

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$

Luiza Kupchak

PONTA GROSSA - PR
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$

Luiza Kupchak

**Dissertação apresentada ao
Programa de Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais
como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS.**

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Sandra Regina Masetto Antunes

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Mazurek Tebcherani

PONTA GROSSA - PR

2007

K96e Kupchak, Luiza
Estudo da cinética de sinterização do sistema SnO_2ZnO
/ Luiza Kupchak. Ponta Grossa, 2007.
82 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de
Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Sandra Regina Masetto Antunes
Co –Orientador: Prof^º Dr^º. Sérgio Mazurek Tebcherani

1. Cerâmicas policristalinas. 2. Cinética de sinterização. 3.
Semicondutor. I. Antunes, Sandra Regina Masetto. II.
Tebcherani, Sérgio Mazurek. III. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado Engenharia e Ciência dos Materiais. IV. T.

CDD: 620.14

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUIZA KUPCHAK

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA
GROSSA, EM 23 DE FEVEREIRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Sandra Regina Masetto Antunes
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

Prof. Dr. José Alberto Cerri
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR

Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antônio Chinelatto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

Dedico esta dissertação:

Ao meu esposo Dalmarino, pelo incentivo, e a compreensão nos momentos de ausência e principalmente por toda ajuda onde deixou as tuas coisas de lado e deu todo o apoio que precisei.

Aos meus pais, pelo carinho e apoio em todos os momentos de minha vida.

À minha filha Fabiane, por todas as vezes que a deixei sozinha e deixei de dar o carinho que ela merecia.

Aos meus amigos pelas palavras de apoio e incentivo em todos os momentos.

Aos meus colegas de trabalho que muitas vezes fizeram a minha parte e incentivaram nos momentos de dificuldades.

VITAE DA CANDIDATA

Dados pessoais

Nome: Luiza Kupchak

Local e data de nascimento: Reserva, Paraná, 31/07/1974

Filiação: Adão Kupchak e Alzira Pendiuk Kupchak

Nacionalidade: brasileira

Estado civil: casada

Carteira de identidade: 5.921.792-5/PR

CPF: 964.760.369-04

Endereço profissional: Colégio Estadual de Pato Branco
Rua Argentina, 724
85502-040 – Pato Branco – PR

Formação acadêmica

1999 - 00 Especialização em Ensino de Física, Centro Federal de Educação Tecnológica, Pato Branco.

1997 - 98 Especialização em Educação Matemática, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Paranaguá, Pato Branco.

1993 - 96 Licenciatura em Matemática, Setor de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

Atividades profissionais

2006 - Diretora, Colégio Estadual de Pato Branco, Secretaria do Estado de Educação, Pato Branco.

1997 - 05 Professora, disciplinas de Matemática e Física, Colégio Estadual de Pato Branco, Secretaria do Estado de Educação, Pato Branco.

PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

KUPCHAK, L.; ANTUNES, S.R.M.; PARIZOTTO, M.V.; TEBCHERANI, S. M.; SETTI, D.; PIANARO, S.A.; ANTUNES, A.C. Investigation of the sintering kinetics for initial stage in $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$ system. *Cerâmica*, São Paulo, v. 51, p. 308-312, 2005.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

KUPCHAK, L.; ANTUNES, S.R.M.; TEBCHERANI, S.M.; SETTI, D. Análise dos principais modelos analíticos utilizados no estudo do estágio inicial da sinterização sob condições não-isotérmicas. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 2006, Foz do Iguaçu - PR. XVII CBECIMAT, 2006.

KUPCHAK, L.; PARIZOTTO, M.V.; ANTUNES, S.R.M.; ANTUNES, A.C.; TEBCHERANI, S. M. Determinação da energia de ativação e energia de Gibbs para cerâmicas de SnO_2 . In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica- ABC, 2004.

KUPCHAK, L.; ANTUNES, S. R. M.; PARIZOTTO, M. V.; TEBCHERANI, S. M.; ANTUNES, A.C. Determinação da cinética para estágio pré-inicial e inicial de sinterização em cerâmicas de SnO_2 . In: Curitiba. 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : ABC, p. 1-9, 2004.

Resumos publicados em anais de congressos

KUPCHAK, L.; PARIZOTTO, M.V.; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A.C.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M. The application of classic models of initial stage of sintering. In: III Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting. Foz de Iguaçu , p. 341-341, 2004

AGRADECIMENTOS

A professora Sandra Regina Masetto Antunes, pela confiança e incentivo dispensados ao longo de todo este trabalho.

Ao professor Sérgio Mazurek Tebcherani que durante todo este período, colaborou de forma decisiva na conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo Dalmarino, pelo apoio decisivo na etapa final desta dissertação, e por sua análise crítica do texto deste trabalho.

A amiga Viviane, companheira de caminhada, sua ajuda e disposição foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos amigos e companheiros de mestrado Simone, Hêrve, Sérgio, Ricardo pela amizade e pelos bons momentos, durante esse nosso retorno a Universidade.

Ao Douglas, Mateus e Thiago pela colaboração ao longo da etapa experimental.

Ao professor Dr. André Vitor Chaves de Andrade pelo apoio e colaboração direta neste trabalho na determinação dos refinamentos de Rietveld.

Aos professores do CIPP, Celso, Sidnei, Caetano e Carlos pela colaboração.

Aos amigos Umberto, Jacimara, Victor e Nalu pela amizade e pelo apoio prestado.

Ao professor Dalto que muitas vezes foi compreensivo nas minhas atividades profissionais.

A minha irmã Liliane que ajudou a cuidar da minha família na minha ausência.

A todos meus amigos e colegas profissionais que me apoiaram nessa caminhada.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	03
2.1 SINTERIZAÇÃO.....	03
2.1.1 Força Motriz para Sinterização.....	04
2.1.2 Mecanismos de Sinterização.....	07
2.2 SINTERIZAÇÃO DO SnO_2	09
2.2.1 Sinterização do Sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$	11
2.3 ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO.....	12
2.4 MODELOS ANALÍTICOS.....	13
2.5 MODELOS ANALÍTICOS PARA SINTERIZAÇÃO SOB TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE.....	15
2.5.1 Modelo de Young-Cutler.....	16
2.5.2 Modelo de Venkatu e Johnson.....	17
2.5.3 Modelo de Woolfrey-Bannister.....	19
2.5.4 Modelo de Wang-Raj.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	22
3.1.1 Especificação da Matéria-Prima Utilizada.....	22
3.1.2 Preparação das Amostras.....	23
3.1.3 Sinterização dos Corpos de Prova.....	24
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	25
3.2.1 Análise da Densidade por Picnometria de Hélio.....	25
3.2.2 Difração de Raios X.....	26
3.2.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
3.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	27

3.3.1 Aplicação do Modelo de Wang-Raj.....	28
3.3.2 Aplicação do Modelo de Venkatu Johnson.....	30
3.3.3 Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister.....	31
3.3.4 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação.....	32
3.4 APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DOMINANTE NA SINTERIZAÇÃO.....	33
3.4.1 Aplicação Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização.....	33
3.4.2 Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização.....	34
3.4.3 Aplicação Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	36
4.1.1 Densidade Antes da Sinterização.....	36
4.1.2 Densidade por Picnometria de Hélio.....	36
4.1.3 Análise das Equações Utilizadas para Determinar a Densidade a Partir da Retração Linear.....	37
4.1.4 Difração de Raios X.....	39
4.1.5 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.2 DETERMINAÇÃO ESTÁGIO INICIAL PARA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS.....	45
4.2.1 Determinação do Estágio Inicial da Sinterização para $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ZnO}$.	45
4.2.2 Determinação do Estágio Inicial da Sinterização para $\text{SnO}_2.1,2\%\text{ZnO}$.	49
4.3 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA SINTERIZAÇÃO.....	51
4.3.1 Resultados da Aplicação do Modelo de Wang-Raj na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ZnO}$	52
4.3.2 Resultados da Aplicação do Modelo de Wang-Raj na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2.1,2\%\text{ZnO}$	53
4.3.3 Resultados da Aplicação do Modelo de Venkatu Johnson na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ZnO}$	54

4.3.4 Resultados da Aplicação do Modelo de Venkatu Johnson na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%\text{ZnO}$	55
4.3.5 Resultados da Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%\text{ZnO}$	56
4.3.6 Resultados da Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%\text{ZnO}$	58
4.3.7 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 0,6\% \text{ZnO}$	60
4.3.8 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\% \text{ZnO}$	60
4.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PARA OS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS APLICADOS	61
4.4.1 Comparação dos Resultados da Energia de Ativação Obtidos para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%\text{ZnO}$	61
4.4.2 Comparação dos Resultados da Energia de Ativação Obtidos para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%\text{ZnO}$	62
4.5 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO.....	63
4.5.1 Resultados da Aplicação Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6%de ZnO.....	64
4.5.2 Resultados da Aplicação do Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2%de ZnO.....	65
4.5.3 Resultados da Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6% de ZnO.....	67
4.5.4 Resultados da Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2% de ZnO.....	69

4.5.5 Resultados da Aplicação Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6% de ZnO.....	71
4.5.6 Resultados da Aplicação Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2% de ZnO.....	73
5 CONCLUSÃO.....	75
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 -	MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA DURANTE A SINTERIZAÇÃO [25].....	09
TABELA 2.2 -	PRINCIPAIS ABORDAGENS USADAS NA ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO, adaptado de Rahaman [39].....	13
TABELA 2.3 -	CONSTANTES PARA AS EQUAÇÕES 2.14 e 2.15, adaptado de [19].....	18
TABELA 3.1 -	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DOS ÓXIDOS UTILIZADOS.....	23
TABELA 3.2 -	PARÂMETROS DA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	27
TABELA 4.1 -	COMPARAÇÃO DENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS PELAS EQUAÇÕES 3.4 E 3.6 PARA AMOSTRA SINTERIZADA SOB A TAXA DE 10,0 °C.min ⁻¹ DO SISTEMA SnO ₂ .0,6% ZnO.....	37
TABELA 4.2-	COMPARAÇÃO DENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS PELAS EQUAÇÕES 3.4 E 3.6 PARA AMOSTRA SINTERIZADA SOB A TAXA DE 10,0 °C.min ⁻¹ DO SISTEMA SnO ₂ .1,2% ZnO.....	38
TABELA 4.3-	TABELA 4.3 –PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA DOS SISTEMAS COM 0,6% E 1,2% DE ZnO E SNO ₂ PURO SINTERIZADOS SOB TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE DE 10 °C.MIN ⁻¹	40
TABELA 4.4 -	TAMANHOS DE GRÃO E RESPECTIVOS DESVIOS PARA OS SISTEMAS COM 0,6% E 1,2% DE ZnO.....	45
TABELA 4.5 -	PRINCIPAIS DADOS OBTIDOS POR DILATOMETRIA PARA A SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA SnO ₂ .0,6%ZnO.....	48
TABELA 4.6 -	PRINCIPAIS DADOS OBTIDOS POR DILATOMETRIA PARA A SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA SnO ₂ .1,2%ZnO.....	50

TABELA 4.7 -	ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O SnO_2 COM 0,6% DE ZnO, OBTIDA COM BASE NA EQUAÇÃO 3.12 PARA O INTERVALO DE 60% A 65% DE DENSIDADE RELATIVA.....	60
TABELA 4.8 -	ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O SnO_2 COM 1,2% DE ZnO, OBTIDA COM BASE NA EQUAÇÃO 3.12 PARA O INTERVALO DE 66% A 71% DE DENSIDADE RELATIVA.....	61
TABELA 4.9 -	VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PELOS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.....	62
TABELA 4.10 -	VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PELOS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.....	63
TABELA 4.11 -	VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE YOUNG-CUTLER PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.....	65
TABELA 4.12 -	VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE YOUNG-CUTLER PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.....	66
TABELA 4.13 -	VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE VENKATU JOHNSON PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.....	69
TABELA 4.14 -	VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE VENKATU JOHNSON PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.....	71
TABELA 4.15 -	VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE WOOLFREY BANNISTER PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.....	72

