

2 Fundamento teórico

2.1. Expansão Térmica

Os materiais sólidos, geralmente, aumentam suas dimensões (expandem) ao serem aquecidos e se contraem quando submetidos a um resfriamento. Isto acontece quando o material absorve energia na forma de calor e as vibrações atômicas aumentam, podendo assim mudar suas dimensões [2].

De uma perspectiva atômica, a expansão térmica ocorre devido ao fato que a distância interatômica entre dois átomos ligados aumenta com um aumento na temperatura. Este fenômeno pode ser compreendido através da curva de energia potencial em função do espaçamento interatômico para uma molécula diatômica, Figura 1. A curva encontra-se na forma de um poço de energia potencial; o ponto mínimo no poço de energia (r_0) corresponde a uma temperatura de 0K e os átomos encontram-se mais próximos e com mínima vibração. O aquecimento em temperaturas sucessivamente mais elevadas (T_1 , T_2 , T_3 , etc) aumenta a energia vibracional de E_1 para E_2 , para E_3 , e assim por diante. A amplitude vibracional média de um átomo corresponde à largura do poço de energia potencial a cada temperatura, e a distância interatômica média é representada pela posição intermediária, que aumenta em função da temperatura de r_0 para r_1 , para r_2 e assim por diante. Portanto, as vibrações dos átomos resultam num aumento médio nas distâncias interatômicas, este sistema é chamado não harmônico [3].

A expansão térmica considera-se primordialmente devida à curvatura assimétrica do poço de energia potencial, porque é requerida mais energia para aproximar os átomos do que para afastá-los [4]. Assim, as vibrações termicamente ativadas dos átomos resultam num aumento médio das distâncias interatômicas. Se a distância interatômica média mudasse pouco em função da temperatura, a função da energia potencial seria considerada harmônica. Para ligações fortes, o poço potencial é mais simétrico, Figura 2 [5].

Para cada classe de materiais (metais, cerâmicas e polímeros), quanto maior for a energia da ligação atômica, mais profundo e mais estreito será o

poço de energia potencial, assim, o aumento na separação interatômica em função de elevação na temperatura será menor, produzindo também um menor valor do coeficiente de expansão térmica “ α ”. Por definição, o coeficiente de expansão térmica “ α ” é uma propriedade do material que indica o grau segundo o qual ocorrem mudanças nas suas dimensões em função da temperatura, e possui unidades do inverso da temperatura ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) [6].

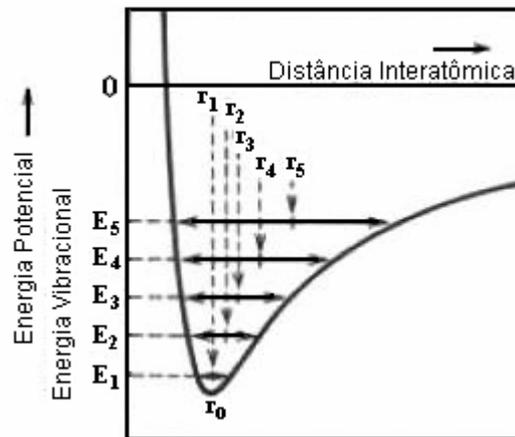


Figura 1 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema não harmônico, distância interatômica média aumenta em função da temperatura [3].

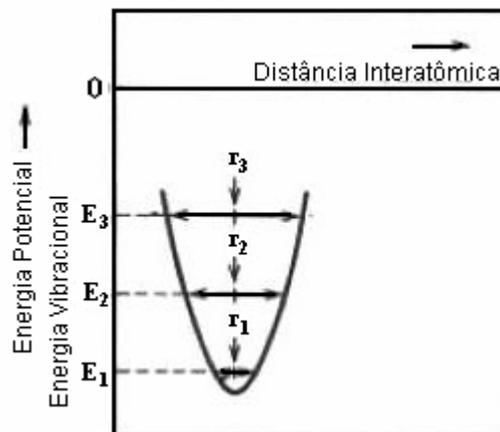


Figura 2 - Energia potencial versus distância interatômica para um sistema harmônico, distância interatômica média muda pouco em função da temperatura [3].

A expansão térmica dos materiais pode ser intrínseca (baseada nas mudanças dos eixos cristalográficos da célula unitária em função da temperatura) ou extrínseca (expansão térmica que incorpora outros fatores além

da expansão intrínseca). A expansão térmica intrínseca pode ser isotrópica (mesma expansão térmica em todos os eixos da célula unitária, como em materiais cúbicos) ou anisotrópica (expansão térmica diferente ao longo dos eixos cristalográficos) [7].

O coeficiente de expansão térmico volumétrico (α_V) a pressão constante é definido pela equação (2.1):

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

Onde, V = volume e T = temperatura. Alternativamente, α_V pode ser expresso em termos de densidade (ρ), através da equação (2.2):

$$\alpha_V = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (2.2)$$

Para sistemas isotrópicos, os coeficientes de expansão térmico linear e volumétrico (α_V e α_L) estão relacionados pela equação (2.3):

$$\alpha_L = \frac{\alpha_V}{3} \quad (2.3)$$

Para materiais anisotrópicos, a expansão térmica é melhor definida pelo coeficiente de expansão térmico linear (α_L), através da equação (2.4):

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (2.4)$$

Onde, L é o comprimento do eixo cristalográfico na direção de interesse.

Alternativamente, utilizando a relação de Maxwell $(\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial P)_T$ na equação (2.1), o coeficiente de expansão térmica pode ser expresso em função da entropia (S), como mostrado na equação (2.5):

$$\alpha_V = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (2.5)$$

Definindo o coeficiente de compressibilidade isotérmico, K , na equação (2.6):

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.6)$$

O coeficiente de expansão pode ser expresso em função do coeficiente de compressibilidade isotérmico K , substituindo a equação (2.6) na (2.5), resulta a equação (2.7):

$$\alpha_V = K \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (2.7)$$

Alternativamente, utilizando a relação de Maxwell $(\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$ na equação (2.7), o coeficiente de expansão térmica pode ser expressa para condições de volume constante, como mostrado na equação (2.8):

$$\alpha_V = K \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.8)$$

Na equação (2.7), o sinal de $(\partial S / \partial V)_T$ determina o sinal do coeficiente de expansão. Para materiais normais, a entropia (grau de desordem estrutural) é menor com um aumento da pressão e diminuição do volume, assim $(\partial S / \partial V)_T$ e α_V são positivos. No entanto, há materiais, nos quais, um aumento na pressão aumenta a entropia (i.e. com diminuição do volume), resultando o α_V negativo.

A expansão térmica de um sólido é comumente definida pela vibração dos átomos e o aumento das distâncias interatômicas médias durante o aquecimento, que resulta numa expansão positiva. No entanto, isso não explica porque monocristais, quando aquecidos, contraem-se numa ou em todas as direções. Uma mudança na temperatura altera a pressão interna do material, provocando uma mudança nas suas dimensões para minimizar a energia livre de Gibbs. A quantidade desta mudança está parcialmente controlada pelo módulo de elasticidade do material [8].

A relação entre fônons e a expansão térmica de um material foi estabelecida por Grüneisen cujo parâmetro está definido na equação (2.9):

$$\gamma = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.9)$$

Onde C_V/V é a capacidade calorífica por unidade de volume. O parâmetro de Grüneisen (γ) determina a eficácia dessa energia (causada pela vibração de um conjunto de átomos) na mudança da pressão [9]. Utilizando a equação (2.8) e (2.9), o coeficiente de expansão térmica pode ser expresso em termos do parâmetro de Grüneisen (γ), como mostrado na equação (2.10):

$$\alpha_V = \gamma \frac{K C_V}{V} \quad (2.10)$$

Em condições de compressão adiabática, o coeficiente de expansão térmica pode ser expresso como mostrado na equação (2.11):

$$\alpha_V = \gamma \frac{K_s C_P}{V} \quad (2.11)$$

Onde C_P é o calor específico a pressão constante e K_s é o coeficiente de compressibilidade adiabática ($K_s = V(dP/dV)_s$).

