

Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante (*Sintering kinetics for SnO₂-based systems by constant heating rate*)

**S. M. Tebcheran¹⁻², J. A. Varela², Z. Brankovic², G. Brankovic²,
P. D. Spagnol², M. Cilense², L. Perazolli², E. Longo³**

¹*Centro Interdisciplinar de Estudos Cerâmicos - CIPP/LIMAC
Universidade Estadual de Ponta Grossa*

Campus de Uvaranas, Ponta Grossa, PR, 84030-900

²*Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista*

Araraquara, SP, Brasil, C. P. 355, 14801-970

³*LIEC, CMDMC, Departamento de Química*

Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

sergiomt@uepg.br

Resumo

Cerâmicas densas de óxido de estanho são muito promissoras para aplicações tecnológicas como varistores e cadinhos de fusão de vidros corrosivos. Vários aditivos em pequenas concentrações podem ser usados como promotores de densificação desta cerâmica. No presente trabalho foram estudadas as cinéticas de sinterização do óxido de estanho, considerando o efeito de atmosfera de sinterização e da concentração de MnO₂. Sistemas de SnO₂-MnO₂ foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e os pós obtidos foram caracterizados por medidas de área de superfície específica (BET) e por difração de raios X. Pós de SnO₂ com concentrações variadas de MnO₂ foram compactados de forma cilíndrica e sinterizados em dilatômetro com taxa de aquecimento constante e atmosferas controladas. Amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. A influência da atmosfera (argônio, ar ou CO₂) como também das concentrações de MnO₂ na cinética de sinterização foram determinadas. Os dados cinéticos da retração linear foram analisados pelos modelos cinéticos para a fase inicial de sinterização (Woolfrey e Bannister) como também para a sinterização global (Su e Johnson) permitindo determinar a energia de ativação aparente. De acordo com a determinação da curva mestre de sinterização, a energia de ativação aparente de todo o processo de sinterização foi determinada bem como sua dependência com a atmosfera e concentrações de manganês. Baseado nestes valores e no expoente n, pode-se determinar, pela equação clássica de crescimento de grão, que o mecanismo de sinterização mais provável é de difusão por contorno de grão com redistribuição superficial controlando a cinética de sinterização.

Palavras-chave: óxido de estanho, sinterização, cinética de sinterização.

Abstract

Dense tin oxide based ceramics are very promising for technological applications such as varistors and crucibles for melting very corrosive glasses. Several additives have been used in small concentrations as densifying aids for this oxide. In the present study the sintering kinetics of tin oxide was studied considering the effect of sintering atmosphere and of the MnO₂ concentration. SnO₂-MnO₂ systems were prepared from the polymeric precursors method and the obtained powders were characterized by surface area by the BET method. SnO₂ powders with varied MnO₂ concentrations were pressed in cylindrical shape, and sintered in a dilatometer furnace with constant heating rate and controlled atmospheres. Sintered samples were characterized by scanning electron microscopy. The influence of atmosphere (argon, air or CO₂) as well as of the MnO₂ concentrations on the sintering kinetics was determined. The kinetics data of linear shrinkage were analyzed in terms of kinetic models for the initial stage of sintering (Woolfrey and Bannister) as well as for the global sintering (Su e Johnson) allowing the determination of the apparent activation energy. Following the determination of the master sintering curve the apparent activation energy of all sintering process were determined as well as its dependence with the atmosphere and manganese concentrations. Based on these values and on the n exponent, determined by the classical grain growth equation, it was concluded that the most probable sintering mechanism is grain boundary diffusion with surface redistribution controlling the kinetics.

Keywords: tin oxide, sintering, sintering kinetics.

INTRODUÇÃO

Em estudos cinéticos de sinterização, o princípio de qualquer tratamento teórico, é a determinação dos mecanismos de transporte de material e o cálculo quantitativo dos parâmetros que influenciam no processo. Quando estas teorias

são aplicadas a cerâmicas, o processo de sinterização é estudado em três estágios distintos [1]: 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 de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma

significativa redução na área específica de superfície e na porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, isto é, até o ponto onde o ângulo diedral de equilíbrio ϕ_{eq} é atingido.

No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação quando ela ocorre, observa-se crescimento de grãos.

Desta forma, podemos associar os estágios de sinterização às curvas que expressam retração linear em função de tempo/temperatura. O esquema da Fig. 1 abaixo, apresenta a curva

de retração linear $\frac{\Delta L}{L_0}$ até a densidade teórica e, paralelamente, é representada a variação microestrutural da cerâmica durante o processo de sinterização.

Assim, na Fig. 1, está representada a fase pré-inicial de sinterização (1) variando de 0% até aproximadamente 3%, seguida da fase inicial (2) de 3% a 10% passando pela fase intermediária (3) de 10% até 22% aproximadamente e terminando na fase final de sinterização (4), que deve compreender de 22% até 25% da retração linear.

Para o estudo de cinética de sinterização, vários modelos têm sido propostos baseando-se na termodinâmica do processo e conceitos atomísticos de transporte de massa. O primeiro modelo para o processo de sinterização de material amorfo em seu estágio inicial foi proposto por Frenkel [2], e tem sido aceito na literatura até os dias de hoje. Kuczynski [3-5] desenvolveu estudos em materiais cristalinos e, tanto seus modelos como o

de Frenkel são utilizados para estudar a sinterização de cerâmicas em fase inicial. A partir de então, muitos autores vêm propondo diferentes modelos cinéticos, com o intuito de investigar a sinterização no estágio inicial para compactos de partículas esféricas ou em pós vítreos esféricos [6-11].

Dentre todos os modelos para estágio inicial de sinterização, Woolfrey e Bannister [9] apresentam um modelo cinético, similar a outros quando comparados à literatura [12], porém utilizando taxa constante de aquecimento. Utilizando os princípios propostos por Coble [13, 14], Woolfrey e Bannister [9] desenvolveram um modelo para o estágio inicial de sinterização com taxa de aquecimento constante, de acordo com a equação:

$$T^2 \frac{DY}{DT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (A)$$

em que, $T^2 \frac{DY}{DT}$ representa o valor da taxa de retração linear em função da temperatura T , Q é a energia de ativação e R a constante dos gases perfeitos. O valor n , a ser determinado, está associado ao mecanismo dominante de sinterização no estágio inicial e pode assumir valor zero para fluxo viscoso, um para difusão através da estrutura cristalina e dois quando a difusão é através do contorno de grão. Entretanto, para utilização da equação acima, é necessário determinar previamente a energia de ativação no estágio inicial, que se pode calcular utilizando a equação 2 de Bacmann e Cizeron [10], num intervalo de temperatura de $\Delta T = T_2 - T_1$, correspondente a retração Y_2 e Y_1 :

$$Q = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{Y_1}{Y_2} \right) \quad (B)$$

Se o principal alvo da sinterização consiste em obter cerâmicas densas, torna-se necessário então, observar a cinética de sinterização. Nas equações cinéticas existem parâmetros intrínsecos, que dependem do material e determinam o transporte de massa e a energia aparente de sinterização. Experimentalmente, torna-se difícil associar todos esses parâmetros.

