

ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DO CRESCIMENTO DE GRÃOS PELA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA PARA SISTEMA SnO₂-MnO₂

Rosana Balzer (IC), Tatiane Cristina Muniz (IC), Sergio da Silva Cava (Orientador), Paulo Gedeão Mendes (Mestrando-ECM), Nora Dias Mora (Pesquisadora), Sergio Mazurek Tebcherani (Pesquisador), Sidney Antônio Pianaro (Pesquisador)
e-mail: rosanablzr@hotmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – Ponta Grossa – PR.

Palavras-chave: sinterização, densificação, dióxido de estanho.

Resumo:

O presente estudo trata-se da investigação de alguns parâmetros intrínsecos durante o processo de sinterização do sistema varistor de SnO₂ dopado com 1% em mol de MnO₂. Os resultados são referentes a 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°C/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. Muito do que conhecemos das civilizações antigas nos chegaram através dos utensílios de barro queimado produzidos para os mais variados propósitos, desde reservatórios de alimentos até ataúdes. 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 atrás.

Sinterização é um processo termicamente ativado cuja força motriz é a redução da energia livre total, ΔG_T , do sistema

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_b + \Delta G_s \quad (A)$$

onde ΔG_v , ΔG_b e ΔG_s representam as variações de energia livre associadas ao volume, contornos de grão e área de superfície, respectivamente. A sinterização resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação.

Tradicionalmente a sinterização é dividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou os contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grãos e significativa redução na área superficial livre e porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, isto é, até o ponto onde o ângulo

diedro de equilíbrio é atingido. No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros acompanhado de densificação “coarsening”. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação, porém observa-se crescimento de grãos.

Os caminhos de transporte de massa responsáveis pela sinterização devem incluir: difusão via retículo cristalino, difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluência plástica e viscosa, evaporação/condensação ou qualquer combinação deles, mas em todos os casos a força termodinâmica de sinterização é a redução da energia livre total do sistema, cuja maior influência está na energia livre de superfície.

Durante a sinterização de um compacto a verde, através da medida das propriedades físico-químicas e do acompanhamento microestrutural até a obtenção do produto sinterizado, é possível obter informações sobre a cinética de sinterização.

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 . Em tal processamento, a solução de citrato de estanho foi aquecida até 170°C para formação de poliéster onde há o direcionamento dos íons de estanho e manganês para distribuição na rede. 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 $0,6 \text{ cm}$ de diâmetro e $0,7 \text{ cm}$ 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 quanto ao

tamanho médio de grãos, densidade aparente, retração linear e taxa de retração linear todos em função da temperatura.

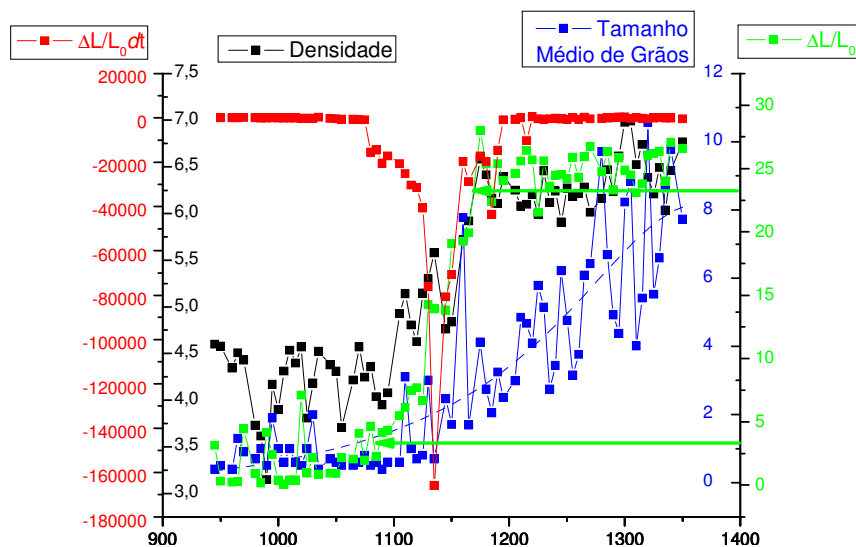


Figura 1 – Gráfico representativo das 85 amostras sinterizadas deste estágio pré-inicial de sinterização até o término do estágio final de sinterização do sistema SnO₂ dopado com 1% em mol de MnO₂.

Em análise as curvas apresentadas na Figura 1, verifica-se que, no estágio inicial que vai até uma retração linear de aproximadamente 10%, percebe-se que o tamanho médio de grão é praticamente constante o que proporciona uma baixa densificação. No estágio intermediário de sinterização, que compreende a retração linear de 10 até 22%, tem-se um acentuado crescimento de grãos com aumento da força motriz que faz com que haja uma elevação significativa na densificação do sistema em estudo.

Já no estágio final de sinterização, o crescimento de grãos ainda se faz presente porém, a densificação já está completa, devido estar predominando o fechamento dos poros residuais neste processo.

Conclusões

O sistema de SnO₂ dopado com 1% em mol de MnO₂, pode ser investigado durante todo 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 programa de IC da UEPG.

Referências

- G. DHALENNE, M. DECHAMPS e A. REVCOLEVSCHI. Am. Ceram Soc. pp. 139-150, 1983.
- W.D. KINGERY, J. Am. Ceram. Soc., 77 [2], 349-355, 1994.
- D.M. SAYLOR, e G.S. ROHRER, J.Am.Ceram.Soc., [6], 1529-1536, 1999.