O parâmetro de Grüneisen (γ) é adimensional, e está situado tipicamente na faixa de 1 a 3, e o sinal (+) indica que há expansão e o sinal (-), contração [7]. Estes valores do parâmetro de Grüneisen na faixa de 1 a 3 com sinal positivo refletem o comportamento não harmônico do potencial de um cristal típico:

$$\gamma = -d(\ln \nu)/d(\ln V) \quad (2.12)$$

Assim, de acordo com a equação (2.12), as frequências vibracionais (ν) que decrescem com a redução do volume do material terão parâmetro de Grüneisen negativo, resultando numa contribuição negativa sobre a expansão térmica total [10].

2.2. Métodos para medição da expansão térmica:

A seguir são descritos brevemente alguns dos métodos para a medição da expansão térmica de materiais sólidos [11], sendo que os comumente utilizados

na determinação do coeficiente de expansão térmica dos óxidos estudados são dilatométrica e difração de raios-X:

- ✓ **Dilatometria:** analisa a mudança no comprimento de uma peça em função da temperatura. Esta técnica trabalha na faixa de temperatura desde o hélio líquido (-260°C) até 2000°C . A exatidão é $\pm 0.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ do coeficiente de expansão térmica para dados obtidos acima dos 100°C .
- ✓ **Difração de Raios-X:** mede a expansão térmica do material em base a mudanças nos parâmetros de rede da célula unitária.
- ✓ **Analizador Termomecânico:** utilizado na área dos polímeros, é uma forma simples de dilatômetro, sem o mesmo nível de exatidão que dilatômetros construídos para medir baixa expansão térmica.
- ✓ **Interferometria:** para medir as mudanças no comprimento da peça em função da temperatura utiliza o interferômetro, fazendo uso de um conjunto de espelhos. Esta técnica é mais precisa que a dilatométrica, mas o custo é elevado, mas, há muitas restrições em relação à geometria da peça a ser testada, e a faixa de temperatura de trabalho é limitada.
- ✓ **Extensômetro:** esta técnica determina o comportamento local de peças complexas, tais como compósitos.

Dos conceitos acima descritos, pode se observar que a técnica de difração de raios-X fornece o valor do coeficiente de expansão térmica intrínseca e a dilatométrica.

2.3. Expansão térmica anisotrópica

Na maioria dos materiais, o valor de coeficiente de expansão térmico é anisotrópico, ou seja, o material apresenta diferentes valores de expansão térmica ao longo dos eixos cristalográficos [12]. Por exemplo, na cordeirita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) e β -eucryptita (LiAlSiO_4), ocorre expansão térmica ao longo dos eixos “a” e “b” e contração térmica no eixo “c”, assim, os valores do coeficiente de expansão térmica: $\alpha_{a,b} = 8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $\alpha_c = -18,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [13]. No NZP ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_2$), ocorre o inverso, expansão térmica no eixo “c” e

contração térmica nos eixos “a” e “b”. O efeito resultante nas três estruturas é uma expansão térmica volumétrica muito baixa [14].

Quando um material cerâmico anisotrópico passa por um ciclo térmico, podem ser produzidas microtrincas que sofrem mudanças com a temperatura, e que frequentemente não são reversíveis. Pode acontecer também, a aniquilação e criação de defeitos microestruturais que provocam uma mudança nas dimensões da amostra. Isto afeta sua expansão térmica extrínseca. Assim, para uma mesma amostra é muito difícil reproduzir o coeficiente de expansão térmica em tratamentos repetidos por dilatométrie, como reportado para o $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ nas Figuras 3 e 4 [15].

Para materiais não cúbicos, há diferença entre a expansão térmica intrínseca e extrínseca, por exemplo, o coeficiente de expansão térmica do $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ é reportado como $4,2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ baseado em estudos de difração de raios-X, e $-4,0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ baseado em dados dilatométricos [16], outros exemplos podem ser observados na Tabela 1, para compostos da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$.

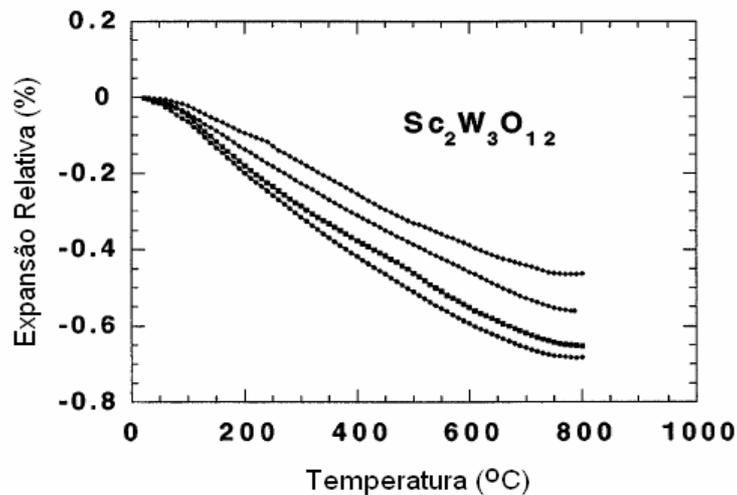


Figura 3 – Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ por dilatométrie, medições repetitivas para uma mesma amostra [15].

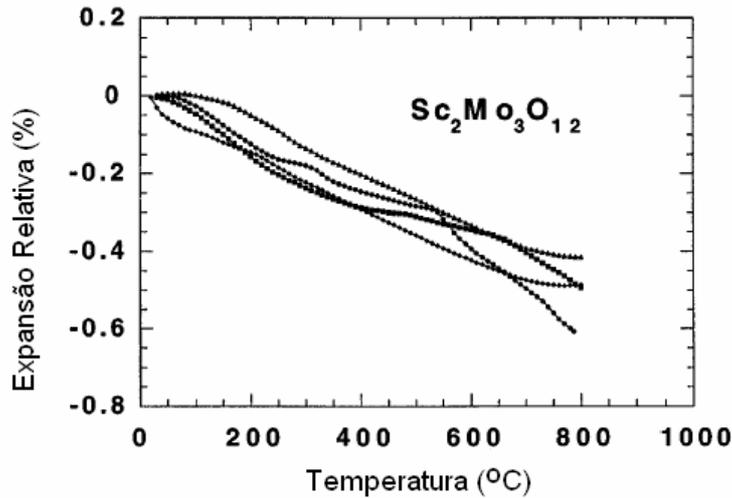


Figura 4 - Expansão térmica para o $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ por dilatometria, medições repetitivas para uma mesma amostra [15].

Tabela 1 – Expansão térmica de alguns compostos $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ obtidos por dilatometria e difração de raios-X.

Composto	α [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$] Dilatometria	α [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$] Raios-X	Referência
$\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-11	-2,2	Evans et al. 1997
$\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-5	-1,1	Evans et al. 1997
$\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$	-3	2,2	Evans et al. 1997
$\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-11,9	-9,36	Sumithra et al. 2006
$\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-9,94	-7,56	Sumithra et al. 2006
$\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-10,1	-6,04	Sumithra et al. 2006
$\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	-7,68	-6,02	Sumithra et al. 2006

Os materiais cerâmicos podem ser divididos arbitrariamente em grupos dependendo do seu coeficiente de expansão térmica, ver Tabela 2 [17].

Tabela 2 – Classificação arbitrária dos materiais cerâmicos segundo a expansão térmica [17].