A solução para este problema (muitos parâmetros) foi proposta por Su e Johnson [15] no modelo da Curva Mestre de Sinterização. Fazendo a conversão da taxa de retração linear em taxa de densificação, Su e Johnson [15] obtiveram a seguinte expressão:

$$\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t)) \quad (C)$$

em que, a função, representa os parâmetros extrínsecos definida por:

$$\Phi(\rho) = \frac{k_B}{\gamma \Omega_a D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G(\rho)^n}{3\Gamma(\rho)} \cdot d\rho \quad (D)$$

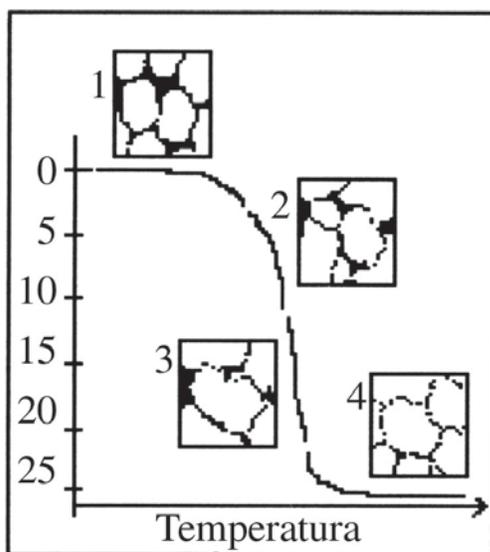


Figura 1: Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear.

[Figure 1: Schematic evolution of grain and neck growth as well as the reduction of pore size during the sintering process as compared with the linear shrinkage curve.]

e a função, representa os parâmetros cinéticos de sinterização, definida por:

$$\Theta(t, T) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] dt \quad (E)$$

em que ρ é a densidade relativa, k_B é a constante de Boltzman, γ é energia superficial, Ω_a o volume atômico, G é o tamanho médio de grão, n é um parâmetro constante que define o mecanismo de sinterização, Q é a energia aparente de ativação durante todo processo de sinterização, t é o tempo, T é a temperatura, D_0 é a constante do coeficiente de difusão definido por $D=(D_v)_0$ para difusão pelo retículo cristalino e $D_0=(\delta D_b)_0$ para difusão por contorno de grão, Γ é um parâmetro de escala função apenas da densidade e dos mecanismos dominantes na densificação (difusão por contorno de grão ou difusão Γ_b pelo retículo cristalino Γ_v). Este parâmetro depende de vários fatores de escala que contem informações que descrevem as forças motrizes de microestrutura para a sinterização (curvatura), eficiência para o transporte difusional (distância média de difusão e área disponível para difusão), e a taxa com que o transporte de massa é convertido em densificação (distância da base para o centróide e área de contorno de grão). Juntos Γ_b e Γ_v definem a taxa de retração linear que será observada na microestrutura para uma dada escala, temperatura e parâmetros do material. Os parâmetros de escala foram definidos por Hansen [16] como:

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

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

em que α é uma constante e os parâmetros C representam os aspectos microestruturais que afetam a densificação. De acordo com Hansen [16] os parâmetros Γ_b e Γ_v podem ser estimados pelas seguintes expressões:

$$\Gamma_b = - \frac{dL k_B T G^4}{Ldt \gamma \Omega_a \delta D_v} \quad (H)$$

$$\Gamma_v = - \frac{dL k_B T G^3}{Ldt \gamma \Omega_a D_v} \quad (I)$$

Conhecendo-se parâmetros como: tamanho médio de grãos, retração linear, volume atômico, energia superficial, coeficiente de difusão e espessura de contorno de grão, bem como a temperatura de sinterização e constante de Boltzman pode-se estimar a curva de Γ_b e Γ_v em função da retração linear. Estas curvas não permitem estabelecer o domínio dos mecanismos de sinterização, porém são necessários para validar a curva

mestre de sinterização [15].

O modelo descrito por Su e Johnson tem vantagens sobre os demais, pois dele, é possível determinar a energia de ativação aparente de sinterização independentemente dos mecanismos envolvidos no processo durante todo estágio de sinterização. Verifica-se na literatura que este modelo é pouco aplicado em razão de transformar matematicamente os resultados experimentais para aplicação direta ao modelo.

Em se tratando da síntese de materiais cerâmicos, especificamente a obtenção de pós de SnO_2 , pode-se citar o processo francês de evaporação e oxidação de estanho metálico, o processo sol-gel e o processo Pechini [17]. Este último método apresenta vantagens de síntese em relação aos outros devido a melhor distribuição de dopantes na rede cristalina de SnO_2 e também porque essa distribuição homogênea pode ser feita por meio de quantidades muito pequenas de dopantes [18].

Sabe-se que, o óxido de estanho quando puro não densifica durante a sinterização [19] e, tem sido observado que, a adição de cátions como: Mn, Fe, Cu, Co dentre outros, levam a um aumento na superfície específica do SnO_2 , criando defeitos pontuais ativando a densificação da cerâmica. Acredita-se que a incorporação desses aditivos produz defeitos na superfície do SnO_2 correspondentes a espécies de estanho ou oxigênio que levam a uma maior mobilidade na rede resultando em densificação. É bem provável que esses defeitos estejam relacionados à deficiência de oxigênio na superfície dos grãos [20] de SnO_2 . Análises de espectroscopia de impedância para sistemas de SnO_2 dopado com CoO, mostram que, um aumento na quantidade de dopante provoca uma redução na temperatura de sinterização do sistema aumentando o campo de carga e sugerindo com isso que defeitos do tipo vacâncias de oxigênio são controladores para a sinterização do sistema [21]. Por outro lado, a condutância nas cerâmicas de SnO_2 pode estar relacionada com a modulação das barreiras Schottky ocasionadas pela formação de vacâncias de oxigênio [22].

Estudos do SnO_2 dopado com Cu(II) indicaram que a substituição de íons estanho por íons de cobre é capaz de criar grande quantidade de vacâncias de oxigênio no material [23]. Resultados como esses sugerem que a formação de defeitos do tipo vacância de oxigênio são responsáveis pela densificação do SnO_2 .

O MnO_2 é bem efetivo para densificar o SnO_2 especialmente quando se usa concentrações baixas (≤ 2 mol%) [24]. Verificou-se [25] utilizando microscopia eletrônica de transmissão, que o Mn_3O_4 favorece cineticamente a formação de solução sólida em sistemas contendo SnO_x (sendo $1 < x < 2$) em relação a MnO_2 .

Utilizando o método de síntese por precursores poliméricos, foi possível [26] a obtenção de cerâmicas densas de SnO_2 (>95%) com concentrações de 0,3% molar de manganês, para isoterma de 4 horas a 1300 °C. Por outro lado, a sinterização também depende da atmosfera que a amostra é submetida [27]. O transporte de massa no SnO_2 é dependente do estado de oxidação promovido pela atmosfera presente durante a sinterização, controlando a formação extrínseca de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio [28].

Atmosferas inertes como argônio e hélio promovem a formação de vacâncias de oxigênio na superfície devido à redução de SnO₂ para SnO, enquanto que atmosferas de oxigênio inibem a redução de SnO₂ diminuindo a concentração de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido [29].