TABELA 4.16 - VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE WOOLFREY BANNISTER PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.....	73
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Substituição de superfícies por contornos de grão.....	04
Figura 2.2 -	Equilíbrio de forças numa bolha.....	04
Figura 2.3 -	Efeito da difusão sobre tamanho e forma do poro, adaptado [23].....	06
Figura 2.4 -	Mecanismos de transporte de massa durante o crescimento do pescoço na sinterização [25].....	07
Figura 2.5 -	a) Estágio inicial da sinterização; b) estágio intermediário; c) estágio final da sinterização [21].....	15
Figura 3.1 -	Curvas de distribuição de partícula para os óxidos utilizados neste estudo.....	22
Figura 3.2 -	Dilatômetro Netzch 402 EP utilizado no trabalho.....	25
Figura 4.1 -	Difratograma de raios X para os sistemas SnO ₂ com 0,6 e 1,2 % de ZnO. Amostras sinterizadas em dilatômetro até a temperatura de 1350 °C, sob taxa de aquecimento constante de 10 °C.min ⁻¹	39
Figura 4.2 -	Sistema SnO ₂ .0,6% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de 2,5 °C.min ⁻¹ , 3500 X de magnitude.....	41
Figura 4.3 -	Sistema SnO ₂ .0,6% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de 10,0 °C.min ⁻¹ , 3500 X de magnitude.....	42
Figura 4.4 -	Sistema SnO ₂ . 1,2% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de 2,5 °C.min ⁻¹ , 3500 X de magnitude.....	43
Figura 4.5 -	Sistema SnO ₂ . 1,2% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de 10,0 °C.min ⁻¹ , 3500 X de magnitude.....	44
Figura 4.6 -	Curvas de retração linear para o SnO ₂ com 0,6% em mol de ZnO para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 °C.min ⁻¹ ...	46

Figura 4.7 -	Taxa de retração em função do tempo do SnO_2 com 0,6 % em mol de ZnO, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$	47
Figura 4.8 -	Gráfico de $\text{Ln}(dY/dt)$ versus Y para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$	48
Figura 4.9 -	Curvas de retração linear para o SnO_2 com 1,2% em mol de ZnO para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$...	49
Figura 4.10 -	Taxa de retração em função do tempo do SnO_2 com 1,2 % em mol de ZnO, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$	50
Figura 4.11 -	Gráfico de $\text{Ln}(dY/dt)$ versus Y para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$	51
Figura 4.12 -	Gráfico de $\text{Ln}(dP/dT.c.T)$ versus inverso da temperatura, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ para o sistema com 0,6% de ZnO.....	52
Figura 4.13 -	Gráfico de $\text{Ln}(dP/dT.c.T)$ versus inverso da temperatura, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ para o sistema com 1,2% de ZnO.....	53
Figura 4.14 -	Gráfico Lnc versus $1/T$, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, para o SnO_2 .0,6% de ZnO.....	54
Figura 4.15 -	Gráfico Lnc versus $1/T$, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, para o SnO_2 .1,2% de ZnO.....	55
Figura 4.16 -	Gráfico de $(T^2.dy/dt)$ versus Y, para intervalo de 1,5 a 4,5 % de retração linear para as diferentes taxas de aquecimento.....	56
Figura 4.17 -	Gráfico de LnY versus Inc , para intervalo de temperatura de $1090\text{ }^\circ\text{C}$ a $1120\text{ }^\circ\text{C}$, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$	57
Figura 4.18 -	Gráfico de $(T^2.dy/dt)$ versus Y, para o grupo de amostras com 1,2% de ZnO para o intervalo de retração linear entre 3,5 a e 6,5%.....	58

Figura 4.19 - Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$, para intervalo de temperatura de 1060 °C a 1090 °C, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min ⁻¹	59
Figura 4.20 - Gráfico de $\ln (dY/dT.T)$ versus $1/T$, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min ⁻¹ para o sistema com 0,6% de ZnO.....	64
Figura 4.21 - Gráfico de $\ln (dY/dT.T)$ versus $1/T$, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min ⁻¹ para o sistema com 1,2% de ZnO.....	66
Figura 4.22 - Gráfico $\ln c$ versus $1/T$, para os valores de retração linear constante de 1,5% até 4,5%, para o SnO ₂ .0,6% de ZnO.....	68
Figura 4.23 - Gráfico $\ln c$ versus $1/T$, para os valores de retração linear constante de 3,5% até 6,5%, para o SnO ₂ .1,2% de ZnO.....	70

RESUMO

O estudo de cerâmicas policristalinas a base de SnO_2 apresenta grande interesse devido às propriedades inerentes a este semicondutor, as quais permitem a aplicação em vários tipos de componentes, tais como, sensores de gás, varistores, filmes protetores para diferentes usos e refratários para fusão de vidros de metais pesados. A adição de ZnO ao SnO_2 , faz com que estas cerâmicas obtenham elevada densificação quando adicionadas a baixas concentrações. Neste trabalho estudou-se a cinética de sinterização no estágio inicial, do SnO_2 com adição de 0,6% e 1,2% em mol de ZnO . Os métodos de estudo utilizados foram os propostos por Venkatu-Johnson, Woolfrey-Bannister, Wang-Raj e Young-Cutler. Com a aplicação destes modelos foi determinada a energia de ativação e os possíveis mecanismos atuantes no sistema. As amostras foram obtidas por meio de mistura de óxidos, prensagem isostática e sinterização em dilatômetro, sob taxas de aquecimento constante de 2,5, 5 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até a temperatura de 1350 $^{\circ}\text{C}$ ao ar. As técnicas utilizadas para realizar a caracterização das amostras sinterizadas foram às de picnometria de hélio, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se que a adição de ZnO ao SnO_2 possibilitou a obtenção de cerâmicas com densidades relativas superiores a 90%. Os valores de energia de ativação obtidos para o SnO_2 com 0,6% em mol de ZnO , para os diversos modelos estudados são de: 500 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 555 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 540 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 491 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Para o SnO_2 com 1,2% em mol de ZnO , os valores de energia de ativação fornecidos pelos modelos foram de: 444 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 555 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 424 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$; 491 $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Os resultados para o mecanismo dominante da sinterização obtido a partir dos modelos utilizados não permitiu determinar de forma precisa o mecanismo difusional atuante nas composições estudadas.

STUDY OF THE KINETIC OF SINTERING OF THE SnO₂-ZnO SYSTEM

ABSTRACT

The polycrystalline ceramics study the base of SnO₂ presents great interest due to the inherent properties of semiconductor, which allows the application in some types of components, such as, protective gas sensors, varistors, protects films for different refractory uses and for glasses fusion of heavy metals. The addition of ZnO to the SnO₂, makes with that these ceramics get high densification when added the low concentrations. In this work it of sintering in the initial period of training was studied kinetic, of the SnO₂ with addition of 0,6% and 1,2% in mol of ZnO. The used methods of study had been the considered ones for Venkatu-Johnson, Woolfrey-Bannister, Wang-Raj and Young-Cutler. With the application of these models it was determined the energy of activation and the possible operating mechanisms in the system. The samples had been gotten by means of mixture of oxides, isostatic pressing and sintering in dilatometer, under taxes of constant heating of 2,5, 5 and 10 °C.min⁻¹ until the temperature of 1350 °C to air. The techniques used to carry through the characterization of the sintered samples had been to the ones of pycnometry of helium, diffraction of rays X and electronic microscopy of sweepings. It was verified that the addition of ZnO to the SnO₂ made possible the ceramics attainment with superior relative densities 90%. The values of energy of activation gotten for the SnO₂ with 0,6% in mol of ZnO, for the diverse studied models are of: 500 kJ.mol⁻¹; 555 kJ.mol⁻¹; 540 kJ.mol⁻¹; 491 kJ.mol⁻¹, respectively. For the SnO₂ with 1,2% in mol of ZnO, the values of activation energy supplied by the models had been of: 444 kJ.mol⁻¹; 555 kJ.mol⁻¹; 424 kJ.mol⁻¹; 491 kJ.mol⁻¹, respectively. The results for the dominant mechanism of the sintering gotten from the used models did not allow to determine precisions from the operating diffusional mechanism in the studied compositions.

1 INTRODUÇÃO

O estudo das cerâmicas policristalinas a base de SnO_2 apresenta grande interesse devido às propriedades inerentes a este semicondutor, as quais permitem a aplicação em vários tipos de componentes, tais como, sensores de gás, varistores, filmes protetores para diferentes usos e refratários para fusão de vidros de metais pesados [1-6].

Para estas aplicações tecnológicas, os níveis de densificação requeridos são bastante amplos, desde elevada porosidade para sensores de gás até baixa porosidade para varistores e refratários. Entretanto, a obtenção de SnO_2 puro com elevada densificação, por métodos convencionais é muito difícil, sendo um dos principais focos de estudo no desenvolvimento de novos materiais a partir do dióxido de estanho [7-8].

Um método amplamente utilizado para se conseguir cerâmicas densas de SnO_2 é a dopagem com óxidos metálicos, como por exemplo, a adição de CuO em teores adequados que promove a formação de fase líquida [9]. Por outro lado, a dopagem com óxidos como: MnO_2 , CoO , Nb_2O_5 e ZnO , leva a formação de solução sólida [10-14]. Em ambos os casos, para que a dopagem seja efetiva na obtenção de componentes com microestrutura controlada, ou seja, com o nível de densificação desejado e tamanho de grão controlado, e o teor adequado de dopante que deve ser empregado.

A utilização de modelos analíticos para o tratamento dos dados experimentais, pela determinação dos principais parâmetros cinéticos, tais como, mecanismo de sinterização e energia de ativação, facilita a avaliação dos efeitos dos dopantes sobre o material base, pela relação entre densificação e os parâmetros cinéticos. Os modelos analíticos foram desenvolvidos com base em algumas considerações idealizadas, como partícula esférica, distribuição do tamanho de partícula uniforme, ocorre predominância de um mecanismo e isenção de crescimento de grão, o que não ocorre normalmente em sistemas reais [15]. Porém, alguns modelos descrevem de forma bastante satisfatória o comportamento de certos sistemas de materiais cerâmicos, como

é o caso do modelo Wolfrey-Bannister para UO_2 e ThO_2 [16] e modelo Wang-Raj para alumina [17]. Deste modo, estes modelos são ferramentas muito importantes no desenvolvimento de novos materiais dos sistemas estudados.

Este trabalho tem como objetivo verificar se os modelos analíticos de estudo da sinterização, propostos por Young-Cutler [18], Venkatu-Johnson [19], Woolfrey-Bannister [16] e Wang-Raj [17], são adequados para estudar a cinética de sinterização do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$, por meio de sinterização sob taxas de aquecimento constante.

Para atingir este objetivo, o SnO_2 foi dopado com 0,6% e 1,2% em mol de ZnO , a escolha destes teores se deve ao fato de que o limite de solubilidade para o ZnO no SnO_2 situa-se em torno de 1% de ZnO [14]. As composições foram produzidas a partir da mistura dos óxidos elementares, em moinho de bolas a úmido. Amostras de forma cilíndrica foram obtidas pela prensagem uniaxial, seguida de compactação isostática. A sinterização, sob taxas de aquecimento constante, foi processada num dilatômetro, a diferentes taxas de aquecimento, até a temperatura de 1350 °C ao ar. A caracterização após a sinterização teve como foco a determinação da massa específica das amostras, por meio de picnometria de hélio, microscopia eletrônica de varredura para análise da microestrutura e difração de raios X para verificar as fases presentes. A utilização da retração linear e da taxa de retração das amostras, forneceram uma base de dados adequada para análise matemática da cinética de sinterização do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SINTERIZAÇÃO

O termo sinterização é utilizado para se referir ao processo no qual um pó é consolidado em agregados policristalinos densos através de tratamento térmico. Como a sinterização é um processo térmico que resulta em redução da área superficial, muitas mudanças microestruturais podem ocorrer, como crescimento de grãos, retração ou crescimento de poros, modificação da forma da partícula e variação da densidade [12].

Sinterização é a etapa do processo cerâmico, em que a massa de partículas, na forma do compactado à verde, é aquecida, sob condições controladas de temperatura, tempo de permanência, velocidade de aquecimento, resfriamento e atmosfera. Este processo termicamente ativado de transporte de matéria causa redução de área superficial pelo crescimento dos contatos entre as partículas, com mudanças na geometria dos poros [20].

A sinterização é um processo de estado sólido, no qual ocorre a transformação do contato entre as partículas, em ligações químicas das partículas do pó, no sentido de mudar as suas propriedades em direção das propriedades de um corpo livre de poros.

