



CINÉTICA DA SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA SnO_2 - MnO_2

Joyce Salvino (PROVIC – UEPG)¹, Milton D. Michel (PQ)¹, Sergio M. Tebcherani¹ (orientador), e-mail: sergiomt@uepg.br, Nora D. Mora (PQ)², José A. Zara (PQ)¹, Danielle Berger (Mestranda)¹, Paulo G. Mendes (Mestrando)¹

¹Universidade Estadual de Ponta Grossa/ Limac

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Palavras-chave: óxido de estanho, sinterização, varistores

Resumo

O presente estudo trata-se da investigação de alguns parâmetros intrínsecos durante o processo de sinterização do sistema varistor de SnO_2 dopado com 1% em mol de MnO_2 . Os resultados são referentes à evolução do tamanho médio de grãos, densidade aparente e retração linear todas em função do tempo de sinterização quando as amostras foram tratadas com uma taxa constante de aquecimento de $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$ desde o começo do estágio pré-inicial de sinterização até o término do referido processo.

Introdução

A sinterização de materiais cerâmicos vem sendo realizada pelo homem desde os primórdios da civilização. A sinterização em estado sólido e por fluxo viscoso foram estabelecidas aproximadamente a 6.000 a.C., no entanto, no Oriente Próximo existem vasilhames de barro queimado há mais de 10.000 anos. Sinterização é um processo termicamente ativado cuja força motriz é a redução da energia livre total, ΔG_T , do sistema. Na sinterização ocorre a redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação.

A sinterização está dividida em três estágios: o estágio inicial que é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços e redução na área superficial livre e porosidade. No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros acompanhado de densificação. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma



densificação, porém observa-se crescimento de grãos.

O estudo da cinética de sinterização, pode ser feito através da equação simplificada de Hansen e representa o parâmetro geométrico escalar para difusão por contorno de grão:

$$\Gamma_b = \frac{\alpha C_k C_b}{C_\lambda C_a C_h} \quad (3)$$

ou ainda, o parâmetro geométrico escalar para difusão por retículo cristalino:

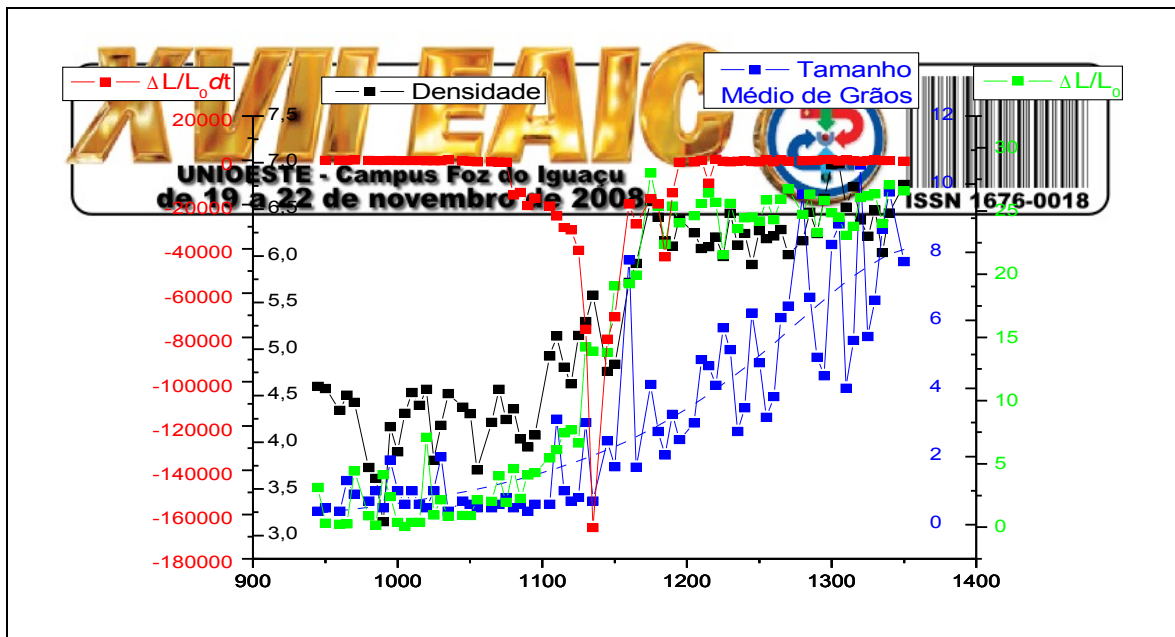
$$\Gamma_v = \frac{\alpha C_k C_v}{C_\lambda C_a C_h} \quad (4)$$

Desta forma, os valores experimentais podem ser teorizados os resultados obtidos aplicados ao referido modelo.

Materiais e Métodos

O óxido de estanho foi obtido pelo método de precursores poliméricos (método Pechini), a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) e, ao longo do processamento quando este ainda estava na forma de citrato de estanho, adicionou-se quantidades específicas de acetato de manganês (CARLO ERBA) para obter um óxido de estanho dopado com concentração de 1,0% em mol de MnO_2 . A solução de citrato de estanho foi aquecida até 170°C para formação de poliéster. Após, seguiu-se de queima em forno tipo mufla a 400°C por 4 horas para obtenção do óxido e, seguido de calcinação a 500°C por 15 horas para atingir área superficial de $32 \text{ m}^2/\text{g}$ determinada pela técnica de absorção-desorção de nitrogênio usando o método BET. A compactação se deu por prensagem isostática à 210 MPa na forma de compactos de aproximadamente 0,6 cm de diâmetro e 0,7 cm de altura, até uma densidade à verde de 60%.