Desta maneira, a proposta deste trabalho, consiste em aplicar o modelo da Curva Mestre de Sinterização, utilizando-se taxa de aquecimento constante, para estudar a cinética de sinterização de SnO₂ dopado com diferentes concentrações de manganês, em diferentes atmosferas de sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

O óxido de estanho foi obtido pelo método de precursores poliméricos (método Pechini), a partir de SnCl₂·2H₂O (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 concentrações de 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1,0% molar de MnO₂. Em tal processamento, a solução de citrato de estanho foi aquecida até 130 °C para formação de poliéster após a quelação dos íons de estanho e manganês nos citratos. Fez-se em seguida um tratamento térmico em forno tipo tubo, a 400 °C por 4 horas para obtenção do óxido seguido de calcinação a 500 °C por 15 horas. A área específica de superfície do pó com 1,0 molar de manganês, medido por adsorção e desorção de nitrogênio e aplicação do método BET, foi de 32 m²/g.

Os pós foram compactados por prensagem isostática a 210 MPa até uma densidade à verde de 60%, determinado pelo método de Arquimedes. Os compactos foram sinterizados em dilatômetro horizontal (Netzsch 402E), com taxa constante de 2,5 K/min e 5,0 K/min desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1620 K, em atmosferas de ar sintético, argônio e gás carbônico.

A microestrutura das cerâmicas sinterizadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Topcom 300) em superfícies das amostras previamente polidas e com os contornos de grãos termicamente revelados a uma temperatura de 50 °C abaixo da temperatura de sinterização. Foram determinados o tamanho médio de grãos pelo método de interceptos. Determinou-se a evolução do tamanho médio de grãos em compactos de SnO₂ sinterizados com 0,5% molar de MnO₂ e taxa constante de aquecimento de 2,5 K/min. sob atmosfera de ar sintético, a partir de 1370 K e em intervalos de 30 em 30 K até a temperatura final de 1620 K.

Para determinar os parâmetros cinéticos do processo de sinterização do SnO₂, foram aplicados modelos que permitem a utilização de taxas constante de aquecimento. O primeiro modelo utilizado para o estágio inicial de sinterização foi o de Woolfrey e Bannister [9], que permitiu determinar o parâmetro \underline{n} , relacionado com o mecanismo de sinterização. Para o cálculo de energia de ativação no estágio inicial de sinterização foi utilizado o método de Dorn [10].

O modelo desenvolvido por Su e Johnson [15] que separa os parâmetros geométricos dos parâmetros cinéticos (curva mestre de sinterização) foi utilizado para determinação da

energia de ativação aparente de todo o processo de sinterização.

Utilizou-se a equação fenomenológica de crescimento de grãos em sinterizações isotérmicas para determinar o mecanismo de transporte de massa. Esta equação é dada por:

$$G^n - G_0^n = kt \quad (J)$$

em que: G é o tamanho de grão após um tempo t, G₀ é o tamanho de grão inicial, k é uma constante de proporcionalidade e \underline{n} o mecanismo de sinterização que vale 1 difusão por fluxo viscoso, 2 para difusão por retículo cristalino e 3 para difusão por contorno de grão.

A adequação da equação J para sinterização com taxa de aquecimento constante implica em supor que para cada diferencial de temperatura em função do tempo, tem-se uma pequena isoterma onde $dt \rightarrow 0$, resultando na primeira derivada da equação:

$$nG^{n-1} dG = k dt \quad (K)$$

Aplicando-se a equação de Arrhenius que estabelece a relação da constante k com a energia aparente de ativação Q então podemos escrever:

$$nG^{n-1} dG = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} dt \quad (L)$$

em que: k₀ é a constante de proporcionalidade na equação de Arrhenius, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta. Considerando que a temperatura é uma função linear do tempo e, aplicando este conceito na equação L, pode-se chegar na derivada da equação:

$$nG^{n-1} dG = \frac{1}{a} k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} dT \quad (M)$$

Para sinterizações com taxa de aquecimento constante em que o tamanho de grão varia de G₀ até G, integra-se à equação anterior num intervalo de T₀ até T obtendo-se:

$$G_T^n - G_{T_0}^n = \frac{k_0 R}{aQ} \left[\left(\frac{Q}{RT} \right)^2 e^{-\frac{Q}{RT} + \frac{2Q}{RT}} - \left(\frac{Q}{RT_0} \right)^2 e^{-\frac{Q}{RT_0} + \frac{2Q}{RT_0}} \right] \quad (N)$$

Desta forma, o mecanismo de crescimento de grãos n para sistemas com taxa de aquecimento constante pode ser determinado. A equação J tem sido proposta para sistemas densos, onde não há influência significativa dos poros. Neste caso, estamos propondo que o valor de n obtido não é significativamente influenciado pelos poros durante a sinterização.

Acredita-se que a aplicação destes modelos possa contribuir com a investigação em sistemas anisotrópicos no que diz respeito ao comportamento do mecanismo de sinterização, bem como o cálculo da energia aparente de ativação levado-se em consideração toda a curva de retração linear para o sistema SnO₂-MnO₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Modelo de Bacmann e Cizeron e modelo de Woolfrey e Bannister

Para o estudo prévio de cinética de sinterização no sistema $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ os modelos de Bacmann e Cizeron [10] e Woolfrey e Bannister [9] foram aplicados em estágio inicial.

A Fig. 2 mostra o gráfico típico do método de Woolfrey e Bannister de $T^2D(Y)/DT$ em função de Y para o sistema $\text{SnO}_2\text{-1,0\% MnO}_2$ em molar quando sinterizado em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento constante de 2,5 K/min. Pela inspeção da Fig. 2, pode-se identificar quatro estágios de sinterização antes do ponto de máxima taxa de retração linear a ser atingido. A primeira aparece nos primeiros instantes de sinterização em que, os processos de dilatação térmica e de retração linear atuam conjuntamente. Esta região estende-se desde o início da retração até aproximadamente 3% de retração. A partir deste ponto o efeito da dilatação térmica passa a ser muito menor que a retração e os modelos propostos podem ser aplicados. No primeiro estágio, a maioria do rearranjo estrutural já está concluída, levando à formação de pescoços mais estáveis mecanicamente pela diminuição das forças capilares, resultado do aumento do diâmetro dos pescoços. No entanto, devido à distribuição do tamanho de partículas, alguns pescoços não estáveis ainda são formados ou coexistem com pescoços estáveis, podendo quebrar-se e levar ao rearranjo estrutural das partículas. Assim, neste estágio existe uma concorrência entre os mecanismos de rearranjo estrutural das partículas e outro ainda não definido.

A segunda região corresponde à retração linear de 6% a quase 10%, onde uma linha reta pode ser traçada para todas as taxas de aquecimento. Propõe-se chamar de estágio pré-inicial de sinterização aquele que ocorre a temperaturas abaixo de

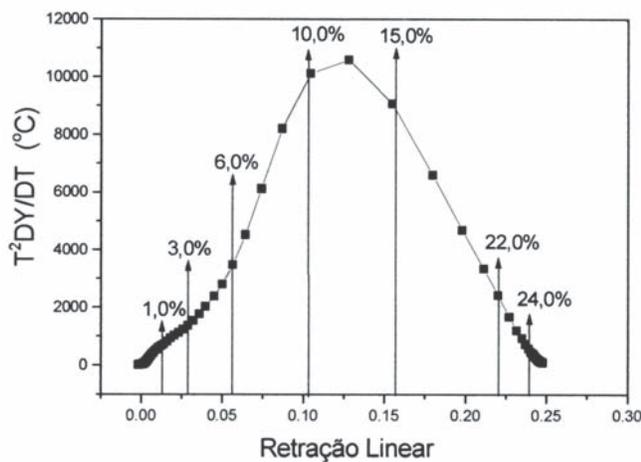


Figura 2: Gráfico de Woolfrey e Bannister para SnO_2 com 1,0% molar de MnO_2 sinterizado com TCA de 2,5°C/min. até 1320 °C em atmosfera de ar sintético.