Grupo	Coefficiente de expansão térmica (α)
Grupo de alta expansão térmica:	$\alpha > 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de média expansão térmica:	$2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} < \alpha < 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de baixa expansão térmica:	$0 < \alpha < 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Grupo de expansão térmica negativa:	$\alpha < 0$

Alguns materiais de baixa expansão térmica e seus coeficientes de expansão média estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Materiais de baixa expansão térmica [17]

Material	α médio ($^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	0,9	25 - 1000
Cordeirita: $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	1,4	25 - 800
NZP, $\text{Ca}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0,6	25 - 1000
NZP, $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	-0,4	25 - 1000
$\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_9$	0,4	25 - 600
SiO_2	0,5	25 - 1000
$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	0,5	25 - 500
Zerodur	0,1	25 - 600
Invar	0,0	5 - 30
PMN, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1,0	-100 – 100

2.4. Expansão Térmica Negativa (ETN)

Pesquisas recentes têm reportado novos sistemas de óxidos cerâmicos que apresentam expansão térmica negativa, os quais são de interesse tecnológico e científico. As estruturas dos óxidos são vistas como uma rede de poliedros (tetraedros e/ou octaedros) unidos pelos vértices, onde o oxigênio fica localizado nos vértices formando ligações M-O-M (metal-oxigênio-metal), formando estruturas cristalinas abertas. A visão atual é que a expansão térmica negativa é produzida pelas vibrações transversais do oxigênio na ligação M-O-M, que conduzem a uma redução na distância M-M, considerando as ligações M-O suficientemente fortes e quase inalteradas, como observado nas Figuras 5 e 6.

Caso a ligação M-O não fosse suficientemente forte, ocorreriam vibrações longitudinais do oxigênio causando um aumento nas distâncias da ligação M-O e, conseqüentemente, nas distâncias M-M [18].

Os movimentos transversais da ligação M-O-M são coordenados com a rede inteira, considerando os poliedros MO_x como blocos rígidos ou quase rígidos unidos pelos vértices através do oxigênio, os poliedros ligados se inclinam para a frente e para trás em conseqüência dos movimentos térmicos transversais do oxigênio [19].

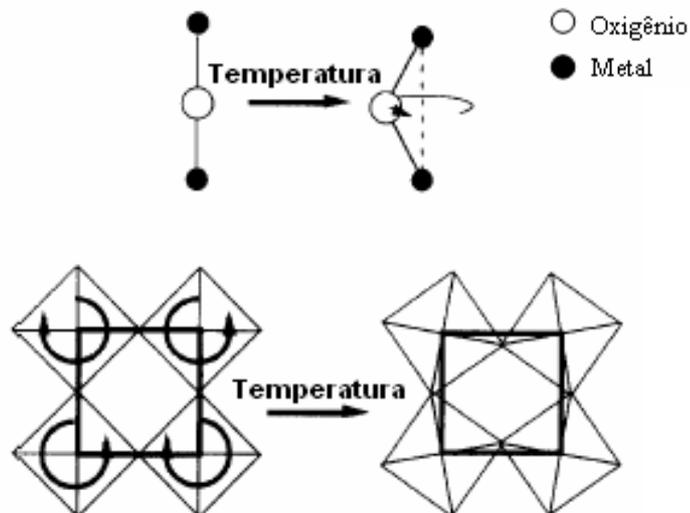


Figura 5 - Representação esquemática das vibrações transversais das ligações M-O-M que conduzem a uma expansão térmica negativa em alguns óxidos de estrutura aberta [18].

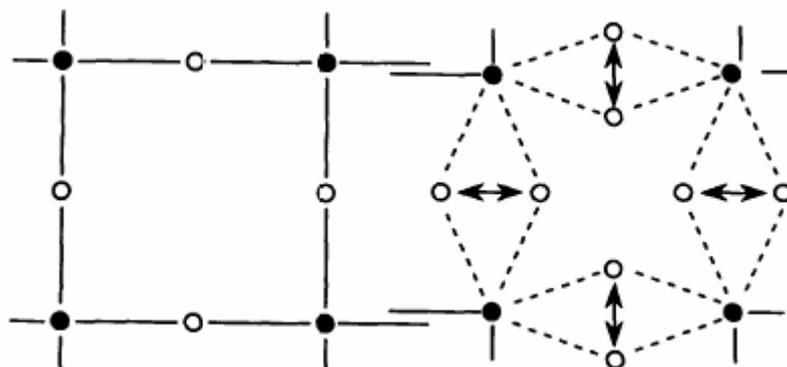


Figura 6 - Esquema da contração térmica causada por movimento térmico. Os círculos preenchidos são os cátions e os vazios são os oxigênios. Quando os oxigênios vibram, os cátions são aproximados [14].

Os pré-requisitos para um composto mostrar a expansão térmica negativa ou baixa podem ser resumidas nos seguintes itens:

- ✓ A estrutura cristalina deve ser aberta, construído por poliedros interligados pelos vértices, ou seja, de baixa densidade, com topologia para suportar modalidades vibracionais transversais de baixa energia.
- ✓ Não deve conter íons, átomos ou moléculas intersticiais.
- ✓ O número de coordenação do oxigênio deve ser dois para permitir vibrações transversais.

- ✓ A vibração térmica do oxigênio perpendicular à ligação M-O-M deve ser alta.
- ✓ A ligação M-O deve ser forte; assim, a expansão térmica da ligação M-O será pequena e a vibração térmica longitudinal do oxigênio em direção aos átomos M será baixa.
- ✓ Ausência de transições de fases para estruturas de baixa simetria ou estruturas de baixo volume específico.

Tao et al. [20], usou o modelo das unidades rígidas (RUM - do inglês Rigid Unit Mode) para descrever a expansão térmica negativa numa ampla faixa de temperaturas. Este modelo considera os poliedros como unidades rígidas (sem mudanças nas ligações nem nos ângulos dos poliedros) interconectados pelos vértices. A representação esquemática do modelo RUM é mostrada nas Figuras 7 e 8.

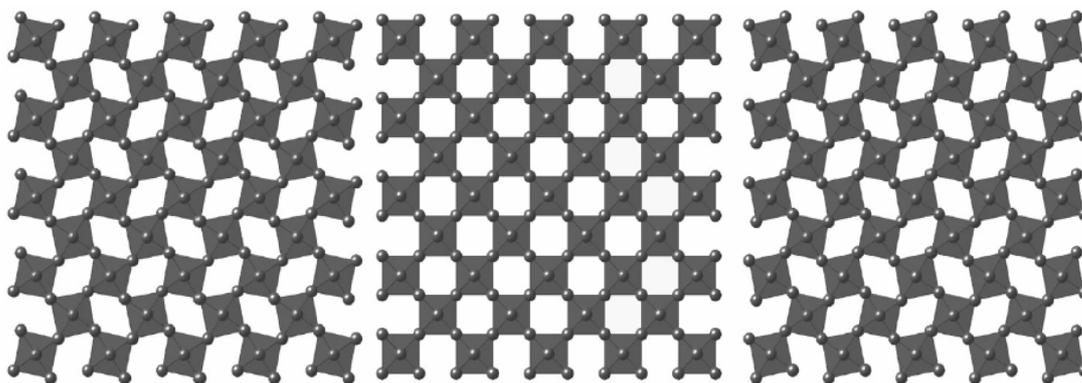


Figura 7 - Movimento dos octaedros como unidades rígidas (RUM) na estrutura ReO_3 [21].