Em muitos casos, a temperatura de sinterização é suficientemente alta para fundir um ou mais componentes presentes no compactado, caracterizando a chamada sinterização com fase líquida.

O processo em si é altamente complicado e envolve muitos mecanismos de transporte de matéria, interação sólido-gás e reações químicas [21]. Os efeitos da sinterização sobre as propriedades do componente produzido são marcantes, deste modo o seu conhecimento é fundamental para obtenção das propriedades desejadas.

2.1.1 Força Motriz para Sinterização

Como em qualquer processo termodinâmico irreversível, a sinterização é acompanhada por uma redução de energia livre do sistema, devido à substituição das superfícies no compactado a verde por contornos de grão de menor energia no corpo sinterizado [20], como demonstrado esquematicamente na Figura 2.1. As causas que levam a eliminação das superfícies, e conseqüentemente a redução de energia livre, são denominadas de forças motrizes para sinterização. As três possíveis forças motrizes são a curvatura das superfícies das partículas, aplicações de pressão externa durante a sinterização e reatividade química [22].

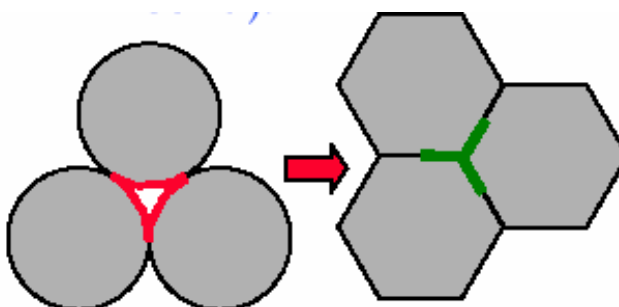


Figura 2.1 – Substituição de superfícies por contornos de grão.

A pressão da curvatura das superfícies das partículas é a força motriz dominante na sinterização de cerâmicas. A tensão superficial de uma superfície curva induz uma mudança na pressão interna do gás como apresentado na Figura 2.2.

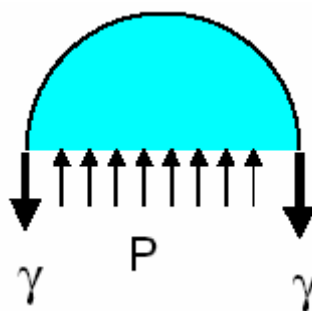


Figura 2.2 – Equilíbrio de forças em uma bolha.

O equilíbrio de forças pode ser calculado pelas equações 2.1 e 2.2 apresentadas a seguir:

$$P\pi r^2 = \gamma 2\pi r \quad (2.1)$$

$$P = 2\gamma / r \quad (2.2)$$

Em que P é a pressão, r é o raio da partícula e γ é a tensão superficial.

No estado sólido esta condição de equilíbrio equivale a uma mudança na energia livre por volume do sistema que pode ser calculada por:

$$\frac{dG}{dV} = \frac{dG}{dr} \cdot \frac{dr}{dV} \quad (2.3)$$

$$\frac{dG}{dV} = \frac{dG}{dA} \cdot \frac{dA}{dr} \cdot \frac{dr}{dV} \quad (2.4)$$

$$\frac{dG}{dV} = \gamma \cdot \frac{8\pi r}{4\pi r^2} \quad (2.5)$$

$$\frac{dG}{dV} = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.6)$$

Em que dG/dV é a variação da energia livre por volume, dG/dr é a variação da energia em relação ao raio e dG/dA é a variação da energia em relação a área.

Deste modo $\Delta G = 2\gamma/r$ impulsiona a difusão de átomos da partícula para o poro mudando a sua forma e promovendo sua redução de volume, isto é apresentado na Figura 2.3.

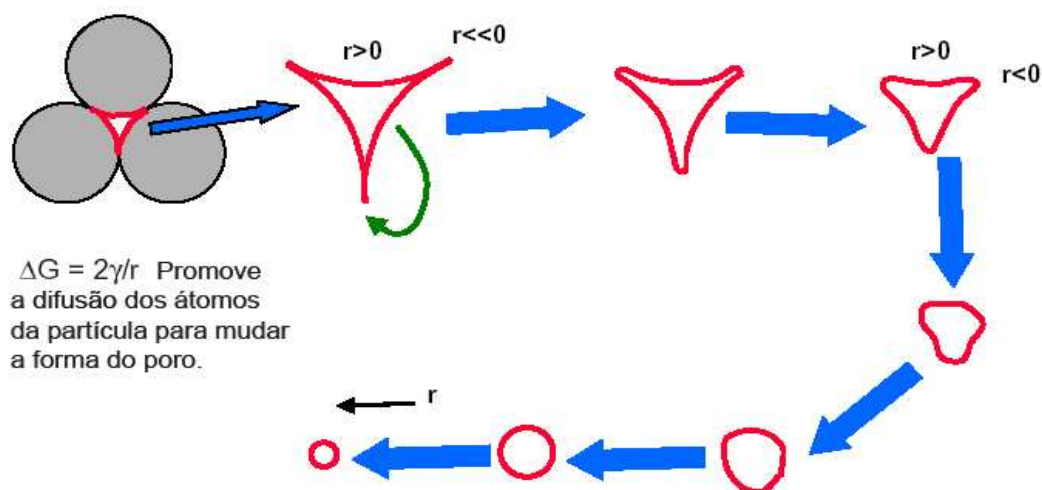


Figura 2.3 – Efeito da difusão sobre tamanho e forma do poro, adaptado [23].

A eliminação de defeitos cristalinos fora de equilíbrio, como discordâncias e vacâncias originárias da massa de pó, também contribui na redução de energia livre. Para sistemas onde existem pós de diferentes óxidos, a eliminação de gradientes químicos devido à solubilidade sólida mútua é um fator adicional para redução de energia livre do sistema [21].

A discussão sobre força motriz que promove a sinterização, ou mais especificamente transporte de matéria durante a sinterização, os compactados são sinterizados sem aplicação de pressão externa. Caso uma pressão externa seja aplicada durante a sinterização, como no processo de compactação isostática a quente, a redução de energia devido à curvatura das superfícies das partículas apresenta importância secundária, quando comparada com as forças externas [24].

2.1.2 Mecanismos de Sinterização

A sinterização de materiais policristalinos ocorre por transporte difusional de matéria ao longo de caminhos definidos, os quais são denominados de mecanismos de sinterização [25].

A matéria é transportada a partir de regiões de alto potencial químico (origem), para regiões de baixo potencial químico (destino). Com base nestas considerações existem pelo menos seis diferentes mecanismos de sinterização para materiais policristalinos, como mostrado esquematicamente na Figura 2.4.

Todos os mecanismos promovem a ligação e o crescimento do pescoço entre as partículas. Deste modo, à resistência mecânica do compactado aumenta durante a sinterização. Entretanto, apenas alguns mecanismos promovem a retração ou densificação, de modo que os mecanismos são classificados em mecanismos densificantes e não densificantes.

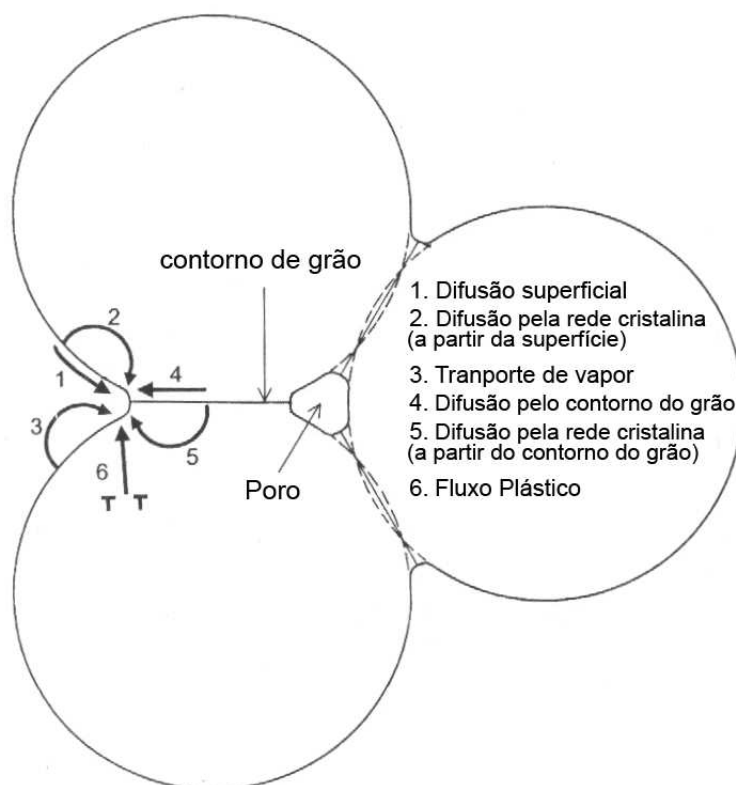


Figura 2.4 - Mecanismos de transporte de massa durante o crescimento do pescoço na sinterização [25].

Os mecanismos de difusão superficial, difusão na rede a partir da superfície da partícula e transporte de vapor, mecanismos 1, 2 e 3 respectivamente, não proporcionam densificação. Pois envolvem transporte de matéria de um ponto da superfície em direção a outro localizado no pescoço, o que resulta em mudança na forma do poro, mas não do seu volume, ou seja, sem causar retração do poro e deste modo são denominados de mecanismos não densificantes.

Difusão de contorno de grão e difusão na rede a partir do contorno de grão, mecanismos 4 e 5, são os mecanismos densificantes mais importantes para cerâmicas policristalinas. Fluxo plástico por movimentação de discordâncias, mecanismo 6, promove densificação, mas é mais comum na sinterização de pós metálicos.

Os mecanismos não densificantes não podem simplesmente ser ignorados, pois quando ocorrem reduzem a curvatura do pescoço, isto é a força motriz para sinterização e desta forma reduzem a taxa de densificação.

Outros mecanismos de transporte de matéria podem ocorrer em função do material a ser sinterizado. Para vidros e outros materiais amorfos o mecanismo de fluxo viscoso é o principal responsável pelo transporte de matéria, neste mecanismo ocorre a deformação das partículas. Em compostos iônicos podem surgir complicações adicionais e caminhos alternativos para o transporte de matéria. Nestes compostos o fluxo de diferentes espécies iônicas ocorre aos pares para preservar a estequiometria e neutralidade elétrica do composto. Como resultado disto a difusividade da espécie mais lenta junto ao caminho mais rápido controla a taxa de densificação [25].

Muitos mecanismos podem ser identificados como a causa de transporte de matéria sob a influência da força motriz para sinterização, sendo normal que um mecanismo se sobressaia em relação aos outros, ou que ocorra atuação simultânea de mais de um mecanismo, e isto ocorre em vários momentos ao longo da sinterização. As características dos principais mecanismos de transporte de matéria são apresentadas na Tabela 2.1

TABELA – 2.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MATÉRIA DURANTE A SINTERIZAÇÃO [25].

Mecanismo	Caminho para Transporte	Origem da Matéria	Destino
1	Difusão de superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão na rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão de contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão na rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Fluxo plástico	Discordância	Pescoço

2.2 SINTERIZAÇÃO DO SnO_2

A característica apresentada pelo SnO_2 puro de não densificar quando submetido a processos usuais de sinterização, pode estar associada à presença de mecanismos não densificantes, tais como difusão por superfície a baixas temperaturas e evaporação/condensação a altas temperaturas [26-27]. O estudo de compactados de SnO_2 sinterizados entre 600 e 1200 °C, ao ar, mostrou um arredondamento dos poros, indicando que o mecanismo predominante é difusão superficial [26]. Neste caso, entretanto, verificou-se que não houve densificação, mas uma redução da área superficial e um aumento substancial do tamanho dos poros [27]. Em trabalhos independentes [7, 28], a sinterização do SnO_2 ao ar foi estudada entre 1000 e 1400 °C, onde se observou crescimento dos grãos, mas sem retração dos corpos de prova. Este comportamento foi atribuído ao mecanismo não densificante de evaporação/condensação.