[Figure 2: Woolfrey and Bannister plot for 1,0 mol% MnO_2 doped SnO_2 sintered with CHR of 2.5 °C/min up to 1320 °C in synthetic air atmosphere.]

1000 °C ($Y < 3,0\%$). Neste estágio, um mecanismo não difusional de densificação com características de fluxo viscoso controla a sinterização. Associando a formação dos pescoços ao reduzido diâmetro dos mesmos, tem-se a geração de uma tensão capilar no sentido de aproximar as partículas adjacentes, conforme analisado através de cálculos por elementos finitos, por Ogbuji [30]. A distribuição granulométrica inicial das partículas gera uma distribuição de tamanhos de pescoços, nesta etapa da sinterização. Considerando um empacotamento tridimensional das partículas, obtém-se um sistema com uma distribuição de intensidade de tensões capilares atrativas e uma distribuição de resistência mecânica dos pescoços. Então, considerando a distribuição de diâmetros dos pescoços devido à distribuição de tamanhos de partículas, a tensão capilar atrativa gerada nas regiões dos pescoços é suficiente para quebrar as ligações dos pescoços no empacotamento tridimensional.

Na faixa de retração linear entre 3% a 6% existe um estágio de transição e, na faixa compreendida entre 6% a 10% ocorre o estágio inicial de sinterização. Neste estágio inicial não ocorre crescimento substancial dos grãos e acredita-se que um mecanismo de difusão via contorno de grão esteja controlando a sinterização.

O estágio intermediário de sinterização é definido para retrações lineares entre 10% e 22% e, neste estágio, começa a temperatura em que a taxa de retração é máxima e o crescimento significativo de grãos concorre com a força motriz para densificação. O estágio final é definido quando a força motriz para crescimento de grãos é dominante e corresponde a retração linear acima de 22%. O modelo de Woolfsrey e Bannister não pode ser aplicado nos estágios intermediário e final uma vez que este modelo considera tamanho de grão invariável com a sinterização.

A energia de ativação aparente Q para a retração linear foi determinada pelo Método de Bacmann e Cizeron [10] com erro de $\pm 0,1$ para todos os ensaios realizados em atmosferas secas de ar sintético, argônio e gás carbônico (CO_2) e estão ilustradas nos histogramas da Fig. 3, tanto para o estágio pré-inicial como para o estágio inicial. Verifica-se que o estágio pré-inicial de sinterização apresenta uma energia de ativação mais baixa do que para o estágio inicial e que, nos dois casos esta energia é maior quando a concentração de manganês está compreendida entre 0,3% e 0,5% molar.

b) Curva Mestre de Sinterização

Consideremos o modelo de Su e Johnson [15] em que todos os parâmetros microestruturais e propriedades do material, com exceção da energia de ativação são definidos pela função $\Phi(\rho)$ (equação D), bem como os parâmetros cinéticos definidos pela função $\Theta(t, T(t))$ (equação E), de tal forma que $\Phi(\rho) = \Theta(t, T(t))$.

Este modelo foi aplicado para o sistema de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ sinterização com taxa de aquecimento constante em atmosferas variadas. Os resultados obtidos foram reprodutivos para todas concentrações de manganês e atmosferas de sinterização.

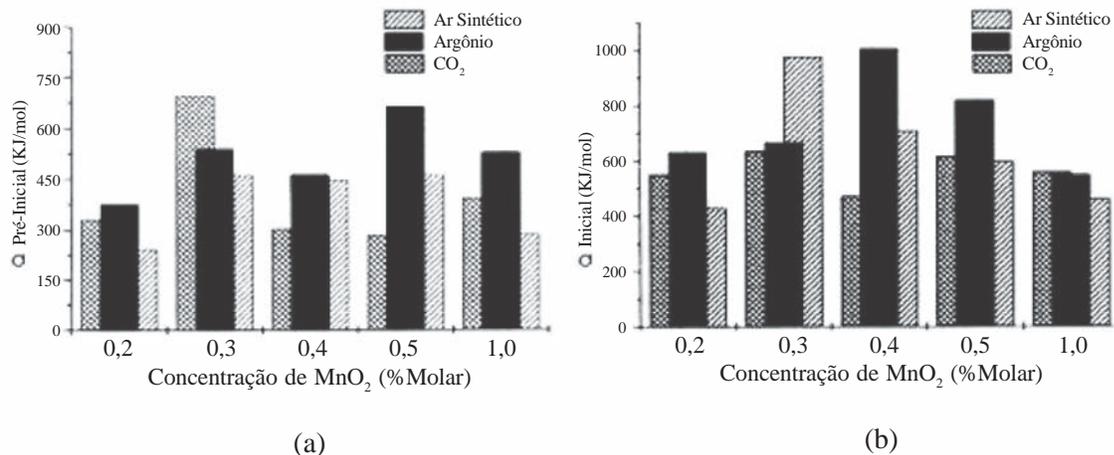


Figura 3: Energia de ativação para o processo de sinterização de SnO₂ dopado com MnO₂ em atmosferas secas de ar sintético, argônio e gás carbônico em função da concentração de manganês para estágios (a) pré-inicial e (b) inicial de sinterização.

[Figure 3: Activation energy for sintering of MnO₂ doped SnO₂ in dry atmosphere of synthetic air, argon and CO₂ as function of manganese concentration for the sintering stages: (a) pre-initial and (b) initial.]

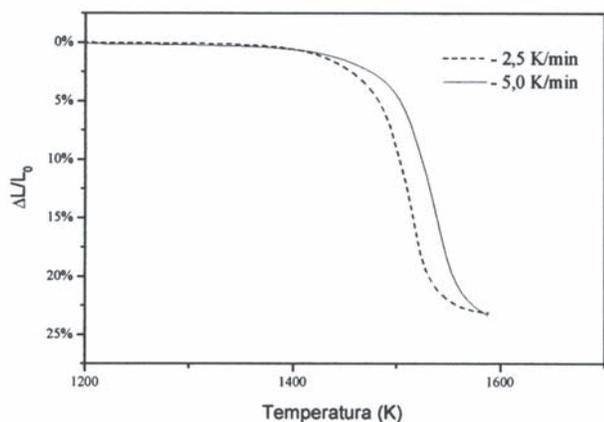


Figura 4: Retração linear vs temperatura para TCA de 2,5 °C/min e 5,0 °C/min.

[Figure 4: Linear shrinkage vs temperature for CHR of 2.5°C/min and 5.0 °C/min.]

Inicialmente aplicou-se o modelo para sistema de SnO₂ com 0,5% molar de MnO₂ quando sinterizado em atmosfera de ar sintético.

As retrações lineares, para diferentes TCA, obtidas por dilatometria são apresentados na Fig. 4. Verifica-se que a retração linear da amostra com taxa de aquecimento menor inicia-se a temperaturas inferiores, quando comparada com a retração linear da amostra com a taxa de aquecimento maior. Com os valores de retração linear relativa obtidos, pode-se converter os dados em densidades e densidades relativa, expressas em função da temperatura conforme mostra a Fig. 5.