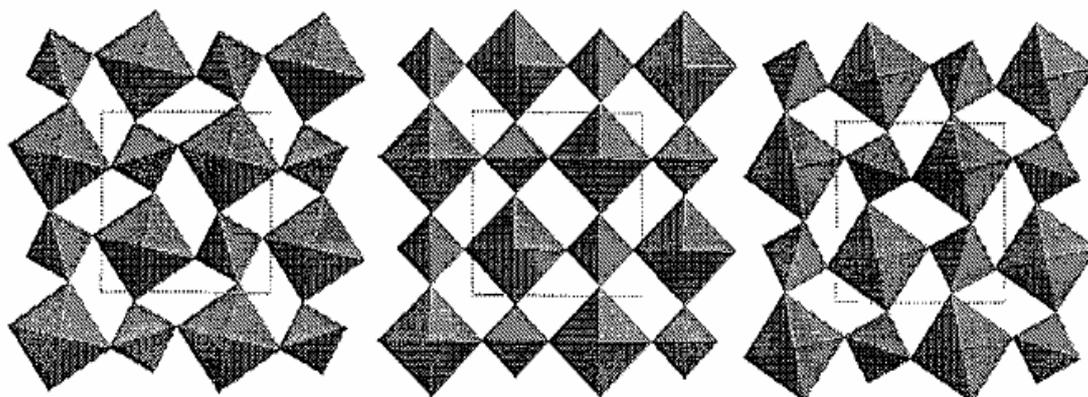


Figura 8 - Estrutura tetragonal NbOPO_4 : octaedros NbO_6 e tetraedros PO_4 , apresenta contração ao longo dos eixos "a" e "b", e expansão ao longo do eixo c [22].

2.4.1. Estrutura cristalina dos materiais de expansão térmica negativa

Segundo Tao et al. [20], quando as estruturas dos óxidos são vistas como poliedros compartilhando vértices através do oxigênio, onde este está em coordenação dois, a composição da estrutura é $A_xM_yO_{3x+2y}$, onde A e M são os cátions octaédricos e tetraédricos respectivamente. Até agora foram reportadas cinco famílias que apresentam expansão térmica negativa, sendo elas AO_3 , AM_2O_7 , $A_2M_3O_{12}$, AMO_5 , e MO_2 .

2.4.2. Família MO_2

Pertencem a esta família diferentes silicatos, aluminosilicatos e aluminofosfatos. A mesma consiste numa rede de tetraedros (SiO_4 , AlO_4 e PO_4) interconectados pelos vértices. Alguns dos materiais com este tipo de estrutura contêm íons ou moléculas intersticiais que favorecem sua expansão térmica, e na ausência destes, a estrutura exibiria expansão térmica negativa. Expansão térmica negativa foi observada no aluminofosfato $AlPO_4$ -17, estrutura hexagonal com forte contração nos eixos “a” e “c”, com $\alpha_L = \alpha_V/3 = -11,7 \times 10^{-6}/^\circ C$ na faixa de temperatura de -255 a $27^\circ C$ [23]. Este comportamento também foi observado em diversas zeólitas [24-25], tais como a faujasita [26], ITQ-1, ITQ-3, SSZ-23 [27], Chabazita [28] na Figura 9, HZSM-5 [29-30], HAIZSM-5 [31], Silicalita-1 [32].

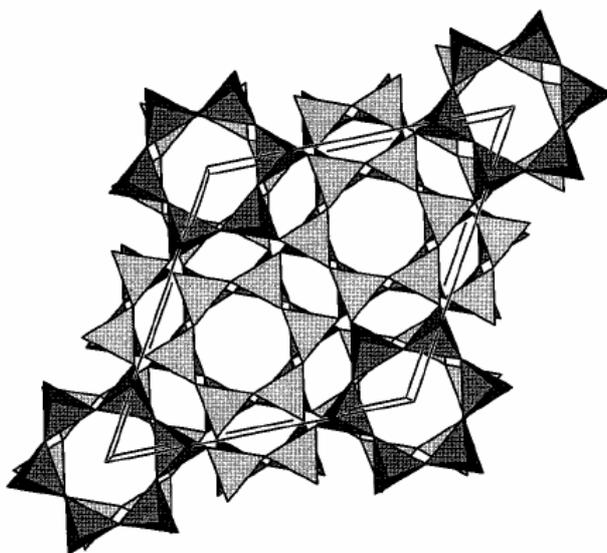


Figura 9 - Estrutura da chabazita [28].

Uma exceção do mecanismo de expansão térmica negativa é observada no Cu_2O e Ag_2O [32-34]. No caso do Cu_2O , a estrutura é formada por tetraedros OCu_4 , onde os átomos de cobre são localizados nos vértices, então, a expansão térmica negativa é causada pela vibração transversal do Cu na ligação O-Cu-O, como pode se observar na Figura 10 [35]. O Cu_2O apresenta expansão térmica negativa na faixa de temperatura de -264 a -33°C , e o Ag_2O , na faixa de -233 a 197°C [36-37].

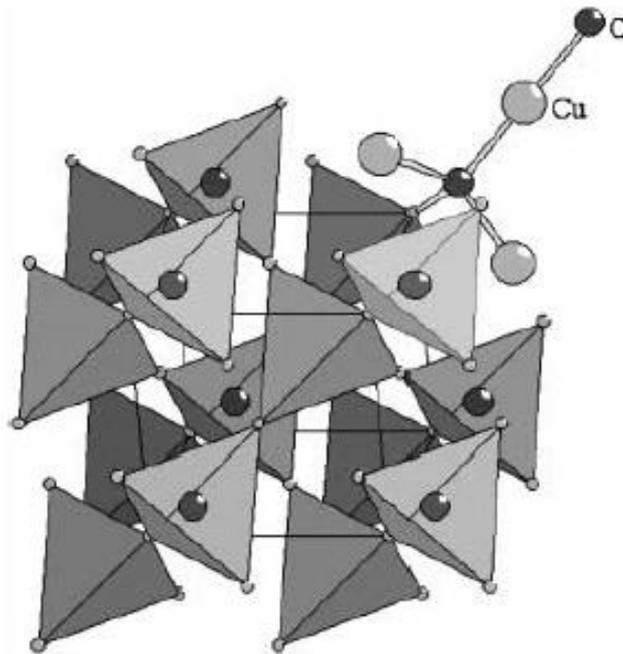


Figura 10 – Tetraedros OCu_4 e ligações O-Cu-O ao longo da direção $\{111\}$ na cuprita [35].

2.4.3. Família AMO_5

Em relação à estequiometria, existem duas possíveis combinações: dois cátions +5 ou um cátion +4 mais um cátion +6. Os mais estudados são os compostos $\text{A}^{5+}\text{M}^{5+}\text{O}_5$, onde **A** pode ser os cátions Nb, Ta, Mo ou V, e **M** pode ser os cátions: P, V, As, P, S, Mo. Cada octaedro AO_6 compartilha vértices com quatro tetraedros MO_4 , e dois octaedros AO_6 , e cada tetraedro compartilha vértices com quatro octaedros AO_6 , Figura 11. Esta estrutura apresenta transformação de fase da estrutura monoclinica à ortorrômbica [20].

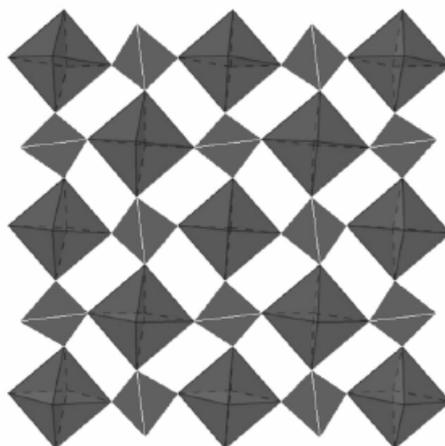


Figura 11 - Estrutura tetragonal do NbOPO₄ vista ao longo do eixo *c* [38].

2.4.4. Família AM₂O₇ e AM₂O₈

A família AM₂O₇, (onde A = Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, Mo, W, Re, Ce e M = P, V, As) apresenta a estrutura de octaedros AO₆ compartilhando seus vértices com seis tetraedros MO₄ e cada tetraedro MO₄ compartilha vértices com três octaedros AO₆ e um tetraedro MO₄ como mostrado na Figura 12. Têm sido estudados vários materiais, tais como ZrV₂O₇ [39-40], ZrP₂O₇ [41-42], ZrV_{2-x}P_xO₇ [43] e outros.