Os mesmos resultados foram obtidos na sinterização de pós nanométricos de SnO_2 , onde se concluiu que, na sinterização ao ar na faixa de temperatura de 500 a 1000 °C, o mecanismo de transporte de massa predominante é a difusão por superfície e que para temperaturas acima de 1300 °C o mecanismo dominante é a evaporação/condensação [8]. Outra

importante conclusão deste trabalho é que a difusão por superfície é muito sensível a contaminação da superfície por espécies químicas adsorvidas, tais como, H_2O , OH^- e CO_2 , que ligadas a superfície do SnO_2 modificam a taxa de transporte de massa [8].

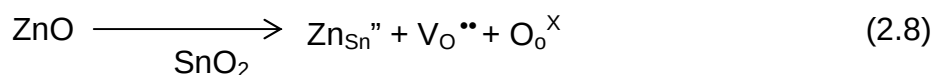
A utilização do SnO_2 para aplicações que requerem alta densidade, como varistores e refratários, têm sido limitadas devido ao seu comportamento na sinterização. Uma importante frente de estudos no sentido de promover densificação no dióxido de estanho é a adição de óxidos de metais de transição [10-14]. Os óxidos metálicos com fórmula geral MO normalmente são utilizados como agentes densificantes para o SnO_2 . Este comportamento pode ser explicado pela formação de solução sólida segundo a equação 2.7.



A formação de vacâncias de oxigênio deve facilitar a difusão pela rede do SnO_2 , então a adição de cátions como Fe^{3+} , Mg^{2+} , Co^{3+} , Zr^{4+} , Zn^{2+} , dentre outros levam a um aumento na superfície específica do SnO_2 , criam defeitos pontuais e ativam a densificação da cerâmica [29-31]. Observa-se que a inserção desses aditivos produz defeitos na superfície do SnO_2 correspondentes as espécies de estanho ou oxigênio que levam a uma maior mobilidade na rede resultando em densificação. Isso é possível quando os defeitos estão relacionados à deficiência de oxigênio na superfície dos grãos de SnO_2 [11]. Contudo, alguns trabalhos têm apresentado indícios de que a saturação da superfície pelos dopantes, em especial óxidos de ferro, manganês e magnésio tem grande importância na obtenção de cerâmicas densas de SnO_2 [32-33].

2.2.1 Sinterização do Sistema SnO₂.ZnO

O SnO₂ e o ZnO são semicondutores do tipo n com raios iônicos de $R_{\text{Sn}^{+4}} = 0,71 \text{ \AA}$ e do $R_{\text{Zn}^{+2}} = 0,74 \text{ \AA}$ e com estrutura tetragonal tipo rutilo e hexagonal compacta respectivamente [34]. A diferença na carga iônica e na estrutura, além da proximidade de raio iônico sugere o óxido de zinco como um dopante que pode ser utilizado como agente densificante do SnO₂. Isto se deve, provavelmente, pela criação de vacâncias extrínsecas de O₂ como pode ser observado na equação 2.8 [35].



A utilização do ZnO como dopante do SnO₂ permite a obtenção de compactados com elevada densidade relativa, da ordem de até 98% [14].

Observa-se que o teor de ZnO utilizado na dopagem do SnO₂ tem importância fundamental na obtenção de componentes com densidade relativa elevada. O trabalho realizado por Kimura [7], no qual estudou o sistema SnO₂ com 3%, 5% e 10% em massa de ZnO entre 1000 e 1300 °C sob condições isotérmicas, relatou a formação da fase ZnSnO₃, e constatou que o ZnO apesar de promover densificação não é capaz de impedir o mecanismo de evaporação/condensação. Estudos posteriores observaram os mesmos efeitos de formação da fase ZnSnO₃, porém para teores mais baixos de ZnO [14,36].

Em estudo realizado por Foschini [14], concluiu que para teores menores que 1% em mol, observa-se apenas a formação de solução sólida e para teores maiores, 2% ou mais ocorre a formação de ZnSnO₃ nos contornos de grãos, o qual pode inibir a densificação e o crescimento de grão. Em estudo posterior realizado com as composições de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% em mol, Sequinel [36] observou que até 1,5% houve uma densificação crescente nas amostras e que para 2% a retração linear obtida foi a menor entre os teores

estudados, pelo método de refinamento de Rietveld constatou a presença da fase Zn_2SnO_4 cúbica. Deste modo, pode-se estabelecer o teor de 1,5% em mol de ZnO como limite adequado para se obter cerâmicas densas de SnO_2 .

Como discutido anteriormente, no sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ o teor de dopante apresenta importância fundamental sobre a cinética de sinterização, pois a utilização de teores de ZnO que possibilitem a formação das fases ZnSnO_3 e Zn_2SnO_4 poderá alterar completamente os parâmetros cinéticos como energia de ativação e mecanismos predominantes na sinterização.

Comparando-se os valores de energia de ativação para sinterização com teor de ZnO acima de 1,5% em mol, Paria [37], para o sistema SnO_2 1% em massa de ZnO (1,84% em mol), sob condições isotérmicas, obteve o valor de $152,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor muito próximo ao obtido por Foschini [14] para 2% em mol de ZnO, 125 kJ.mol^{-1} , sob condições de TAC. Para teores abaixo de 1,5% de ZnO, Foschini [14] obteve 525 kJ.mol^{-1} para 0,5% em mol e Kupchak [38] obteve o valor de 547 kJ.mol^{-1} para o sistema SnO_2 -0,6% em mol de ZnO. A variação na ordem de grandeza dos valores de energia de ativação quando se ultrapassa o limite 1,5% de ZnO sobre os valores de energia de ativação é marcante, o que comprova a importância da correta seleção do teor de dopante.

Em relação aos mecanismos dominantes no sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, os principais trabalhos a respeito deste sistema indicam a possibilidade de que mais de um mecanismo possa estar atuando no processo de sinterização deste sistema [14,37-38].

2.3 ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO

A sinterização no estado sólido é um fenômeno complexo e que envolve muitas variáveis, motivo pelos quais, estudos teóricos mais aprofundados se iniciaram apenas a partir da metade do século passado. As principais

abordagens que têm sido utilizadas na análise teórica da sinterização são apresentadas na Tabela 2.2.

TABELA – 2.2 PRINCIPAIS ABORDAGENS USADAS NA ANÁLISE TEÓRICA DA SINTERIZAÇÃO, adaptado de Rahaman [39]

Abordagem	Comentários	Referência
Modelos Analíticos	Geometria simplificada. Equações analíticas para dependência da taxa de sinterização com variáveis primárias, derivadas para um único mecanismo.	16-19, 40-42.
Leis de Escala	Não depende de uma geometria específica. Efeitos da mudança de escala na taxa, para um único mecanismo são obtidas.	43
Simulação Numérica	Equações para transporte de material são resolvidas numericamente. Geometria complexa e mecanismos concorrentes são analisados.	44-46
Modelos Topológicos	Análise de mudanças morfológicas. Previsões da cinética são limitadas. Mais apropriado para evolução microestrutural.	47
Modelos Estatísticos	Modelos estatísticos aplicados a análise da sinterização. Geometria simplificada. Análise semi-empírica.	48
Equações Fenomenológicas	Empíricas ou Fenomenológicas derivações de equações para descrever dados de sinterização. Sem bases físicas razoáveis.	49

Considerando que os modelos analíticos assumem condições idealizadas, ou seja, geometria simples das partículas e dos contatos, e muitas vezes a ocorrência de somente um único mecanismo de transporte de massa, têm recebido maior atenção e forneceram a base para o presente entendimento da sinterização [39].

2.4 MODELOS ANALÍTICOS

O desenvolvimento dos modelos analíticos teve início entre 1945-1950, representando a primeira tentativa real de modelamento quantitativo do

processo de sinterização [50]. Os modelos analíticos assumem uma geometria relativamente simples e idealizada para o sistema dos pós e para cada mecanismo, as equações de transporte de massa são resolvidas analiticamente para fornecer equações para a cinética de sinterização [51-52]. Um problema é que a microestrutura de um compactado de real pó muda continuamente ao longo da sinterização. Portanto, é difícil encontrar um único modelo geométrico que possa representar de forma adequada o processo inteiro e, ainda fornecer um grau de simplicidade que permita a resolução analítica das equações de transporte de massa. Para superar este problema, o processo de sinterização é conceitualmente dividido em estágios separados, e para cada estágio, uma geometria idealizada que tenha esboçada uma similaridade com a microestrutura do sistema de pós é assumida [50].

Sinterização conceitualmente ocorre em três estágios seqüenciais, estágio inicial, intermediário e final. Em algumas análises da sinterização, um estágio extra é considerado, o estágio zero, o qual descreve o contato instantâneo entre as partículas, quando estas são conduzidas a se aproximar devido à deformação elástica em resposta a redução de energia de superfície da interface. Um estágio representa um intervalo de tempo ou de densidade no qual a microestrutura considerada pode ser razoavelmente bem definida [50].

No estágio inicial da sinterização os contatos tornam-se pescoços. As grandes diferenças iniciais nos raios de curvatura são removidas neste estágio. Para um sistema de pós com densidade à verde entre 0,5-0,6 da densidade teórica, este estágio corresponde a uma retração linear de 3 a 5% ou um aumento da densidade relativa teórica para 65% quando mecanismos densificantes predominam.

No estágio intermediário ocorre difusão controlada e crescimento dos pescoços. Os pescoços entre as partículas crescem por difusão em resposta a força motriz de diminuição de energia superficial. À medida que os pescoços crescem a força motriz diminui. O compactado apresenta duas fases contínuas e distintas; a fase sólida de material formada pelo crescimento dos pescoços e a rede de poros interconectados. O pescoço torna-se um contorno de grão e começa a crescer. A maior parte das variações dimensionais durante a

sinterização ocorre neste estágio, que chega ao fim quando se atinge em torno de 90% da densidade teórica [50].

No estágio final, a interconexão entre os poros é fechada e os poros tornam-se esféricos. Existe pequena força motriz para a redistribuição de matéria dentro do poro, devido à equalização da superfície de curvatura. O crescimento de contorno de grão ocorre para minimizar a energia de contorno de grão, levando os poros a se isolar das rotas de difusão do contorno de grão. A remoção destes poros isolados é relativamente lenta, pois o transporte de matéria só ocorre por difusão na rede cristalina. Para se obter uma densificação completa é necessário que o crescimento de contorno de grão seja impedido. Precipitados e impurezas ajudam a impedir o crescimento do contorno de grão [50]. A Figura 2.5 mostra o comportamento das partículas do pó em relação aos diferentes estágios da sinterização.

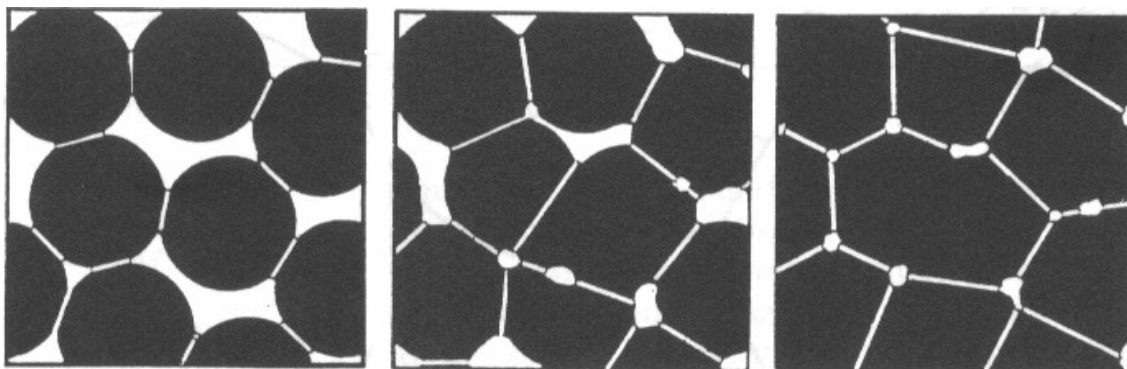


Figura 2.5 – a) Estágio inicial da sinterização; b) estágio intermediário; c) estágio final da sinterização [21].