Baseando-se no modelo de Su e Johnson (equações C, D e E), verifica-se que a densidade relativa versus a função $\Theta(t, T(t))$ (curva mestre de interização), não é dependente do mecanismo de

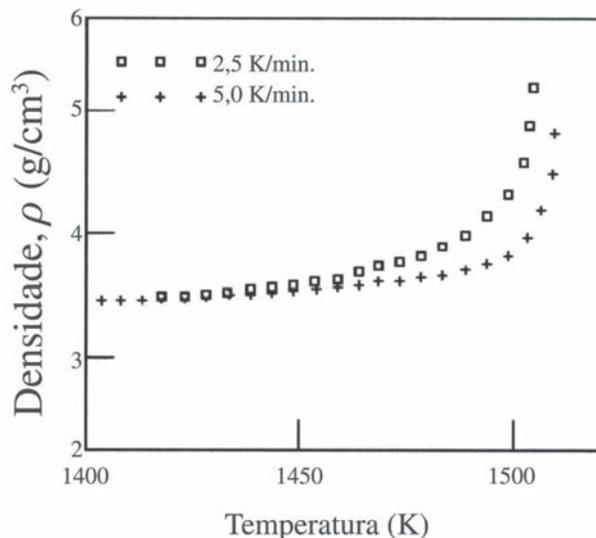


Figura 5: Densidade Relativa em função da temperatura.

[Figure 5: Relative density as function of temperature.]

sinterização e também independente do valor da taxa de aquecimento constante. Desta forma, se utilizarmos a energia de ativação adequada, todos os pontos experimentais de densidade relativa estarão numa mesma curva mestre de sinterização, independente das taxas de aquecimento utilizadas. Entretanto, o valor da energia aparente de ativação de todo o processo não é conhecido. Assim, para a determinação desta energia, utilizou-se o seguinte procedimento. Substituiu-se inicialmente a energia de ativação determinada pelo Método de Bacmann e Cizeron [10] para o estágio inicial de sinterização e admitiu-se que fosse válido para todo o processo. Verificou-se que os dados de densidade relativa não pertenciam

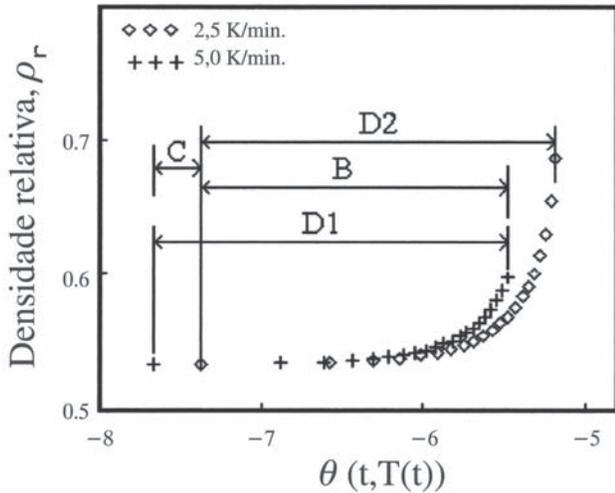


Figura 6: Densidade relativa vs $\Theta(t, T(t))$ para diferentes taxas de aquecimento.

[Figure 6: Relative density versus $\Theta(t, T(t))$ for different heating rates.]

a uma única curva, conforme mostra a Fig. 6. Desta forma, foi necessário definir um critério de ajustamento para fazer com que todos os pontos localizem-se numa mesma curva. Este ajuste é tanto maior quanto maior for a diferença entre o valor escolhido arbitrariamente e o valor real para a energia de ativação aparente do sistema.

Considerando os dados experimentais, e de acordo com a simbologia utilizada na Fig. 6, determinou-se a função ρ_{r1} , como sendo a densidade relativa da curva com maior TCA, definida no intervalo D1 nos pontos θ_{1i} ($i=1,m$), e a função ρ_{r2} , como sendo a densidade relativa da curva com menor TCA, definida no intervalo D2 nos pontos θ_{2i} ($i=1,m$). O critério para o ajustar Q , para as duas curvas da Fig. 6 tornarem-se idênticas consiste em minimizar o valor da função Z definida por:

$$Z = \sum_{i=1}^m (\rho_{r1}(\theta_{1i}) - \rho_{r2}(\theta_{1i}))^2 \quad (O)$$

Para calcular o valor de Z , foi necessário definir ρ_{r2} nos pontos θ_{1i} ($i=1,m$). No intervalo C, da curva da Fig. 6, ρ_{r2} não é definido. Neste intervalo a função ρ_{r2} foi definida como sendo o primeiro ponto de ρ_{r2} , devido o fato que, abaixo desta temperatura não existe densificação. No intervalo B, se um ponto da função θ_{1i} encontra-se entre dois pontos θ_{2i} e $\theta_{2_{i+1}}$, o valor de $\rho_{r2}(\theta_{1i})$ é definido como:

$$\rho_{r2}(\theta_{1i}) = \rho_{r2}(\theta_{2i}) \frac{\rho_{r2}(\theta_{2_{i+1}}) - \rho_{r2}(\theta_{2i})}{\theta_{2_{i+1}} - \theta_{2i}} (\theta_{1i} - \theta_{2i}) \quad (P)$$

Desta maneira, a função ρ_{r2} é definida em todos os pontos θ_{1i} ($i=1,m$) permitindo a validade do cálculo de Z .

A função Z foi calculada em função de valores arbitrários de Q . Considerando o valor mínimo de Z em função de Q (Fig. 7a) foi determinada a energia aparente do processo global de sinterização (Q) e, a curva da densidade relativa vs Θ para diferentes taxas constantes de aquecimento são idênticas (Fig. 7b). O mesmo procedimento foi feito para todos os sistemas estudados e os valores da energia aparente de ativação estão listados na Tabela I. Observa-se nesta tabela que, as energias aparentes de ativação, em sistemas de SnO_2 com 0,5% molar de MnO_2 , quando sinterizados em atmosferas de ar sintético, argônio e gás carbônico, são diferentes. Interpretando-se tal comportamento, acredita-se que a atmosfera de argônio é livre de oxigênio e limpa a superfície do SnO_2 facilitando a redução do SnO_2 e o transporte de massa na superfície enquanto que, a atmosfera contendo gás carbônico pode reagir na superfície além de impedir a saída de CO_2 e CO elevando significativamente a energia aparente de ativação para o processo de sinterização do sistema. Mesmo assim, o impedimento da saída de O_2 é dificultado ainda mais pela presença de atmosfera para ar sintético, dificultando a formação de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, uma energia aparente de ativação mais elevada.

É interessante observar na Fig. 8 a variação da energia de ativação aparente quando é variada a concentração de manganês. Como pode ser observado nesta Fig., curva tem valor mínimo quando a concentração de manganês é 0,3 % molar. Quando a quantidade de MnO_2 é menor que 0,3% molar (Fig. 9(a)), o sistema não apresenta quantidade suficiente de manganês para acelerar o processo em todo o contorno de grão e, quando a concentração de manganês passa a ser maior que 0,3% molar (Fig. 9(b)) então, inicia-se a segregação de manganês no contorno de grão do SnO_2 que resulta em retardar a cinética do processo de sinterização.

A dependência dos parâmetros Γ_b e Γ_v com a retração linear (ou densidade) foram estimados utilizando as equações H e I utilizando-se os valores experimentais de G em função da temperatura, bem como os coeficientes de difusão e outros parâmetros constantes. Os gráficos de Γ_b ou Γ_v em função da retração linear definidos no modelo de Hansen [16] são representados na Fig. 10. Considerando que para a

Tabela I - Energias de ativação aparente para os sistemas de SnO_2 . [Table I - Apparent activation energy for the SnO_2 systems.]