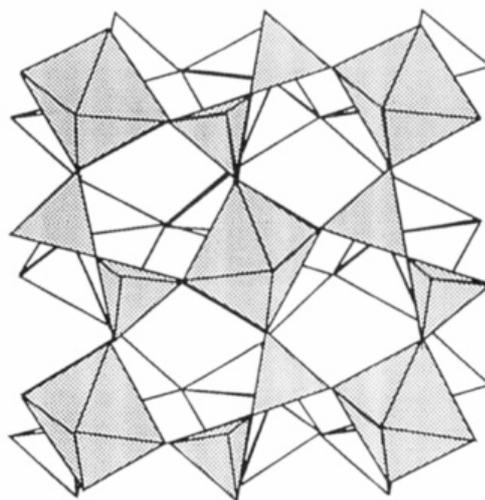


Figura 12 – Estrutura do composto cúbico A⁴⁺M⁵⁺₂O₇ [43]

Na família AM₂O₈, o tetraedro MO₄ só compartilha vértices com três octaedros AO₆. Na Figura 13, é mostrada o α-ZrW₂O₈ de estrutura cúbica que apresenta expansão térmica negativa isotrópica na faixa de temperatura de -273

a 1227°C [44-47]. Outros exemplos desta família são: ZrMo_2O_8 [48-49], HfMo_2O_8 [50], HfW_2O_8 [51], ZrW_2O_8 [52], $\text{Zr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{W}_2\text{O}_{8-y}$ [53], $\text{Zr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ [54].

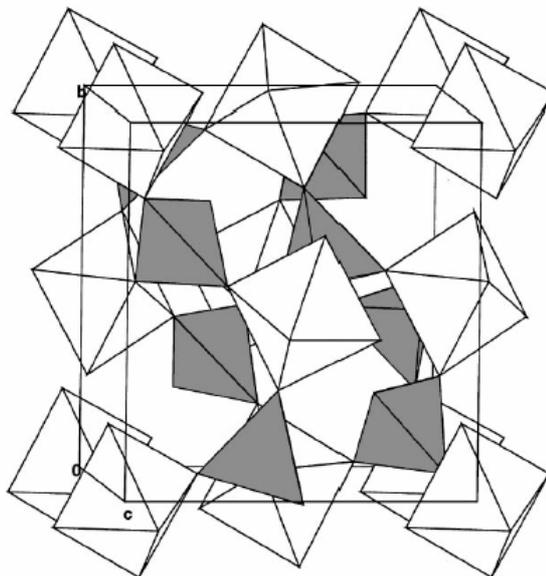


Figura 13 - Estrutura do $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ com octaedros ZrO_6 e tetraedros WO_4 compartilhando vértices [44].

2.4.5. Família AO_3

A estrutura cúbica é a mais estudada nesta família, consiste em octaedros AO_6 compartilhando seus vértices, Figura 14. Fazem parte desta família o ReO_3 [20] e o TaO_2F [21], os quais apresentam baixa expansão térmica. No caso do ReO_3 , $\alpha = 23 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ na faixa de temperatura de -150 a 213°C.

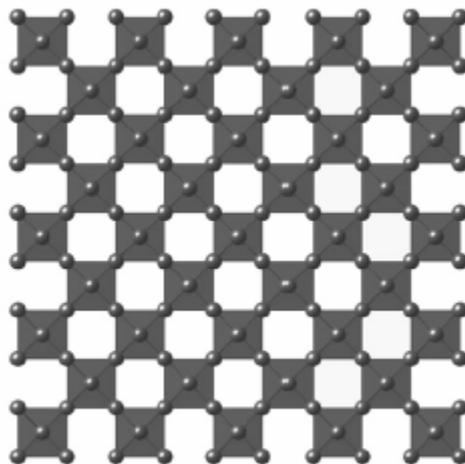


Figura 14 - Movimento dos octaedros como unidades rígidas na estrutura tipo ReO_3 [20]

2.5. Família $A_2M_3O_{12}$

Esta família será abordada em mais detalhe por ser a estrutura dos compostos utilizados nesta tese. A família $A_2M_3O_{12}$, onde A = metal de transição trivalente e M = Mo^{+6} ou W^{+6} , se caracteriza, além de uma alta flexibilidade química, por apresentar transição de fase da estrutura monoclinica a ortorrômbica [55]. A transição ocorre para uma estrutura de maior simetria e maior volume durante o aquecimento, isto acontece por meio de um mecanismo dislocativo, sem quebra das ligações antigas nem formação de novas ligações. A estrutura consiste de octaedros AO_6 compartilhando vértices com tetraedros MO_4 , e tetraedros MO_4 compartilhando seus vértices com octaedros AO_6 , como mostrado na Figura 15, para o $Sc_2W_3O_{12}$. Estes materiais apresentam expansão térmica anisotrópica; na estrutura monoclinica os três eixos se expandem, enquanto na estrutura ortorrômbica este comportamento depende do tamanho do cátion trivalente (A). No caso da $Sc_2Mo_3O_{12}$ ilustrado na Figura 16, dois eixos se contraem e um aumenta com o aumento da temperatura [56]. Num outro caso ($Lu_2W_3O_{12}$) os três eixos se contraem com o aumento da temperatura [57].

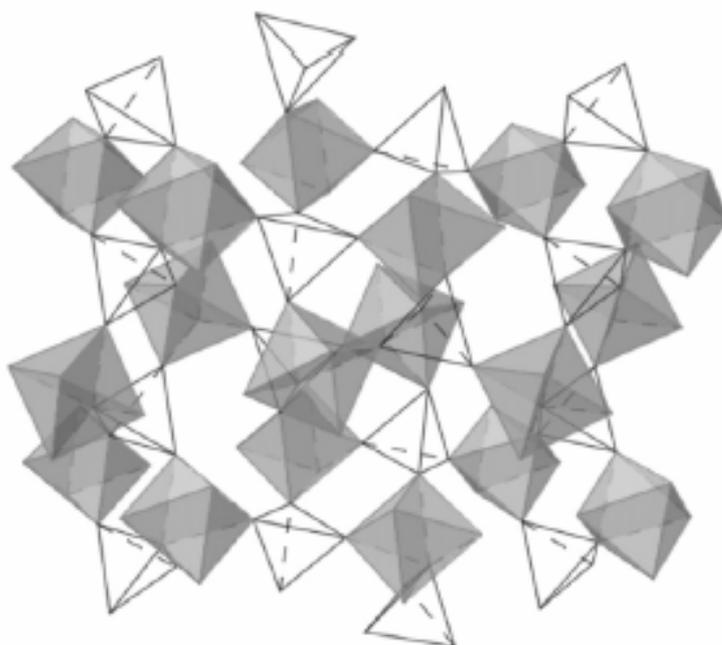


Figura 15 – Estrutura do $Sc_2W_3O_{12}$: octaedros ScO_6 e tetraedros WO_4 unidos pelos vértices [20].

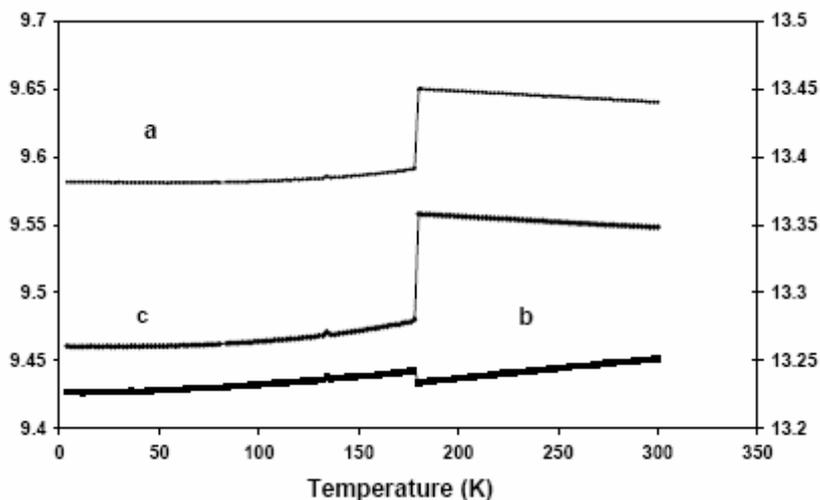


Figura 16 - Dimensões da célula unitária do $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ em função da temperatura, estrutura monoclinica a baixa temperatura e ortorrômbica a alta temperatura. A escala da esquerda é para os parâmetros “a” e “c”, e a escala da direita é para o eixo “b” [21].