O primeiro compacto foi sinterizado em dilatômetro desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1365°C com taxa de aquecimento de $5,0^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera ambiente. Com o resultado obtido na sinterização preparou-se 85 compactos a verde e iniciou-se a sinterização onde, o primeiro compacto foi desde a temperatura ambiente até 960°C , o segundo até 965°C e assim por diante até o último que chegou a 1365°C . Todas as amostras que saíam do dilatômetro eram determinadas as densidades aparentes por picnometria de hélio, polidas, atacadas termicamente até 50°C abaixo da temperatura de sinterização e analisadas por microscopia eletrônica de varredura para se determinar o tamanho



médio de grão. Os resultados foram transferidos para um único gráfico e puderam ser analisados quando em função da temperatura.

Resultados e Discussão

O gráfico da Figura 1 abaixo, representa a caracterização dos compactos cerâmicos de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ sinterizados e analisados.

A análise das curvas da Figura 1 mostra que estágio inicial o tamanho médio de grão é praticamente constante proporcionando uma baixa densificação. No estágio intermediário de sinterização tem-se um acentuado crescimento de grãos, e no estágio final de sinterização, o crescimento de grãos ainda se faz presente porém, a densificação já está completa.

Figura 1 - Gráfico representativo das 85 amostras sinterizadas deste o estágio pré-inicial de sinterização até o término do estágio final de sinterização do sistema SnO_2 dopado com 1% em mol de MnO_2 .

Para avaliar fisicamente a dependência dos parâmetros de fator de escala com a densidade, utilizou-se as equações 02 e 03 para encontrar as curvas correspondentes a Γ_b ou Γ_v em função da retração linear que são características do modelo de Hansen. Os gráficos são apresentados na Figura 2.

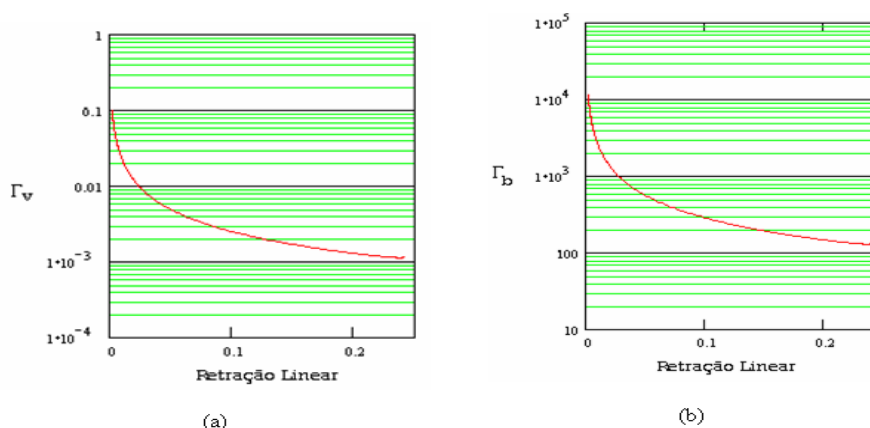


Figura 2 - Gráficos do fator de escala Γ_v em (a) e Γ_b em (b) ambos em função da retração linear, calculado para amostras de SnO_2 - 0,5 % molar de MnO_2 sinterizados a TCA de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$. até 1320°C .

Analisando-se as curvas de Γ_b ou Γ_v , verifica-se que, no estágio inicial de sinterização a curva decresce acentuadamente. Pode-se dizer que no estágio inicial de sinterização Γ diminui devido a um aumento da distância linear média de difusão (λ). Por sua vez, a curva de Γ pela retração linear no estágio intermediário de sinterização passa a ter um decréscimo menos acentuado que a fase inicial de sinterização. A partir desta fase de sinterização começa o crescimento de grãos (G) que passa a controlar os valores de Γ . Finalmente, no estágio final de sinterização, o crescimento de grãos (G) se faz presente fazendo com que as curvas em Γ , tendem a crescer, porém ainda há aumento da distância linear média de difusão (Γ_v) bem como, a redução na curvatura média dos contatos de superfície de grão com os poros (K) e o aumento na área de difusão (Γ_v) fazendo com que, Γ decresça ligeiramente quando em função da retração linear.

Conclusões

O sistema de SnO_2 dopado com 1% em mol de MnO_2 pode ser investigado durante toda a evolução de todo o processo de sinterização. A densificação do sistema não é controlada apenas pelo crescimento de grão do processo enquanto que, é forte a presença da força motriz tanto no estágio inicial de sinterização como no estágio intermediário de sinterização.

Agradecimentos



Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, FINEP e Fundação Araucária.

Referências

1. Boulic, R.; Renault, O. 3D Hierarchies for Animation. In: New Trends in Animation and Visualization, Edited by Nadia Magnenat-Thalmann and Daniel Thalmann, John Wiley & Sons Ltd., England, 1991.
2. Holton, M.; Alexander, S. Soft Cellular Modeling: A Technique for the Simulation of Non-rigid Materials. Computer Graphics: Developments in Virtual Environments, R. A. Earnshaw and J. A. Vince, England, Academic Press Ltd. 1995, p. 449-460.
3. Knuth, D. E. The TeXbook. Addison Wesley, 1984, 15th edition.
4. Smith, A.; Jones, B. On the complexity of computing. In Advances in Computer Science, 1999, pages 555–566.
5. Dhalenne, G.; Dechamps, M.; Revcolevschi, A. Relative Energies of (011) Tilt Boundaries in NiO. In Journal of American Ceramic Society, 1983, pages 139-150.
6. Kingery, W. D. Journal of American Ceramic Society, 1994, 77 [2], 349-355, 1994.