Sistemas de SnO_2 (atmosferas de sinterização)	Energia de Ativação Aparente Q (kJ/mol)
0,2% molar MnO_2 (ar sintético)	310
0,3% molar MnO_2 (ar sintético)	157
0,4% molar MnO_2 (ar sintético)	272
0,5% molar MnO_2 (ar sintético)	548
1,0% molar MnO_2 (ar sintético)	701
0,5% molar MnO_2 (argônio)	161
0,5% molar MnO_2 (CO_2)	404

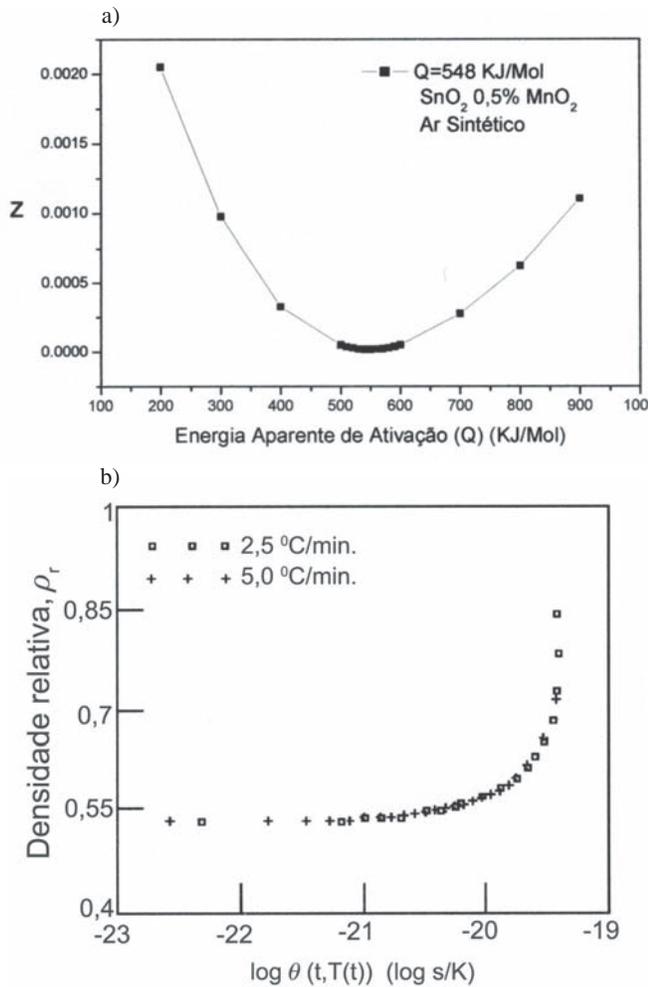


Figura 7: (a) determinação da energia de ativação mínima por meio do gráfico de mínimos residuais quadrados (Z) em função da energia de ativação. (b) a sobreposição das curvas da densidade relativa vs $\log \Theta(t, T(t))$ com diferentes TCA.
 [Figure 7: (a) Determination of minimum value for activation energy by means of the plot of minimum residual squares (Z) as function of activation energy; (b) overlapping of the relative density versus $\Theta(t, T(t))$ curves with different CHR.]

determinação de Γ_b ou Γ_v foram assumidos um mecanismo dominante para o processo de sinterização ($n = 3$ para difusão pelo retículo cristalino e $n = 4$ difusão por contorno de grãos), os valores desses parâmetros de escala não podem ser utilizados na função definida pela equação D com a consequente determinação inequívoca do mecanismo de sinterização. Entretanto, estas curvas podem ser utilizadas para uma inspeção da evolução da sinterização. Analisando-se as curvas de Γ_b ou Γ_v da Fig. 10, verifica-se que, no estágio inicial de sinterização que vai até uma retração linear de aproximadamente 10%, a curva decresce acentuadamente. Baseando-se na interpretação física de Γ_b ou Γ_v , pode-se dizer que no estágio inicial de sinterização em que, o tamanho médio de grão é constante, Γ diminui devido a um aumento da distância linear média de difusão (λ) bem como o aumento da área de contorno de grão (S^b) (ambos parâmetros proporcionais

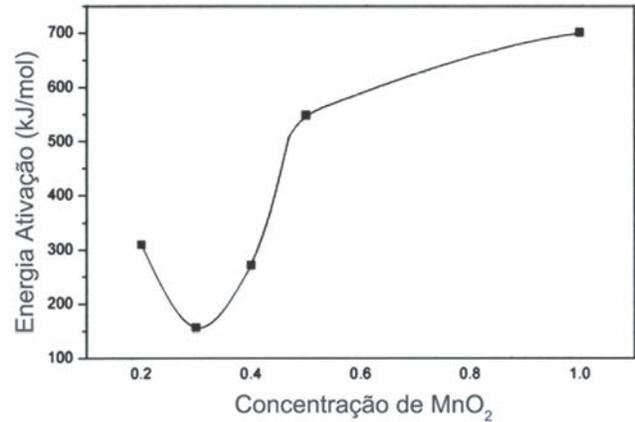


Figura 08: Energia de ativação aparente em função da concentração de manganês em atmosfera de ar sintético.
 [Figure 8: Apparent activation energy as function of manganese concentration for sintering in synthetic air.]

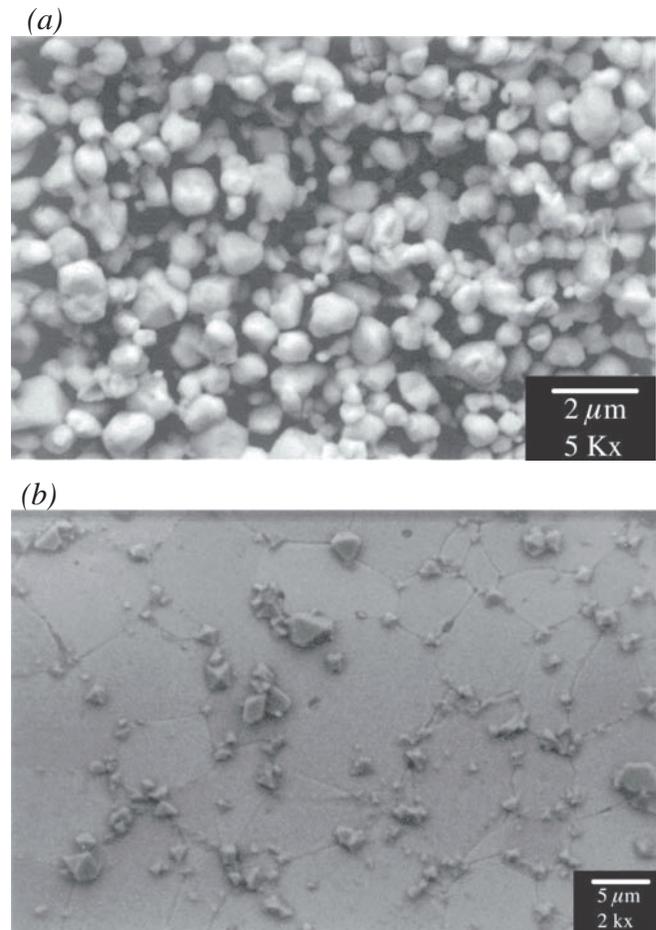


Figura 9: Micrografia eletrônica de varredura para SnO₂ sinterizado até 1350 °C em atmosfera de ar sintético com (a) 0,2 % Molar de MnO₂ e (b) 0,5 % Molar de MnO₂.
 [Figure 9: Scanning electron micrograph for sintering SnO₂ at 1350 °C in synthetic air atmosphere with (a) 0.2 mol% MnO₂ and (b) 0.5 mol% MnO₂.]