Com o intuito de controlar a expansão térmica destes materiais têm sido produzidas várias soluções sólidas substitucionais, onde o cátion A pode ser diferentes cátions trivalentes, como reportado na literatura: $\text{Nd}_{2-x}\text{Er}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ [58], $\text{Er}_{2-x}\text{Sm}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ [59], $\text{Er}_{2-x}\text{Ce}_x\text{W}_3\text{O}_{12}$ [60], $\text{Er}_x\text{Fe}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ [61], $\text{Y}_x\text{Nd}_{2-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$ [62].

O cátion A pode também ser um cátion tetravalente e um divalente, por exemplo, o composto $\text{HfMgW}_3\text{O}_{12}$ [63] e $\text{Al}_{2x}(\text{HfMg})_{1-x}\text{W}_3\text{O}_{12}$ [64], sendo que para $x = 0,15$ o material apresenta expansão térmica zero.

2.5.1.1.

Efeito do raio catiônico

Na estrutura $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$, o cátion A pode ser qualquer dos átomos trivalentes, desde o Al^{3+} (raio = 0,54 Å) ao Ho^{3+} (raio = 1,04 Å) ou soluções sólidas destes elementos, sendo que o cátion A deve aceitar a coordenação octaédrica. Cátions A de raios pequenos formam octaedros AO_6 pequenos com fortes repulsões oxigênio-oxigênio, devido às distâncias reduzidas entre os oxigênios. Estas repulsões conferem rigidez aos poliedros, o que reduz o movimento coordenado dos poliedros [65-66]. No outro caso, cátions A de raios grandes expandem o octaedro, AO_6 , aumentando as distâncias oxigênio-oxigênio e, produzindo uma redução nas repulsões oxigênio-oxigênio no poliedro. Isto facilita o movimento coordenado dos poliedros ao suportar as distorções necessárias dos poliedros. Portanto é esperado que a expansão térmica negativa aumente

proporcionalmente com o aumento do tamanho do cátion octaédrico [57]. Na Tabela 4 é mostrada a expansão térmica medida por difração de raios-X para os compostos $A_2W_3O_{12}$ (tungstatos) e na Tabela 5, para os compostos $A_2Mo_3O_{12}$ (molibdatos).

Tabela 4 – Expansão térmica para compostos $A_2W_3O_{12}$ (DRX) e raio iônico do cátion A na posição octaédrica.

Composto	Raio iônico	$\alpha_v/3$ [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$]	Referência
$Al_2W_3O_{12}$	0,535	4,51	[67]
$Sc_2W_3O_{12}$	0,745	-2,2	[19]
$Yb_2W_3O_{12}$	0,868	-6,38	[65]
$Lu_2W_3O_{12}$	0,861	-6,8	[57]
$Lu_2W_3O_{12}$	0,861	-6,18	[65]
$Tm_2W_3O_{12}$	0,88	-3,95	[68]
$Er_2W_3O_{12}$	0,890	-6,74	[65]
$Y_2W_3O_{12}$	0,900	-7,34	[65]
$Y_2W_3O_{12}$	0,900	-6,58	[55]
$Y_2W_3O_{12}$	0,900	-4,97	[67]

Tabela 5 - Expansão térmica para compostos $A_2Mo_3O_{12}$ (DRX) e o raio iônico do cátion A na posição octaédrica.

Composto	Raio iônico	$\alpha_v/3$ [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$]	Referência
$Fe_2Mo_3O_{12}$	0,645	1,14	[61]
$Sc_2Mo_3O_{12}$	0,745	-1,1	[56]
$Yb_2Mo_3O_{12}$	0,868	-6,04	[69]
$Lu_2Mo_3O_{12}$	0,861	-6,02	[69]
$Tm_2Mo_3O_{12}$	0,88	-4,28	[68]
$Er_2Mo_3O_{12}$	0,890	-7,56	[69]
$Er_2Mo_3O_{12}$	0,890	-7,15	[61]
$Y_2Mo_3O_{12}$	0,900	-9,39	[69]
$Y_2Mo_3O_{12}$	0,900	-12,6	[70]
$Ho_2Mo_3O_{12}$	0,901	-12,81	[68]

Considerando o tamanho, valência e a aceitação do cátion A na posição octaédrica, há 15 possibilidades de substituições químicas (Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Y^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} , Lu^{3+} , Ga^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+}) para produzir

molibdatos e tungstatos. Sendo que até agora, foi reportado o coeficiente de expansão térmica por difração de raios-X para sete molibdatos (Y, Tm, Er, Yb, Lu, Fe e Sc) e por dilatométrica para oito molibdatos (Al, Cr, Y, Er, Yb, Lu, Fe e Sc). No caso dos tungstatos, foram reportados sete por difração de raios-X, (Y, Tm, Er, Yb, Lu, Al e Sc), e doze por dilatométrica (Y, Al, Sc, Cr, YAl, ScAl, ScGa, ScIn, ScHo, ScYb, ErInHo, $Al_{1,68}Sc_{0,02}In_{0,3}$). Na Tabela 6, é mostrada a expansão térmica por dilatométrica para compostos $A_2M_3O_{12}$, e na Figura 17 são ilustrados os valores dos coeficientes de expansão térmica obtidos por difração de raios-X e por dilatométrica para os molibdatos e tungstatos reportados na literatura.

Tabela 6 - Expansão térmica para compostos $A_2M_3O_{12}$ por dilatométrica.

Composto	α [$\times 10^{-6}/^{\circ}C$] Dilatométrica	Referência
$Sc_2Mo_3O_{12}$	-5	[71]
$Fe_2Mo_3O_{12}$	-14,82	[1]
$Cr_2Mo_3O_{12}$	-9,39	[1]
$Al_2Mo_3O_{12}$	-2,83	[1]
$Cr_2Mo_3O_{12}$	-9,282	[71]
$Y_2Mo_3O_{12}$	-11,9	[69]
$Er_2Mo_3O_{12}$	-9,94	[69]
$Yb_2Mo_3O_{12}$	-10,1	[69]
$Lu_2Mo_3O_{12}$	-7,68	[69]
$Sc_2W_3O_{12}$	-11	[71]
$Al_2W_3O_{12}$	-3	[72]
$Cr_2W_3O_{12}$	-7,033	[72]
$YAlW_3O_{12}$	-5	[71]
$ScAlW_3O_{12}$	-1	[71]
$ScGaW_3O_{12}$	-5	[71]
$ScInW_3O_{12}$	-1	[71]
$ScHoW_3O_{12}$	-7	[71]
$ScYbW_3O_{12}$	-5	[71]
$ErInHoW_3O_{12}$	10	[71]
$Al_{1,68}Sc_{0,02}In_{0,3}W_3O_{12}$	0	[71]