2.5 MODELOS ANALÍTICOS PARA SINTERIZAÇÃO SOB TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE

Os primeiros modelos analíticos foram desenvolvidos para sinterização sob condições isotérmicas. Experimentos sob estas condições apresentam

muitos problemas, especialmente a incapacidade de estudar as reações que ocorrem bem no início da sinterização, pois as transformações ocorridas durante o período de aquecimento não podem ser adequadamente monitoradas, tornando o estudo do estágio inicial muito difícil [18]. Devido às limitações inerentes ao estudo da cinética de sinterização dos estágios pré-inicial e inicial por meios isotérmicos, é que se iniciaram os estudos de sinterização sob condições não-isotérmicas. Os primeiros estudos de modelos de sinterização sob condições não-isotérmicas data do início dos anos 50 [53].

Um importante avanço das técnicas não-isotérmicas foi o desenvolvimento de estudos sob taxa de aquecimento constante (TAC). Os principais modelos analíticos propostos para o estudo do estágio inicial abordados neste trabalho são os de Young-Cutler [18], Venkatu-Johnson [19], Wang-Raj [17] e Woolfrey-Bannister [16], os quais são empregados na determinação dos principais parâmetros cinéticos, ou seja, energia de ativação e o mecanismo dominante para o estágio inicial da sinterização.

2.5.1 Modelo de Young-Cutler

Um dos primeiros trabalhos abordando a utilização de TAC para estudo do estágio inicial foi realizado por Young e Cutler [18] utilizando como base o trabalho de Johnson [44] para condições isotérmicas de sinterização. Eles desenvolveram soluções analíticas na forma integral e diferencial para difusão por contorno de grão e difusão por volume. As equações na forma diferencial apresentam maior sensibilidade na análise dos dados [18]. As equações propostas por Young e Cutler para difusão por volume e por contorno de grão, equações (2.9) e (2.10) respectivamente, são as seguintes:

$$\frac{dy}{dT} \cong A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right) \quad (2.9)$$

$$\frac{dy}{dT} \cong A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{3RT}\right) \quad (2.10)$$

Em que dy/dT é a taxa de retração linear em função da temperatura, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, A_0 é uma constante que depende somente do material e do mecanismo de sinterização, n assume os valores de 1/2 para difusão por volume e 1/3 para difusão por contorno de grão.

Nas equações (2.9) e (2.10) o intervalo de análise é limitado a 3,5% de retração, pois Young-Cutler [18] partiram do trabalho de Johnson [44] para sinterização isotérmica, o qual apresenta esta limitação. O modelo de Young-Cutler, que pode ser verificado pelo gráfico de $\ln(dy/dT.T)$ versus $1/T$, tem como coeficiente angular $-n.Q/R.T$, conhecendo o mecanismo dominante é possível determinar a energia de ativação para a sinterização. Outra importante aplicação deste gráfico é a possibilidade de estudar o efeito das características dos pós, em especial a distribuição de tamanho de partículas, bem no início da retração, o que sob condições isotérmicas é praticamente impossível.

2.5.2 Modelo de Venkatu e Johnson

Venkatu e Johnson [19] desenvolveram um modelo para o estudo da cinética de densificação de compactados de pós de materiais amorfos e cristalinos sob condições de TAC. Eles adotaram uma aproximação matemática para a temperatura, de modo a facilitar a resolução de equações analíticas previamente deduzidas por Young-Cutler e Johnson [18,44]. Nesta aproximação a temperatura é representada pela equação 2.11, a qual é válida para a faixa de temperatura de 873 a 2073 K.

$$T \cong 4064 \exp(-1463/T) \quad (2.11)$$

Aplicando esta aproximação, as equações para a retração linear e para taxa de retração linear, equações 2.12 e 2.13, respectivamente, são:

$$Y^n = \left(\frac{K}{c}\right) \exp\left(-\frac{Q + Q'}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{dy}{dT}\right)^n = \left(\frac{K'}{c}\right) \exp\left(-\frac{Q + Q''}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Em que Y é a retração linear, c é a taxa de aquecimento constante, n assume os valores de 1 para fluxo viscoso, 2 para difusão por volume e 3 para o mecanismo de difusão por contorno de grão, Q' , Q'' , K e K' são constantes que dependem somente do material e do mecanismo de sinterização e cujos valores são apresentados na Tabela 2.3. Estas equações são válidas para os mecanismos de fluxo viscoso, difusão por volume e por contorno de grão, considerando geometria das partículas como esféricas e com apenas um mecanismo dominando o processo de transporte de matéria.

TABELA – 2.3 CONSTANTES PARA AS EQUAÇÕES 2.12 e 2.13, adaptado de [19]

Mecanismo	n	K	K'	Q' (kJ.mol ⁻¹)	Q'' (kJ.mol ⁻¹)
Fluxo viscoso	1	$\frac{4064\gamma R}{a\eta_0 Q}$	$\frac{K}{8128} \left(\frac{Q}{R}\right)$	24,28	0
Difusão por volume	2	$\frac{21500\gamma \Omega D_v R}{ka^3 Q}$	$\frac{K}{(4064)^4} \left(\frac{Q}{2R}\right)^2$	12,17	-36,50
Difusão contorno de grão	3	$\frac{8300\gamma \Omega D_b R b}{ka^4 Q}$	$\frac{K}{(4064)^6} \left(\frac{Q}{3R}\right)^3$	12,17	-67,70

Em que γ é a energia superficial, a é o raio da partícula, η_0 é o fator pré-exponencial do termo de viscosidade, Ω volume atômico, D_v coeficiente de

difusão em relação ao volume, k é a constante Boltzmann, D_b constante de difusão em relação ao contorno de grão e b é a largura do contorno de grão.

Com base nas equações 2.12 e 2.13, o gráfico de $\ln(Y)$ ou $\ln(dy/dT)$ versus $1/T$, tem como coeficiente angular $-(Q+Q')/n.R$, e o gráfico de $\ln(c)$ versus $1/T$ a uma retração linear constante, ou a uma taxa de retração linear constante, tem coeficiente angular de $-(Q+Q')/R$. Combinando os resultados dos dois gráficos pode-se obter o mecanismo dominante na sinterização do estágio inicial.

2.5.3 Modelo de Woolfrey-Bannister

O modelo para o estágio inicial da sinterização proposto por Woolfrey-Bannister [16], foi baseado no trabalho de Young-Cutler [18]. De acordo com suas observações. Suas técnicas de análise de dados obtidos por sinterização sob TAC permitem obter todos os parâmetros normalmente obtidos a partir dos dados de sinterização sob condições isotérmicas. Para a sinterização de UO_2 e ThO_2 , o mecanismo de sinterização, a energia de ativação e os coeficientes de difusão obtidos por meio de sinterização sob TAC mostraram boa concordância com os valores obtidos a partir de dados de sinterização isotérmica [16]. A equação proposta por Woolfrey-Bannister é a seguinte:

$$T^2 \frac{dy}{dt} = \left[\frac{cQ}{(n+1)R} \right] \cdot (Y) \quad (2.14)$$

Em que Y é a retração linear, dy/dt é a taxa de retração linear, c é a taxa de aquecimento, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, n é o mecanismo de sinterização, que no caso específico de partículas esféricas assume os valores de 0 para fluxo

viscoso, 1 para difusão por volume e de 2 para o mecanismo de difusão por contorno de grão, os quais foram originalmente propostos por Coble [40].

Assume-se neste modelo que o estágio inicial da sinterização é controlado por um único mecanismo, a difusão superficial tem efeito irrelevante e que não ocorrem variações significativas no tamanho médio de grãos.

Deste modo, sob condições de TAC, um gráfico de $T^2 dy/dt$ versus Y , fornece uma linha reta com um coeficiente angular de $c.Q/(n+1).R$, em que Q e n podem ser determinados a partir do valor de $Q/(n+1)$, dos seguintes modos:

- Determinando Q , por um método adequado ao sistema estudado, substituindo em $Q/(n+1)$ e calculando n ;
- Determinando n , por meio de dados de TAC, para diferentes taxas de aquecimento, fazendo um gráfico de $\ln(Y)$ versus $\ln(c)$, a temperatura constante, o qual fornece uma linha reta com coeficiente angular de $-1/(n+1)$, substituindo em $Q/(n+1)$ e obtendo Q .

2.5.4 Modelo de Wang-Raj

O modelo proposto por Wang-Raj [17] apesar de não apresentar de modo explícito as características dos modelos analíticos, baseia-se nos princípios estabelecidos por Young-Cutler [18], e adota a taxa de densificação em função da temperatura sob condições de TAC como parâmetro principal na análise. A equação

2.15 apresenta o modelo cinético proposto por Wang-Raj é:

$$Tc \left(\frac{d\rho}{dT} \right) = \frac{Af(\rho)}{G^n} \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (2.15)$$

Em que T é a temperatura em Kelvin, c é a taxa de aquecimento em (K/minuto) dp/dT é a taxa de densificação em relação à temperatura, ρ é a densidade relativa, $f(\rho)$ é uma função somente da densidade, R é a constante

dos gases , Q é a energia de ativação para sinterização, A é uma constante, G é o tamanho de grão médio, n é o coeficiente de crescimento de grão, o qual assume valores de 3 para difusão na rede cristalina e de 4 para difusão por contorno de grão [17].

O modelo de Wang-Raj na forma de logaritmo natural, equação 2.16 permite obter facilmente a energia de ativação para a sinterização de um sistema em estudo, desde que não ocorra mudança na densidade e no tamanho de grão.

$$\ln \left[T_c \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right] = \left(-\frac{Q}{RT} \right) + \ln(A) + \ln[f(\rho)] - n \ln(G) \quad (2.16)$$

Pode-se observar que num gráfico de $\ln [T_c(d\rho/dT)]$ versus $1/T$ a inclinação da curva é igual a $-Q/R$. Outra forma bastante útil de aplicar o modelo de Wang-Raj é utilizar a taxa de retração $d(Y)/dT$ em substituição a taxa de densificação dp/dT , pois os dados podem ser obtidos diretamente do dilatômetro e os cálculos são simplificados, desde que a retração seja a isotrópica [54]. Deste modo a equação 2.17 assume a seguinte forma.

$$\ln [T_c(d(Y)/dT)] = (-Q/R) + \ln(K_0) + \ln[f(Y)] - n \ln(G) \quad (2.17)$$

Em que $f(Y)$ é uma função somente da retração linear e K_0 é uma constante. Os valores obtidos pela equação 2.16 em relação à equação 2.17 apresentam-se muito próximos de acordo com o trabalho de Dehaudt [54].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais, equipamentos e procedimentos adotados na realização da parte experimental do trabalho, assim como os ensaios utilizados e a descrição dos modelos analíticos utilizados no estudo da cinética de sinterização do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$.

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Especificação da Matéria-Prima Utilizada

Na preparação das amostras de $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$, utilizou-se dióxido de estanho marca Cesbra, com pureza de 99,4% e óxido de zinco marca Nuclear, P.A, com pureza superior a 99%.

A distribuição de tamanho de partículas foi determinada por um analisador de tamanho de partícula a laser, modelo Cilas 920L no LIMAC / UEPG. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 3.1 e agrupados na Tabela 3.1.

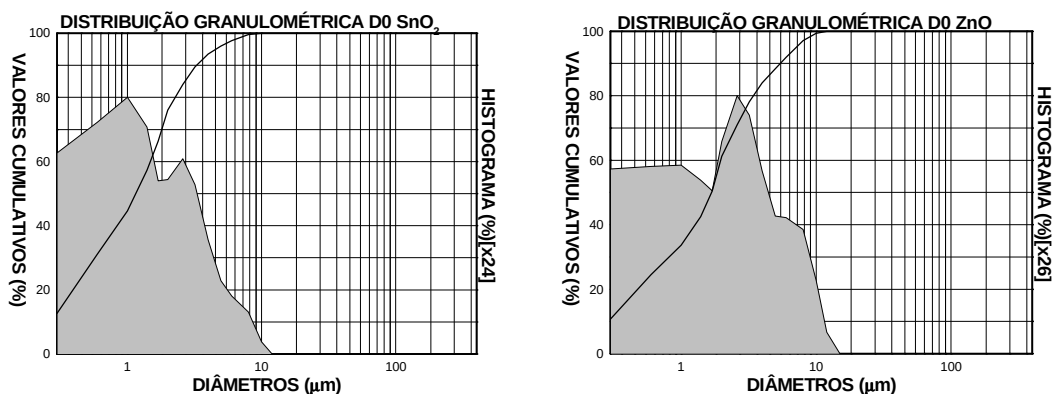


Figura 3.1 – Curvas de distribuição de partícula para os óxidos utilizados neste estudo.