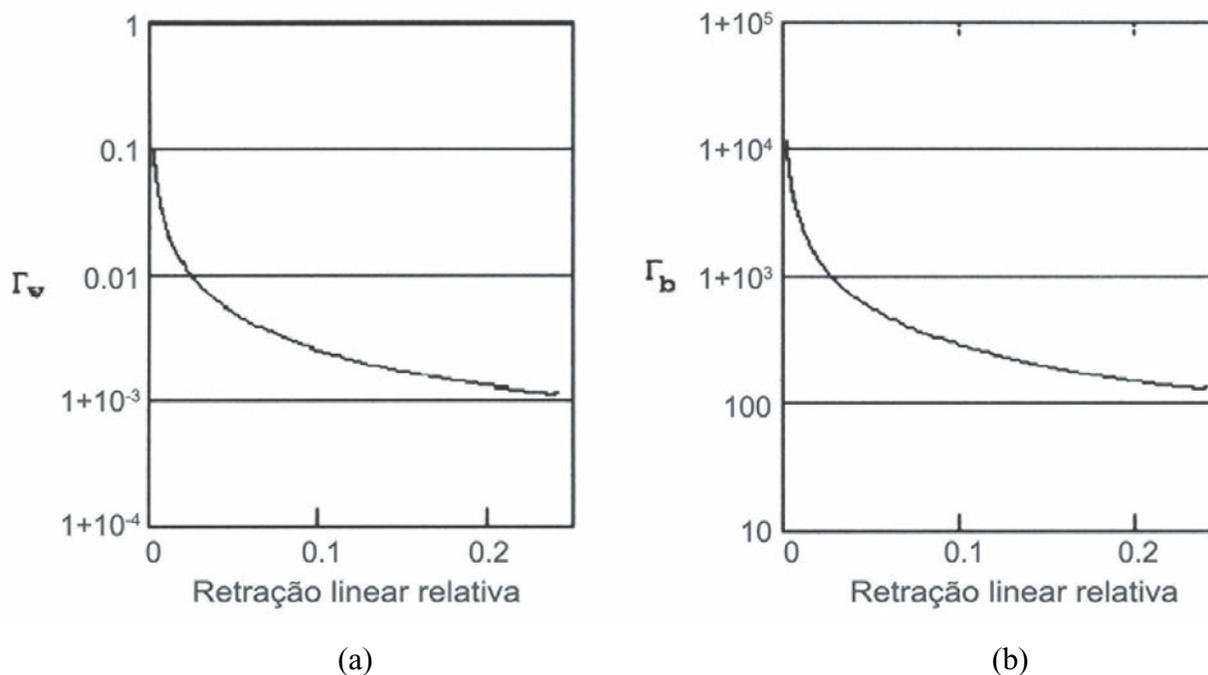


Figura 10: Gráficos do fator de escala G_v em (a) e G_b em (b) ambos em função da retração linear, calculado para amostras de SnO_2 0,5 % molar de MnO_2 sinterizados em ar sintético com TCA de 2,5 °C/min. até 1350 °C.

[Figure 10: Scale factors G_v (a) and G_b (b) both as function of linear shrinkage calculated for sintering of 0.5 mol% MnO_2 doped SnO_2 in synthetic air with CHR of 2.5 °C/min up to 1350 °C.]

a C_a) e a redução na curvatura média dos contatos de superfície de grão com os poros (K) ou seja a própria força motriz (proporcional a C_k). Por sua vez, a curva de Γ pela retração linear no estágio intermediário de sinterização, que compreende a retração linear de 10% até 22%, passa a ter um decréscimo menos acentuado do que na fase inicial de sinterização. A partir desta fase de sinterização começa o crescimento de grãos (G) (proporcional aos parâmetros C_v e C_b) que tendem a aumentar os valores de Γ porém, os fatores que tendem a diminuir Γ tais como a diminuição da força motriz (K) bem como o aumento da área de difusão (A_v) continuam dominando, fazendo que as curvas da Fig. 10 continuem decrescendo. Finalmente, no estágio final de sinterização, o crescimento mais acentuado de grãos (G) se faz presente fazendo com que as curvas em Γ tendam a crescer. Entretanto, ainda há uma ligeira predominância dos parâmetros que levam a um decréscimo de Γ tais como: aumento da distância linear média de difusão (λ), a redução na curvatura média dos contatos de superfície de grão com os poros (K) e o aumento na área de difusão (A_v). Assim, no global, a curva Γ ainda continua decrescendo ligeiramente no estágio final de sinterização, independente do mecanismo dominante de sinterização

c) Cinética de Crescimento de Grãos e Mecanismo de Sinterização

Devido a impossibilidade de determinar o mecanismo de sinterização pela curva mestre de sinterização, e assumindo que os mecanismos que controlam a densificação e crescimento de grãos no estágio intermediário e final de

sinterização são os mesmos [31], foi feito um estudo experimental de crescimento de grãos em função da temperatura como representado na Fig. 11. Nesta figura os pontos representam os dados experimentais e as curvas correspondem a um ajuste da equação N, considerando toda a densificação, ou seja, $1100 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$ (Fig. 11a) ou no estágio intermediário e final de sinterização, ou seja $1400 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$ (Fig. 11b). O expoente n determinado para o ajuste da curva no primeiro caso foi de 1,8 enquanto que para o segundo caso foi de 2.1. Embora os poros possam influenciar no crescimento de grãos, o valor próximo de $n = 2$ obtido é característico de um processo controlado por difusão via contorno de grãos.

Apesar do modelo de Woolfrey e Bannister apresentar resultados que indiquem mecanismos de rearranjo estrutural e difusão por retículo cristalino nos primeiros estágios (entre 0 e 1) estes devem ser encarados com cuidado uma vez que, mais de um mecanismo pode estar atuando ao mesmo tempo. Acrescenta-se ainda o fato de que o modelo não prevê modificações dos parâmetros com a densificação. Da mesma forma a energia de ativação aparente do sistema, determinada a partir desse modelo também fica mascarada pelas mudanças estruturais da amostra, não previstas pelo modelo. Mesmo assim, a energia de ativação aparente determinada pelo modelo de Woolfrey e Bannister foi utilizada como ponto de partida para a determinação da curva mestre de sinterização para todo processo de densificação. Como esperado, os valores de Q calculados a partir da curva mestre de sinterização são bem diferentes daqueles determinados pelo modelo de Woolfrey e Bannister [9].

