabólica dependente dos coeficientes de difusão dos elementos reagentes, do potencial químico destes elementos e da geometria do sistema.

Referências Bibliográficas

1. Albaro, J.L.A.; Glazes for ceramic wall and floor tiles: evolution

and perspectives; *Tile & Brick Int.*, v. 9, n. 5, 1993.

2. Hopper, R. The ceramic spectrum: a simplified approach to glaze and color development, Chilton, 1984.

3. Kingery, Bowen, Uhlmann; Introduction to ceramics, Wiley-Interscience, 1976.

4. Glicksman, M. Diffusion in solids, Wiley, 1999.

5. Krishnan, K.M. Microstructure of materials, San Francisco Press, 1993.

6. Brandon, D.; Kaplan, W. Microstructural characterization of materials, Wiley, 1999.

7. Flaitz, P.L.; Naisser, M. Polishing of substrates, *Am. Cer. Society*.