TABELA 3.1 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DOS ÓXIDOS UTILIZADOS.

Distribuição do tamanho de partícula (μm)	SnO ₂	ZnO
D _{médio}	1,43	2,16
D ₁₀	0,28	0,29
D ₅₀	0,81	1,38
D ₉₀	3,29	5,43

3.1.2 Preparação das Amostras

Como discutido anteriormente, a seleção adequada do teor de ZnO para a dopagem do SnO₂ tem uma influência muito grande sobre a cinética de sinterização, a escolha destes teores se deve ao fato de que o limite de solubilidade para o ZnO no SnO₂ situa-se em torno de 1% de ZnO. Então os teores utilizados para o estudo foram de 0,60 e 1,2% em mol. Para cada composição foi preparada a quantidade de 20 gramas, o suficiente para a preparação dos corpos de prova utilizados para o estudo do sistema SnO₂.ZnO. A pesagem foi realizada em balança analítica, marca Ohaus, modelo Explorer.

A mistura dos pós foi realizada em um moinho de bolas, o utilizou-se um frasco de polietileno de alta densidade, de forma cilíndrica com capacidade para 250 cm³. Este procedimento foi realizado a úmido, o líquido empregado foi álcool isopropílico P.A. Nestas condições para garantir uma melhor homogeneização, utilizou-se bolas de zircônia de elevado grau de pureza para evitar aglomerados. O tempo de mistura das composições foi de 6 horas.

As misturas resultantes foram secas por 12 horas em estufa Odontobras modelo 1.1, a 100°C. Os pós obtidos foram desaglomerados em peneira malha 200 ABNT.

Foram preparados corpos de prova de forma cilíndrica para dilatometria, nas dimensões de 5,9 mm de diâmetro e com comprimento médio de 6,7 mm.

A preparação dos corpos de prova consistiu na prensagem uniaxial em molde de simples ação, em uma prensa hidráulica Shultz com capacidade para 15 toneladas. A pressão de compactação empregada foi de 150 MPa. Como lubrificante, foi utilizada uma solução de 10 g de ácido esteárico em 100 ml de acetona. A cada corpo de prova a matriz era limpa com acetona, e a matriz e o punção de compactação eram lubrificados com a solução. Após a prensagem uniaxial, as amostras foram compactadas isostaticamente a 210 MPa, numa prensa hidráulica Shultz de 30 toneladas de capacidade. Após a compactação, as amostras obtidas foram pesadas e as dimensões medidas com micrômetro externo de 0-25 mm marca Starret. A densidade a verde das amostras foi obtida pelo método geométrico, descrito pela equação 3.1.

$$\rho_0 = \frac{4m}{h.d^2\pi} \quad (3.1)$$

Onde m é a massa da amostra, h é a altura do compactado a verde e d é o diâmetro.

3.1.3 Sinterização dos Corpos de Prova

Para a realização da sinterização com taxa de aquecimento constante, foi utilizado um dilatômetro horizontal computadorizado Netzch, modelo 402E, com proteção de alumina. A sinterização foi realizada com as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0, e 10,0 °C.min⁻¹. As medidas de retração linear e a taxa de retração em relação ao tempo foram realizadas pelo dilatômetro. Os dados de cada amostra foram salvos em arquivos separados para serem posteriormente tratados.

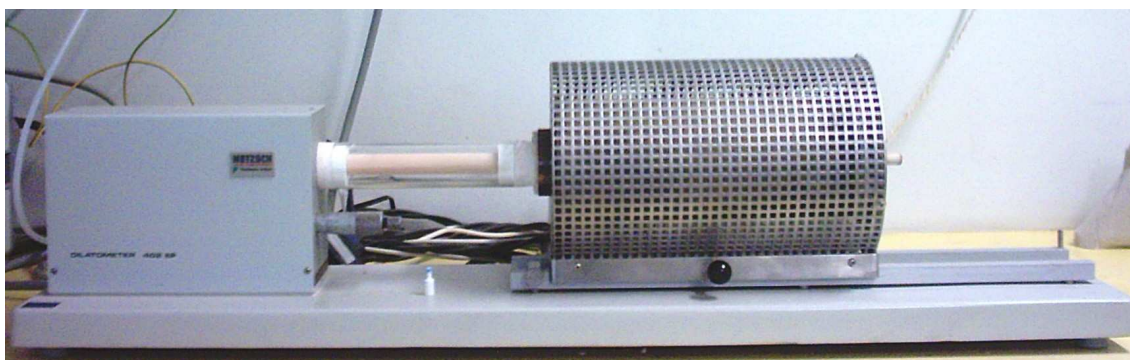


Figura 3.2 – Dilatômetro Netzsch 402 EP utilizado no trabalho.

A dilatometria é uma técnica complementar que permite acompanhar a eliminação de porosidade, detectar decomposições, reações de transformação de fases e outras reações, mas ainda também, é utilizada na análise quantitativa da cinética de sinterização, tendo como função principal medir a retração e dilatação das amostras. A dilatometria com taxa de aquecimento constante reproduz de forma mais adequada às condições de sinterização na prática industrial, possibilita a revisão rápida do comportamento na sinterização num intervalo largo de temperatura e de valores de densidade e evita erros experimentais associados à dilatometria isotérmica, como exemplo, transientes de temperatura e erro no valor inicial do tempo.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

3.2.1 Análise da Densidade por Picnometria de Hélio

O método de picnometria de hélio foi utilizado para determinar a densidade real após sinterização, todas as amostras sinterizadas tiveram sua densidade medida, para cada amostra foram realizadas cinco medições. O equipamento utilizado foi um Ultrapycnometer da Quantachrome Corporation.

3.2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X foi empregada na verificação das fases presentes e, para avaliar a formação de solução sólida, através de cálculo de parâmetros de rede. As amostras sinterizadas sob taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ foram as utilizadas na análise. O tratamento dos dados obtidos foi realizado com base no método Rietveld, por meio do software GSAS [55]. Os difratogramas das composições foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação de comprimento de onda $1,5406\text{ \AA}$. A varredura foi realizada entre 20 e 80° , que compreende os principais picos do SnO_2 , a coleta de dados foi o do tipo “step scan” com passo de $0,02^{\circ}$ com intervalo de amostragem de dois segundos, para garantir maior precisão nos cálculos.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Para a realização da análise microestrutural utilizaram-se os corpos de prova após a sinterização, os quais foram cortados na seção transversal da amostra, e preparados conforme os parâmetros descritos na Tabela 3.2. A caracterização microestrutural foi realizada utilizando-se um equipamento de MEV Zeiss, modelo DSM 940-A e um EDS MicroEDX Inca do LIEC/UFSCar. A análise foi realizada nos corpos de prova: SnO_2 .0,6% de ZnO sinterizados nas taxas de aquecimento de $2,5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e SnO_2 .1,2% ZnO sinterizados nas taxas de aquecimento de $2,5$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. O tamanho médio de grão (G) após sinterização foi determinado com base no método de Mendelson [56], usando micrografias de MEV e umas das seguintes equações:

$$G=1,56.L \quad (3.2)$$

$$G=1,56.C_{mi}/M.N \quad (3.3)$$

Em que L, é a média do número de interceptos nos contornos de grão ao longo de uma série de linhas aleatórias, traçadas nas micrografias, C_{mi} é o comprimento da imagem selecionado na micrografia em μm , M a ampliação que foi obtida a micrografia (1000 vezes) e N é o número de interceptos.

TABELA 3.2 – PARÂMETROS DA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL.

Variável de Processo	Valor Utilizado
Embutimento das amostras (resina utilizada)	Acrílica de cura a frio
Seqüência de lixas (mesh)	600, 1000 e 1200
Polimento Inicial, Alumina 0,3 μm , 300 RPM (minutos)	Sem riscos
Polimento Final, Alumina 0,1 μm , 300 RPM (minutos)	Sem riscos
Limpeza por Ultra-som em álcool isopropílico (minutos)	40
Secagem em Estufa a 100 °C (minutos)	60
Temperatura do Ataque Térmico (°C)	1300
Tempo do Ataque Térmico (minutos)	30
Metalização com Ouro, Processo PVD (minutos)	3

3.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Os procedimentos adotados na utilização dos modelos analíticos para a determinação da energia de ativação são detalhadamente descritos a seguir.

3.3.1 Aplicação do Modelo de Wang-Raj

Para a aplicação deste modelo na forma proposta pelos autores é necessário determinar uma função que relacione a retração linear obtida por meio de dilatometria com a densidade, em seguida derivar esta equação em função da temperatura. A equação normalmente utilizada para relacionar a retração linear com a densidade é a equação 3.4.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{(1 + Y_{(t)})^3} \quad (3.4)$$

Em que $\rho(t)$ é da densidade no tempo t , ρ_0 é a densidade a verde obtida pela equação 3.1 e $Y_{(t)}$ é a retração linear no tempo t .

A derivada da equação 3.4 proposta por Santos [57] é apresentada na equação 3.5.

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{-3\rho_0}{(1 + Y_{(t)})^4} * \frac{dY}{dT} \quad (3.5)$$

Em que $\frac{d\rho}{dT}$ é a taxa de densificação em relação a temperatura, ρ_0 é a densidade a verde obtida pela equação 3.1, $Y_{(t)}$ é a retração linear no tempo t e $\frac{dY}{dT}$ é a taxa de retração em relação a temperatura.

As equações 3.4 e 3.5 são adequadas para materiais que apresentam uma retração isotrópica quando sinterizados.

No caso do sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$ não existem informações adequadas que confirmem este comportamento isotrópico de retração. Por este motivo, neste trabalho, propõe-se a utilização da equação 3.6, desenvolvida a partir do trabalho de Lance [58] e de Boccaccini [59]. Esta equação descreve a densidade em função da retração linear considerando o efeito da anisotropia.

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{(1 + Y_{(t)}) * (1 + KY_{(t)})^2} \quad (3.6)$$

Em que $\rho(t)$ é da densidade no tempo t, ρ_0 é a densidade a verde obtida pela equação 3.1, $Y_{(t)}$ é a retração linear no tempo t e K é o coeficiente de anisotropia. A equação 3.7 proposta por Lance [58] descreve uma forma de calcular o coeficiente de anisotropia.

$$K = \frac{\Delta D / D_0}{\Delta L / L_0} \quad (3.7)$$

Em que ΔD é a variação do diâmetro da amostra sinterizada, D_0 é o diâmetro inicial da amostra, ΔL é a variação do comprimento da amostra sinterizada e L_0 é o comprimento inicial da amostra.

A equação 3.8 é a derivada da equação 3.6 em relação à temperatura. Esta equação possibilita considerar o efeito da anisotropia na aplicação do modelo de Wang-Raj.

$$\frac{d\rho}{dT} = \rho_0 * \left[\frac{-1}{(1 - Y_{(t)})^2 * (1 - KY_{(t)})^2} - \frac{2}{(1 - Y_{(t)}) * (1 - KY_{(t)})^3} \right] * \frac{dY}{dT} \quad (3.8)$$

Em que $\frac{d\rho}{dT}$ é a taxa de densificação em relação a temperatura, ρ_0 é a densidade à verde obtida pela equação 3.1, $Y_{(t)}$ é a retração linear no tempo t e

$\frac{dY}{dT}$ é a taxa de retração em relação a temperatura.

Para determinar a energia de ativação a equação utilizada é a 3.9, descrita a seguir:

$$\ln \left[Tc \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \right] = \left(-\frac{Q}{RT} \right) + \ln(A) + \ln[f(\rho)] - n \ln(G) \quad (3.9)$$

Em que T é a temperatura em Kelvin, c é a taxa de aquecimento em $(K.min^{-1})$ dp/dT é a taxa de densificação em relação à temperatura, $f(p)$ é uma função somente da densidade, R é a constante dos gases, Q é a energia de ativação para sinterização, A é uma constante, G é o tamanho de grão médio e n é o coeficiente de crescimento de grão.