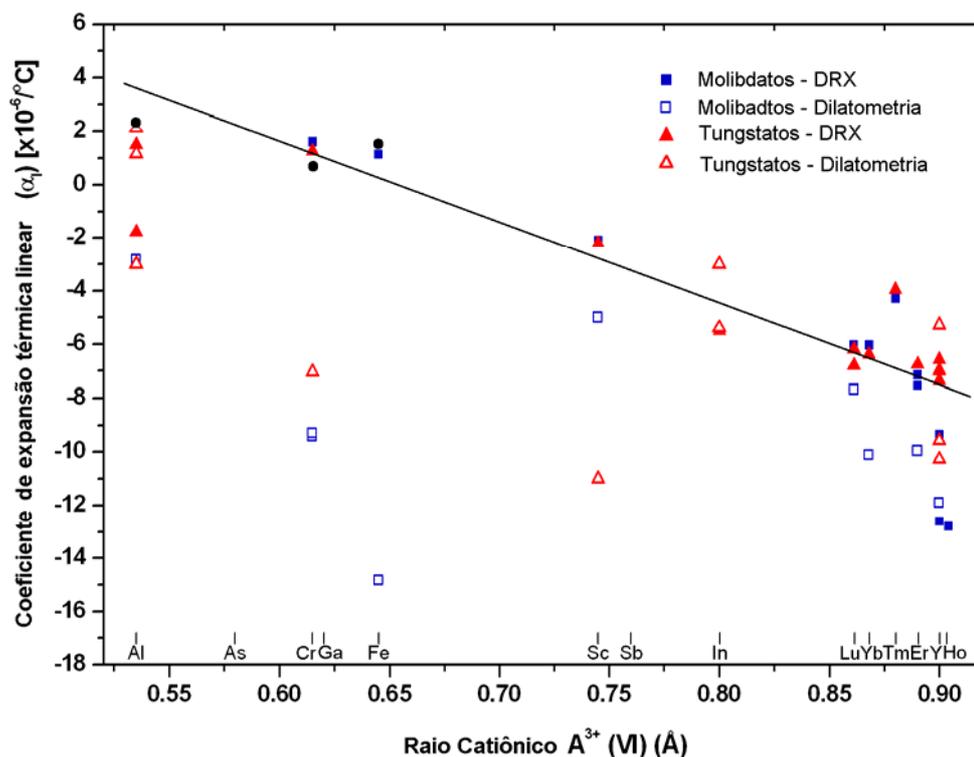


Figura 17 – Coeficiente de expansão térmica em função do raio catiônico (A) para os molibdatos ($A_2Mo_3O_{12}$) e tungstos ($A_2W_3O_{12}$) obtidos por difração de raios-X e dilatométrica.

Quando o tamanho do cátion A aumenta, os espaços na estrutura chegam a ser suficientemente grandes para admitir moléculas de água que podem inibir o movimento dos poliedros. Isto ocasiona que o composto possa apresentar expansão térmica positiva. Tem sido reportados diversos tungstos e molibdatos: $Y_2Mo_3O_{12}$ [70], $Y_2W_3O_{12}$ [65], $Er_2Mo_3O_{12}$, $Yb_2Mo_3O_{12}$ e $Lu_2Mo_3O_{12}$ [69], $Er_2W_3O_{12}$, $Yb_2W_3O_{12}$, e $Lu_2Mo_3O_{12}$ [66] como altamente higroscópicos e que só exibem expansão térmica negativa após remover as moléculas de água. A Figura 18 apresenta a perda de massa observada durante a análise termogravimétrica dos molibdatos de Y, Er, Yb e Lu [69].

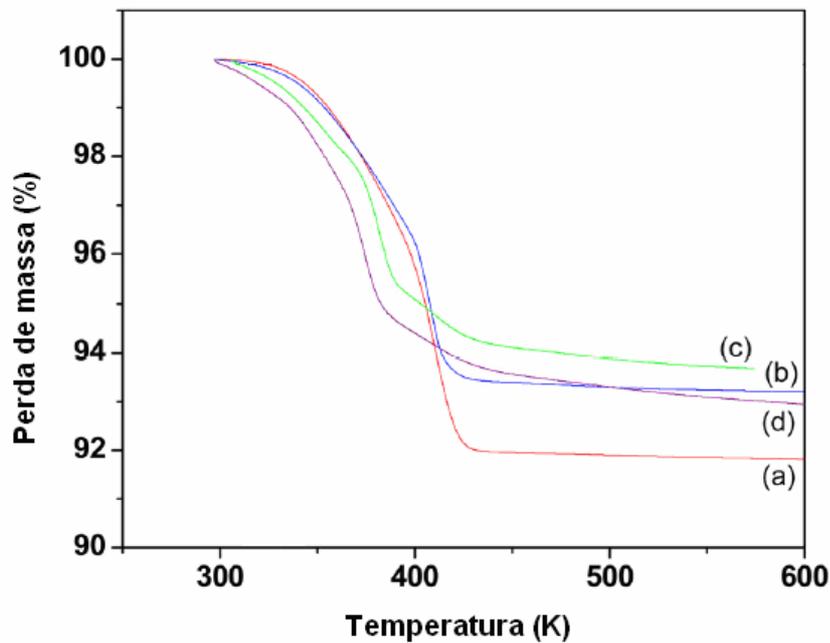


Figura 18 – Análise termogravimétrica (TGA) do (a) $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) $\text{Er}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (c) $\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (d) $\text{Lu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [69]

2.5.1.2. Efeito da eletronegatividade

Materiais da família $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ são caracterizados pela transição de fase da estrutura monoclinica para ortorrômbica durante o aquecimento, mediante um mecanismo dislocativo, ou seja, não existe quebra nem formação de novas ligações. A temperatura de transição de fase para alguns molibdatos e tungstatos foi reportada por Sleight e Brixner [73] e Tyagi et al. [1]. Existe uma correlação entre a eletronegatividade e a temperatura de transição de fase. Assim, quando a eletronegatividade do cátion aumenta, a carga efetiva negativa do oxigênio diminui resultando numa menor repulsão oxigênio-oxigênio, causando que a transição de fase aconteça a temperaturas maiores. Por exemplo, a eletronegatividade do W^{6+} é menor que do Mo^{6+} , então a temperatura de transição de fase para os compostos $\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ para um dado cátion A é sempre menor que o correspondente composto $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [71]. Na Figura 19 são apresentados outros exemplos da relação entre a eletronegatividade e a temperatura de transição de fase para compostos da família $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

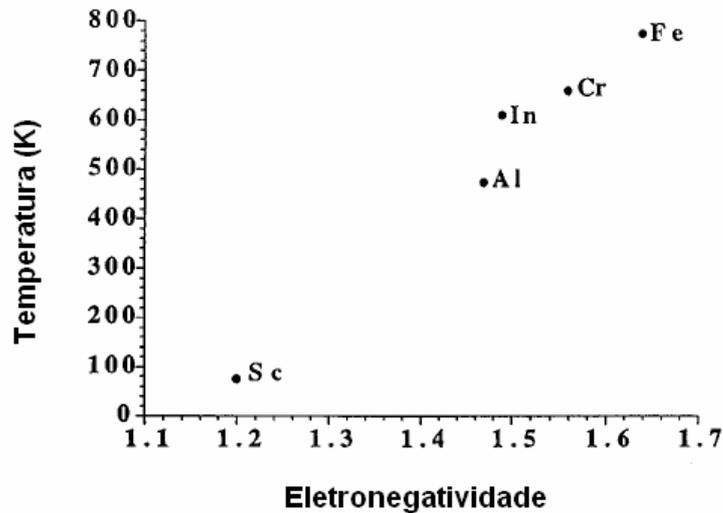


Figura 19 – Temperatura de transição de fase em função da eletronegatividade para compostos da família $A_2Mo_3O_{12}$ [71].

2.6.

Usos potenciais de materiais que apresentam expansão térmica baixa ou negativa

2.6.1.

Instrumentos de medição

Na área de instrumentos de medição é necessária uma precisão na ordem de microns, o que releva a importância da existência de bons materiais substancialmente livres de qualquer expansão ou contração em uma ampla faixa de temperatura [74].

2.6.2.

Resistência ao choque térmico

A resistência do material ao choque térmico está relacionada com um baixo coeficiente de expansão térmica e comportamento isotrópico, de outra forma, esses materiais frágeis podem experimentar fratura como consequência das variações dimensionais não uniformes. Assim, materiais que apresentam coeficientes de expansão térmica muito baixa estão sendo procurados para muitas aplicações envolvendo rápidas variações de temperatura, tais como, trocadores de calor, louça de forno, conversores catalíticos e bicos de queimadores.