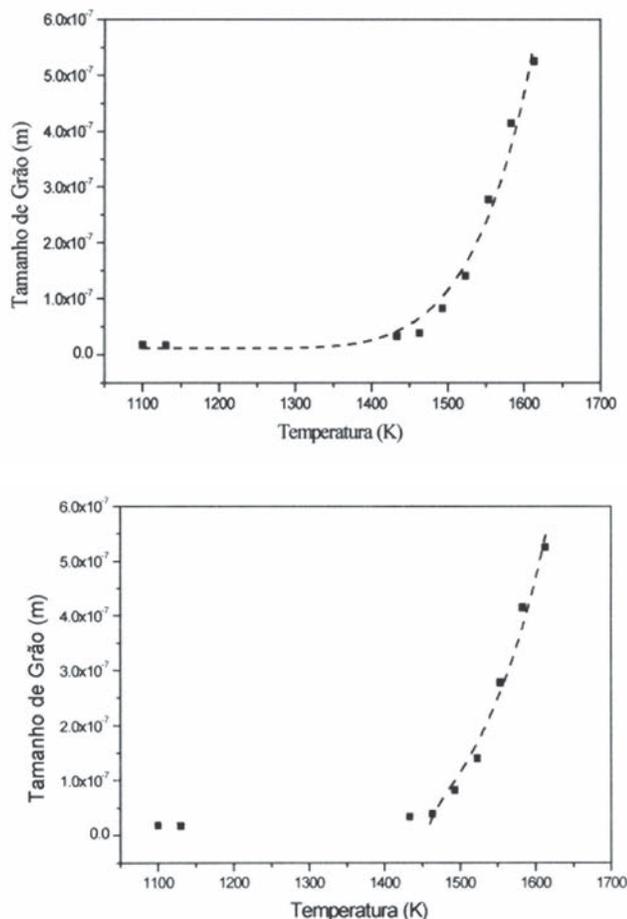


Figura 11: Determinação do mecanismo de sinterização por crescimento de grão com taxa constante de aquecimento de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. para todo o processo de densificação de SnO_2 - 1,0 mol % MnO_2 em (a) e somente para a fase de crescimento de grão em (b).

[Figure 11: Determination of sintering mechanism for grain growth with constant heating rate of $2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ for whole densification process of 1.0 mol% MnO_2 doped SnO_2 in (a) and only for the grain growth process in (b).]

CONCLUSÕES

O processo de sinterização com taxa constante de aquecimento foi utilizado para os sistemas cerâmicos a base de SnO_2 contendo diferentes concentrações de MnO_2 . Verificou-se que a taxa de crescimento de grãos pode ser desprezível até temperaturas em que a taxa de densificação atinge o seu valor máximo (T_M). Para sinterizações em temperaturas menores que T_M pode ser aplicado um modelo simples como o de Woolfrey e Banister para determinar a cinética do processo. O início desta etapa é controlado por um mecanismo não difusional com características de fluxo viscoso. A energia de ativação deste primeiro estágio depende da concentração de manganês e da atmosfera de sinterização. A segunda parte desta etapa é controlado por mecanismo difusional, provavelmente difusão por contorno de grãos, com

energia de ativação aparente que também depende da atmosfera de sinterização.

Construindo uma curva mestre de sinterização foi possível determinar uma energia de ativação aparente para todo processo de densificação que depende da atmosfera de sinterização e da concentração de manganês. Foi possível verificar que o valor mínimo da energia de ativação para o processo está entre 0,3 e 0,4 mol% de Mn. Muito embora as curvas mestre permitem avaliar como a densidade depende do parâmetro de escala, não foi possível determinar inequivocamente o mecanismo dominante no processo de sinterização.

Foi possível ajustar os dados de tamanho de grãos em função da temperatura em uma curva fenomenológica. O melhor ajuste da curva de crescimento de grãos em função da temperatura ocorre quando o expoente $n = 2$, correspondendo um mecanismo de difusão pelo contorno de grãos. Esse resultado é coerente com o processo de densificação, uma vez que a energia de ativação deve ser a mesma para ambos os processos, embora o crescimento de grãos ocorra somente nos estágios intermediário e final de sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, FINEP/PRONEX e CNPq, CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. M. Levinson, H. R. Philipp, Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 4 (1986) 639.
- [2] J. Frenkel, J. Phys. **9**, 5 (1945) 385.
- [3] G. C. Kuczynski, T. Am. Min. Met. Eng. **185**, 2 (1949) 169.
- [4] G. C. Kuczynski, J. Appl. Phys. **21**, 7 (1950) 632.
- [5] G. C. Kuczynski, Phys. Rev. **75**, 8 (1949) 1309.
- [6] I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. **52**, 1 (1969) 14.
- [7] W. D. Kingery, M. Berg, J. Appl. Phys. **26**, 10 (1955) 1205.
- [8] M. F. Ashby, Acta Metall. Mater. **22**, 3 (1974) 275.
- [9] J. L. Woolfrey, M. J. Bannister, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 8 (1972) 390.
- [10] J. J. Bacmann, G. Cizeron, J. Am. Ceram. Soc. **51**, 4 (1968) 209.
- [11] W. S. Young, I. B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. **53**, 12, (1970) 659.
- [12] L. A. Perazolli, Tese de Doutorado- Universidade Estadual Paulista (UNESP) (1996), 190p.
- [13] R. L. Coble, J. Appl. Phys. **36**, 7 (1965) 2327.
- [14] R. L. Coble, T. K. Gupta, Am. Ceram. Soc. Bull. **44**, 4 (1967) 301.
- [15] H. Su, D. L. Johnson, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 12 (1996) 3211.
- [16] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. H. Teng, D. L. Johnson, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 5 (1992) 1129.
- [17] P. A. Lessing, Am. Ceram. Soc. Bull. **68**, 5 (1989) 1002.
- [18] M. Egashira, N. Nakashima, S. Kawasumi, in Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors, Kodansha (1983) 41.

- [19] Y. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics – principles for ceramic science and engineering*, New York, John Wiley & Sons Inc., (1997) 522p.
- [20] J. Nowotny, L. C. Defour, *Mater. Sci. Monographs* **47** (1988) 194.
- [21] R. Muccillo, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Mater. Lett.* **30**, 1 (1997) 125.
- [22] G. Blaustein, M. S. Castro, C. M. Aldao, *Sensor Actuat. B-Chem.* **55**, 1 (1999) 33.
- [23] G. Zhang, M. Liu, *Sensor Actuat B-Chem.* **69**, 1-2 (2000) 144.
- [24] M. K. Paria, S. Basu, A. Paul, *Trans. Indian Ceram. Soc.* **42** (1983) 90.
- [25] E. DeWit, L. Froyen, J. P. Celis, *Wear* **231**, 1 (1999) 116.
- [26] D. Gouvêa, *Tese de Doutorado-Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos* (1995) 142 p.
- [27] S. M. Tebcherani, J. A. Varela, L. A. Perazolli, A. S. Camargo, E. Longo, in *Advances Science and Technology of Sintering*, Ed. by B. D. Stojonovic, V. V. Skoskorokhod, M. V. Nikolic, Plenum Publishers (1999) 437.
- [28] E. R. Leite, A. M. Nascimento, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mat. Sci.-Mater. Elet.* **10**, 4 (1999) 321.
- [29] J. A. Varela, L. A. Perazolli, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Cerri, *Radiat. Eff. & Def. Sol.* **146** (1998) 131.
- [30] L. U. J. T. Ogbuji, *Ceram. Int.* **16**, 4 (1990) 195.
- [31] R. L. Coble, T. K. Gupta, in *Sintering and Related Phenomena*, Ed. G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and C. F. Gibbon, Gordon and Breach, New York (1967) 423. (*Rec.*, 14/03/03, *Ac.* 17/03/03)