Os dados dos ensaios dilatométricos dos sistemas de SnO_2 com 0,6 e 1,2% em mol de ZnO foram aplicados na construção de gráficos de $\ln [T.c.(dp/dT)]$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular desta reta é igual a $-Q/R$. Foram utilizadas as equações 3.6 e 3.8 para determinar dp/dT para as diferentes taxas, pois a equação 3.9 é válida desde que não ocorra mudança na densidade e no tamanho de grão. O nível de densificação foi determinado com base na equação 3.6, e os valores utilizados foram os de 60% a 65% de densidade relativa para o sistema com 0,6% de ZnO e de 66% até 71% para o sistema com 1,2% de ZnO .

3.3.2 Aplicação do Modelo de Venkatu Johnson

Na aplicação do modelo de Venkatu e Johnson [19] para determinar a energia de ativação para a sinterização foi utilizada a equação 3.10 que descreve o comportamento da retração linear.

$$Y^n = \left(\frac{K}{c} \right) \exp \left(- \frac{Q + Q'}{RT} \right) \quad (3.10)$$

Em que Y é a retração linear, dY/dT é a taxa de retração linear em relação a temperatura, c é a taxa de aquecimento constante, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, Q' e K são constantes que dependem somente do material e do mecanismo de sinterização.

Para determinar a energia de ativação com base na equação 3.10, os dados da sinterização dos sistemas com 0,6 e 1,2% em mol de ZnO foram utilizados na elaboração de um gráfico de $\ln(c)$ versus $1/T$, considerando uma retração linear constante, adotou-se os valores de 1,5% até 4,5% de retração linear para o sistema com 0,6% de ZnO e de 3,5% até 6,5% para o sistema com 1,2% de ZnO. O coeficiente angular desta reta é $-(Q+Q')/R$, onde Q' assume o valor de $12,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para os mecanismos de difusão por volume e por contorno de grão e de $24,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o mecanismo de fluxo viscoso.

As condições para que a equação 3.10 seja válida considera a geometria das partículas como esféricas e com apenas um mecanismo dominando o processo de transporte de matéria na sinterização.

3.3.3 Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister

Na determinação da energia de ativação para sinterização pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister [16] utilizou-se a equação 3.11 no tratamento dos dados.

$$T^2 \frac{dy}{dt} = \left[\frac{cQ}{(n+1)R} \right] (Y) \quad (3.11)$$

Em que Y é a retração linear, dy/dt é a taxa de retração linear, c é a taxa de aquecimento, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e n é o mecanismo de sinterização.

Para determinar a energia de ativação com base na equação 3.11 os dados da sinterização dos sistemas com 0,6 e 1,2% em mol de ZnO foram utilizados na elaboração de um gráfico de $T^2 \frac{dy}{dt}$ versus Y . Adotou-se os seguintes intervalos de retração linear, de 1,5% até 4,5% para o sistema com

0,6% de ZnO e de 3,5% até 6,5% para o sistema com 1,2% de ZnO. O coeficiente angular deste gráfico é $c.Q/(n+1).R$.

Para determinar a energia de ativação com base neste gráfico o valor de n foi obtido por meio de dados de TAC, para diferentes taxas de aquecimento, fazendo um gráfico de $\ln(Y)$ versus $\ln(c)$, a temperatura constante, o qual fornece uma linha reta com coeficiente angular de $-1/(n+1)$, substituindo em $Q/(n+1)$ e obtendo-se Q . Os intervalos de temperatura utilizados na construção do gráfico $\ln(Y)$ versus $\ln(c)$ para os sistemas com 0,6% e com 1,2% de ZnO foram de 1090 a 1120 °C e 1060 a 1090 °C respectivamente.

3.3.4 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação

Outra forma de determinar a energia de ativação é empregar uma equação ao sistema em estudo, como por exemplo, o método de Dorn [54,60] para materiais a base de UO_2 e ThO_2 . No caso do sistema $SnO_2.ZnO$ propõe-se utilizar a equação 3.12, descrita por Exner [61], na qual se emprega a razão entre duas taxas de aquecimento e temperaturas diferentes para se obter o mesmo nível de densificação.

$$\ln \frac{C_2 T_1^2}{C_1 T_2^2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.12),$$

Em que C_1 é a taxa de aquecimento 1 e T_1 a temperatura absoluta desta taxa e C_2 é a taxa de aquecimento 2 e T_2 a temperatura absoluta desta taxa necessária para obter o mesmo nível de densificação da taxa 1. O nível de densificação foi determinado com base na equação 3.6, e os valores utilizados foram os de 60% a 65% de densidade relativa para o sistema com 0,6% de ZnO e de 66% até 71% para o sistema com 1,2% de ZnO.

3.4 APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DOMINANTE NA SINTERIZAÇÃO

Os procedimentos adotados na utilização dos modelos analíticos para a determinação dos mecanismos dominantes na sinterização são descritos a seguir.

3.4.1 Aplicação Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização

Para determinar o mecanismo dominante na sinterização utilizou-se o modelo de Young e Cutler [18]. Eles desenvolveram soluções analíticas na forma integral e diferencial para difusão por contorno de grão e difusão por volume. As equações na forma diferencial apresentam maior sensibilidade na análise dos dados [18]. A equação 3.13 na forma diferencial foi à utilizada neste estudo.

$$\frac{dy}{dT} \cong A_0 \cdot \exp\left(-\frac{nQ}{RT}\right) \quad (3.13),$$

Em que $\frac{dy}{dT}$ é a taxa de retração linear em função da temperatura, Q é a energia de ativação para a sinterização, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, A_0 é uma constante que depende somente do material e do mecanismo de sinterização.

Para determinar o mecanismo dominante da sinterização com base no modelo de Young-Cutler para os sistemas com 0,6% e 1,2% de ZnO utilizou-se o gráfico de $\ln(dY/dT.T)$ versus $1/T$, cujo coeficiente angular é $-n.Q/R$.

As energias de ativação para sinterização utilizadas na determinação do mecanismo dominante da sinterização foram obtidas com o modelo de Wang-Raj e da equação 3.12. O nível de densificação foi determinado com base na equação 3.6, e os valores utilizados foram os de 60% a 65% de densidade relativa para o sistema com 0,6% de ZnO e de 66% até 71% para o sistema com 1,2% de ZnO.

3.4.2 Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização

Na aplicação do modelo de Venkatu e Johnson [19] para determinar o mecanismo dominante da sinterização utilizou-se as energias de ativação obtidas a partir das equações 3.10 e 3.12 e também os valores de energia de ativação obtidos a partir do modelo de Wang-Raj para o sistemas de SnO₂ com 0,6 e 1,2 % em mol de ZnO.

Para determinar o mecanismo dominante da sinterização foram utilizados os valores da energia de ativação obtidos com base na equação 3.10 e os dados do gráfico de $\ln(Y)$ versus $1/T$, para os valores de 1,5% até 4,5% de retração linear, para o sistema com 0,6% de ZnO e de 3,5% até 6,5% para o sistema com 1,2% de ZnO. O coeficiente angular desta reta é $-(Q+Q')/n.R$, onde Q' assume o valor de $12,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para os mecanismos de difusão por volume, $n=2$, e por contorno de grão com $n=3$.

3.4.3 Aplicação Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante na Sinterização

Na determinação do mecanismo dominante pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister [16] utilizou-se a energia de ativação obtida pela equação 3.12 em conjunto com os dados da equação 3.11 e também os valores de energia de ativação obtidos a partir do modelo de Wang-Raj para o sistemas de SnO_2 com 0,6 e 1,2 % em mol de ZnO .

Como descrito anteriormente na determinação da energia de ativação por este modelo. O mecanismo de sinterização (n), que no caso específico de partículas esféricas assume os valores de $n=0$ para fluxo viscoso, $n=1$ para difusão por volume e de $n=2$ para o mecanismo de difusão por contorno de grão, os quais foram originalmente propostos por Coble [40].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Inicialmente são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das amostras sinterizadas, os quais são fundamentais para auxiliar na análise dos resultados fornecidos pelos modelos analíticos deste estudo.

4.1.1 Densidade Antes da Sinterização

A densidade antes da sinterização foi obtida pelo método geométrico com base na equação 3.1. As amostra do sistema com 0,6% de ZnO apresentaram valores de densidade relativa, a verde, variando de 58% a 59% e as amostras com 1,2% de ZnO, densidade variando entre 58% a 59% de densidade relativa. Estes valores de densidade encontram-se dentre os normalmente utilizados na confecção de corpos de prova de SnO_2 [62-64]. Deve-se observar que a principal consideração a respeito da densidade a verde refere-se à necessidade de obter corpos de prova com densidades muito próximas para que o efeito da variação da densidade a verde sobre os resultados obtidos com a aplicação dos modelos analíticos seja minimizado.

4.1.2 Densidade por Picnometria de Hélio

A densidade após sinterização foi determinada com base na técnica de Picnometria de Hélio, a qual se apresenta como a mais adequada neste tipo de

estudo em virtude da importância da determinação da densidade para a aplicação dos modelos analíticos. As amostra do sistema com 0,6% de ZnO apresentaram valores de densidade relativa, após a sinterização, variando de 91% a 92% e as amostras com 1,2% de ZnO, densidade variando entre 92% a 94% de densidade relativa.

4.1.3 Análise das Equações Utilizadas para Determinar a Densidade a Partir da Retração Linear

A obtenção de uma equação que relacione de modo preciso os valores obtidos nos ensaios dilatométricos com a densidade apresentada pelas amostras é fator preponderante em relação à aplicação de modelos analíticos sob taxa de aquecimento constante (TAC). Nesta forma de sinterização os dados das diferentes taxas devem ser tratados em conjunto e o parâmetro mais adequado para garantir o correto processamento dos dados de (TAC) é a densidade relativa obtida a partir dos dados de retração linear. A Tabela 4.1 apresenta uma comparação entre os dados obtidos pelas equações 3.4 e 3.6.

TABELA 4.1 – COMPARAÇÃO DAS DENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS PELAS EQUAÇÕES 3.4 E 3.6 PARA AMOSTRA SINTERIZADA SOB A TAXA DE 10,0 °C.min⁻¹ DO SISTEMA SnO₂-0,6% ZnO.

Y (%)	Densidade Equação 3.4 (%)*	Densidade Equação 3.6 (%)*	Diferença (%)
0,5	59,09	59,14	0,085
1,0	59,99	60,07	0,133
1,5	60,91	61,03	0,197
3,0	63,79	64,06	0,423
4,5	66,81	67,24	0,644
6,0	70,08	70,70	0,885
13,4	89,56	91,47	2,133

* Relativa à massa específica do SnO₂, considerada como 6,994 g/cm³ [34].

Com base nos resultados da Tabela 4.1 é possível observar que a diferença entre as equações é pequena inicialmente, mas acentua-se no final, isto ocorre porque o coeficiente de anisotropia é calculado com base nas dimensões finais das amostras. Para este sistema o valor da densidade obtida por picnometria de hélio foi de $91,80 \% \pm 0,5\%$, a equação 3.6 foi a que mais se aproximou deste valor, por este motivo para o sistema com 0,6% em mol de ZnO, a equação 3.6 foi a utilizada na realização dos cálculos necessários a aplicação dos modelos.

A Tabela 4.2 apresenta uma comparação entre os dados obtidos pelas equações 3.4 e 3.6 para o sistema com 1,2% de ZnO.

TABELA 4.2 – COMPARAÇÃO DENSIDADES RELATIVAS OBTIDAS PELAS EQUAÇÕES 3.4 E 3.6 PARA AMOSTRA SINTERIZADA SOB A TAXA DE $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ DO SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-}1,2\% \text{ ZnO}$.

Y (%)	Densidade Equação 3.4 (%)*	Densidade Equação 3.6 (%)*	Diferença (%)
0,5	60,29	60,24	-0,083
1,5	61,92	61,76	-0,258
3,5	65,36	64,95	-0,627
5,0	68,10	67,48	-0,910
6,5	71,02	70,17	-1,197
9,0	76,22	74,94	-1,679
14,3	94,54	91,48	-3,237

* Relativa à massa específica do SnO_2 , considerada como $6,994 \text{ g/cm}^3$ [34].