Por exemplo, embora a porcelana e outras cerâmicas ofereçam propriedades físicas desejáveis, estes materiais são sujeitos a choques térmicos que ocorrem quando um material é submetido a uma brusca mudança de temperatura, e a correspondente variação de densidade não pode ser acomodada tão rapidamente, resultando na fratura do material.

Louça cerâmica de forno que apresente alta resistência ao choque térmico é bastante desejável, pois poderia ser transferida do “freezer” para o forno ou do forno para uma superfície fria sem existir fratura da peça. Além da resistência ao choque térmico, a louça deve ter baixa porosidade e baixa absorção de água, para evitar manchas durante a lavagem em máquina. Estas manchas são causadas porque a água e o sabão usados na lavagem penetram ou são absorvidos na cerâmica [75].

2.6.3. Dispositivos ópticos

Diversos dispositivos ópticos são usualmente fixados por suportes metálicos. É desejável que estes suportes sejam feitos com ligas que apresentem um baixo coeficiente de expansão térmica. Convencionalmente, os suportes metálicos são feitos de uma liga de Fe-Ni-Co (cujo nome comercial é “Kovar”) ou alguns tipos de aços inoxidáveis (por exemplo, SUS304, SUS316 e SUS450).

Apesar de estes suportes metálicos apresentarem baixo coeficiente de expansão térmica, existe ainda uma diferença entre a expansão térmica destes e as peças do sistema óptico, causando uma tensão térmica no dispositivo óptico. As tensões térmicas podem causar uma diferença entre as características ópticas do projeto e as que são realmente observadas [76-77].

2.6.4. FBG – Redes de Bragg em fibra óptica

Uma das aplicações das redes de Bragg em fibra óptica (FBG = Fiber Bragg Grating) é como sensor para medição de temperatura, pressão ou deformação. Uma rede de Bragg é uma pequena seção de fibra óptica com uma modulação periódica. Nas Figuras 20 e 21 podem se observar um esquema do princípio de funcionamento das redes de Bragg, na qual incide um feixe monocromático e é refletido um feixe de comprimento de onda determinado pelo espaçamento da rede.

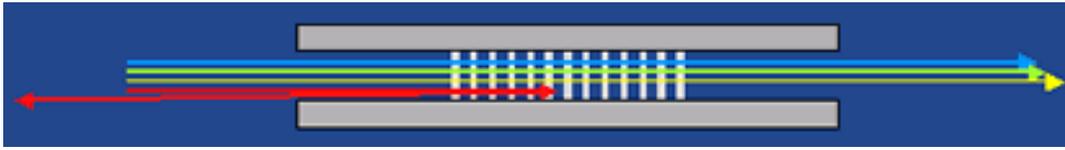


Figura 20 - Mecanismo das redes de Bragg na fibra óptica

Um aumento na temperatura ambiente produz uma mudança no espaçamento e no índice de refração da rede causando um aumento no comprimento de onda refletido. Este fenômeno pode ser utilizado para a produção de sensores de temperatura e deformação. Um dos usos potenciais dos materiais de expansão térmica negativa seria compensar o efeito da temperatura na expansão térmica das redes de Bragg em fibra óptica (FBG) [78].

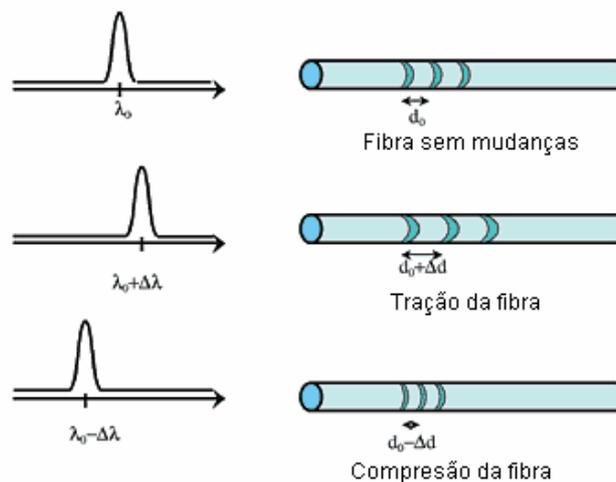


Figura 21 - Mudanças nas redes de Bragg conduzem a uma mudança no comprimento de onda do feixe refletido.

Em vista da importância na redução do efeito da temperatura nas redes de Bragg em fibras ópticas (FBG), seria altamente desejável produzir peças cerâmicas mecanicamente robustas, possuindo coeficientes de expansão térmica negativa controlada. Estas peças cerâmicas seriam úteis, por exemplo, para embalagem dos sensores baseados nas redes de Bragg como observado na Figura 22 [79].



Figura 22 - FBG – sensores de temperatura

2.6.5. Circuitos eletrônicos

Conforme o avanço da tecnologia torna-se cada vez mais necessário que os circuitos integrados *chips* sejam menores e com maior funcionalidade. Uma forma de consegui-lo é empilhando camadas de circuitos eletrônicos num mesmo chip (*chip attach package*), conforme mostrado na Figura 23. A presença de diferentes materiais no circuito eletrônico resulta em diferentes coeficientes de expansão térmica. A expansão térmica diferencial entre os componentes e o substrato pode causar empenamento, provocando fadiga nas junções ou trincas. Muitas tentativas para reduzir o empenamento têm sido feitas, no entanto elas requerem etapas adicionais, muitas vezes custosas. Assim, para reduzir o coeficiente de expansão térmica têm sido empregados materiais como: molibdênio, combinação de metais tipo cobre-*invar*-cobre, (*invar* é uma liga Fe-Ni), ou alguns reforços orgânicos como *Kevlar* (poliamida-poliparafenileno tereftalamida).

Ao invés de usar vidro nas camadas dielétricas de um circuito (chip), tem sido usado quartzo para reduzir o coeficiente de expansão térmica. Entretanto, o uso de quartzo é pesado, além disso, os laminados feitos com quartzo são difíceis de usinar devido á dureza do quartzo. Devido a este fato se prefere o uso de prepreg (fibra reforçada mais resina).

O coeficiente de expansão térmica das camadas dielétricas que têm a resina como base, pode ser reduzido diminuindo a quantidade de resina, mas, reduções substanciais no conteúdo de resina afetam o desempenho dielétrico porque aumentam a constante dielétrica do material, portanto, seria desejável produzir um material econômico, fácil de usinar e que possa se adequar a estes requerimentos [80-81].

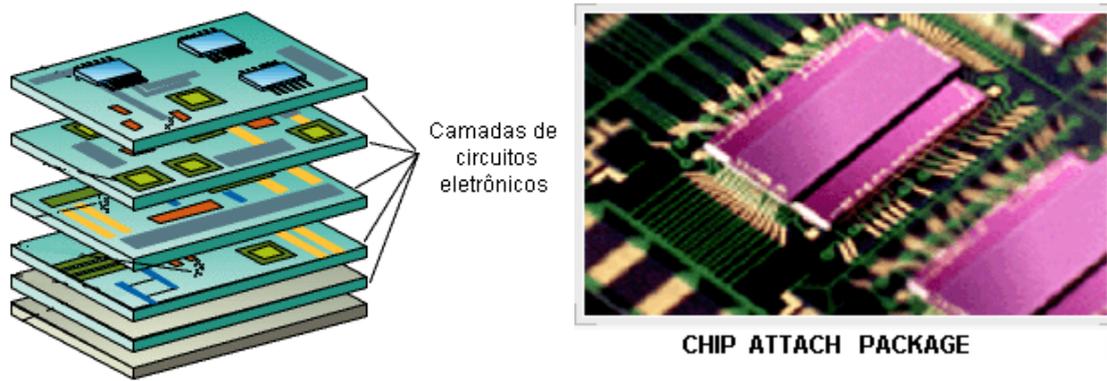


Figura 23 - Circuito integrado eletrônico: A expansão térmica diferencial pode causar empenamento, provocando fadiga nas junções ou trincas.