Os dados da Tabela 4.2 apresentam comportamento similar aos da Tabela 4.1, ou seja, a diferença entre as equações é pequena inicialmente, mas acentua-se no final. Porém os valores obtidos pela equação (3.6) encontram-se menores que os exibidos pela equação (3.4), comportamento este diferente do apresentado pelo sistema com 0,6% de ZnO. Apesar desta diferença de comportamento, a equação (3.6) foi a que mais se aproximou do valor da densidade obtida por picnometria de hélio para este sistema a qual foi de $92,80\% \pm 0,7\%$, deste modo para o sistema com 1,2% em mol de ZnO, a equação 3.6 foi a utilizada na realização dos cálculos necessários a aplicação dos modelos analíticos.

4.1.4 Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos das amostras do sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$ com 0,6% e 1,2 % em mol de ZnO sinterizadas sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ são apresentados na Figura 4.1. A partir da análise dos difratogramas pelo software GSAS [55] determinou-se apenas a presença de picos pertencentes ao SnO_2 , outras fases além da cassiterita não foram observadas, indicando que os sistemas SnO_2 com 0,6 % e 1,2% em mol de ZnO apresentam-se como monofásicos dentro dos limites de detecção da difração de raios X.

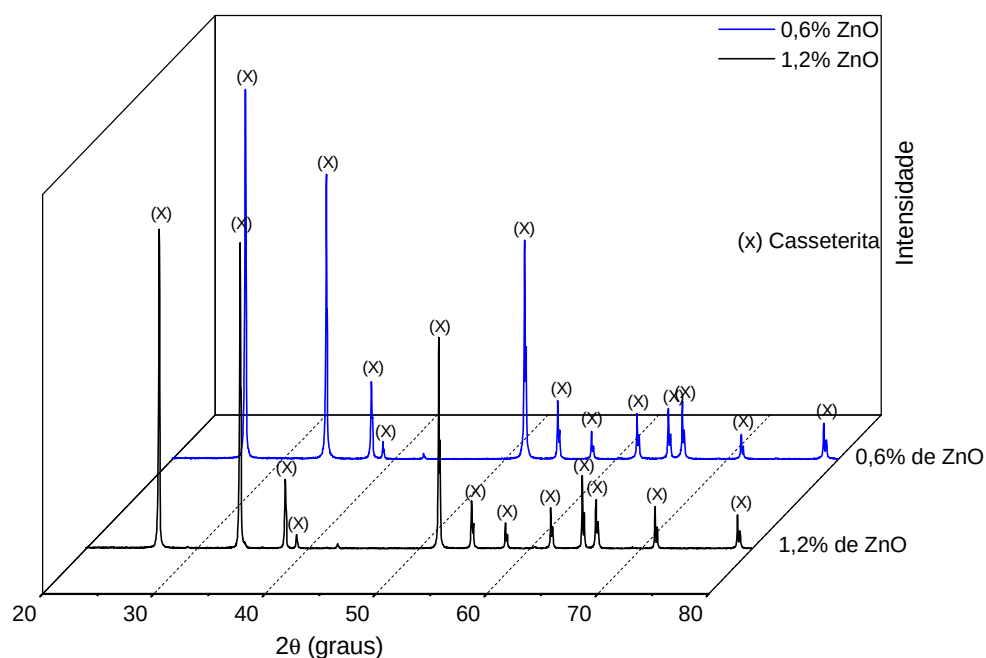


Figura 4.1 - Difratograma de raios X para os sistemas SnO_2 com 0,6 e 1,2 % de ZnO. Amostras sinterizadas em dilatômetro até a temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ sem patamar, sob taxa de aquecimento constante de $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

A análise dos dados obtidos por difração de raios X foi utilizada também para detectar alterações na rede cristalina do SnO_2 . Este procedimento utiliza alterações no volume da célula unitária para confirmar a formação de solução

sólida, tendo sido empregado em outros estudos de sistemas a base de SnO_2 [62, 63, 65]. Os parâmetros de rede e o volume da cela unitária foram determinados pelo software GSAS, com base nos difratogramas das composições estudadas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA DOS SISTEMAS COM 0,6% E 1,2% DE ZnO E SnO_2 PURO SINTERIZADOS SOB TAXA DE AQUECIMENTO CONSTANTE DE $10^\circ\text{C}.\text{MIN}^{-1}$.

Sistema	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Rwp (%)	Rp (%)	R(f ²) (%)
SnO_2	4,73730(4)	3,18660(4)	71,514(1)	24,60	15,55	13,52
0,6% de ZnO	4,73734(3)	3,18672(3)	71,518(1)	15,96	12,00	4,74
1,2% de ZnO	4,73730(3)	3,18656(3)	71,513(2)	21,97	15,58	10,67

Onde: a e c são os parâmetros de rede, V é o volume da cela, Rwp, Rp e R(f²) são índices de refinamento do método de Rietveld.

Com base nos dados da Tabela 4.3 é possível observar que os sistemas estudados apresentaram comportamentos distintos em relação à alteração dos parâmetros cristalinos do SnO_2 . Para a composição com 0,6% de ZnO houve um ligeiro aumento no volume da cela do SnO_2 , mesmo observado por Fayat [62] e por Perazolli [65], isto ocorre, provavelmente, em função da formação de solução sólida. Assim o Zn^{+2} entra na rede do SnO_2 e cria uma quantidade de vacâncias de oxigênio, facilitando a formação de solução sólida e produzindo um aumento da taxa de sinterização e da densificação. Segundo Fayat [62], a elevada densificação obtida para o sistema $\text{SnO}_2.\text{ZnO}$, é consequência da substituição de íons Sn^{+4} por íons Zn^{+2} na rede cristalina do SnO_2 , devido ao raio iônico do $\text{Zn}^{+2}(0,74 \text{ Å})$ ser muito próximo ao raio iônico do $\text{Sn}^{+4}(0,71 \text{ Å})$ e deste modo o ZnO , provavelmente forma solução sólida com o SnO_2 conforme a equação (2.8), apresentada anteriormente.

Para a composição com 1,2% de ZnO praticamente não houve alteração no volume da cela do SnO_2 , mesmo com o aumento da concentração de ZnO . Estes resultados podem indicar uma diminuição da substituição do íon Zn^{+2} na rede do SnO_2 o que pode ser o indício da existência de uma outra fase, a qual não pode ser adequadamente detectada pela técnica de raios X. Perazolli [35]

observou que o limite de solubilidade do ZnO no SnO_2 é de 1%, e deste modo é possível que o teor de 1,2% seja suficiente para iniciar a formação de uma segunda fase.

4.1.5 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural é de fundamental importância para o estudo, pois em virtude dos baixos teores de dopante utilizados a formação de outras fases do estado sólido pode não ser detectada, e como discutido anteriormente, tem efeito direto sobre a cinética da sinterização. Utilizando-se desta técnica foi possível observar outros aspectos tais como a, morfologia e distribuição dos poros, verificação do tamanho médio de grão e diferenças existentes na microestrutura em função das diferentes taxas de aquecimento utilizadas. A Figura 4.2 apresenta a microestrutura para o sistema SnO_2 .0,6% ZnO para a taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

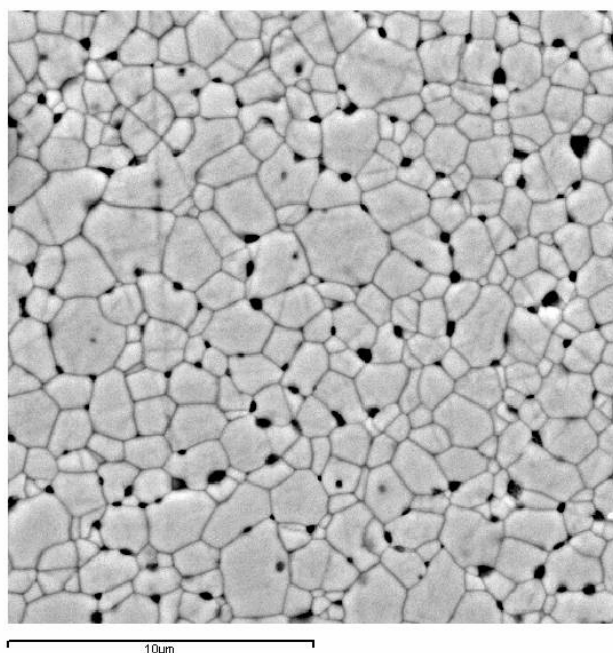


Figura 4.2 – Sistema SnO_2 .0,6% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 3500 X de magnitude.

Na Figura 4.2 não é possível verificar a presença de precipitados ou outro indício de outra fase, pode-se observar que não existe porosidade interconectada, mas apenas poros arredondados em grande número, microestrutura coerente com a densidade relativa apresentada por este sistema, em torno de 93%. Uma pequena variação no tamanho e na forma dos grãos pode ser observada, o tamanho médio de grão para a taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ foi de $3,5\text{ }\mu\text{m}$, com desvio padrão de $\pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$ obtido pelo método dos interceptos [56]. A Figura 4.3 apresenta a microestrutura para o $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ ZnO}$ para a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

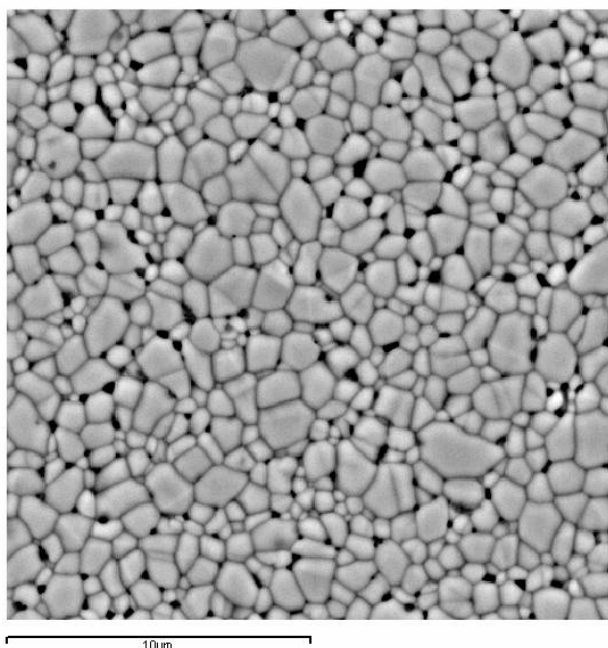


Figura 4.3 – Sistema $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ ZnO}$ sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 3500 X de magnitude.

Na Figura 4.3 observa-se a inexistência de precipitados no interior dos grãos ou nos contornos, o aspecto arredondado dos poros e a quantidade, são muito similares à Figura 4.2, porém em relação ao tamanho médio dos grãos existe uma diferença visível, o tamanho médio de grão para a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ é de $2,4\text{ }\mu\text{m}$ com desvio padrão de $\pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$.

A Figura 4.4 apresenta a microestrutura do SnO_2 . 1,2% ZnO para a taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

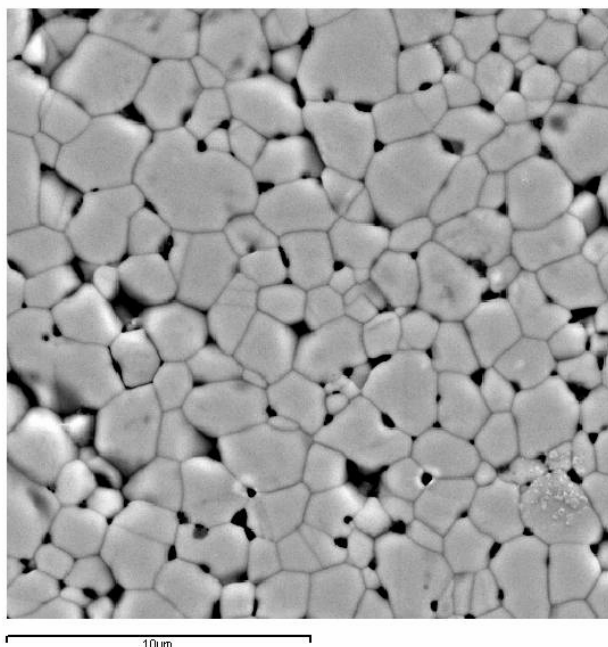


Figura 4.4 – Sistema SnO_2 . 1,2% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, 3500 X de magnitude.

Na Figura 4.4 não é possível verificar a presença de precipitados ou indicações de outras fases. Pode-se verificar a presença de poros maiores do que os observados nas amostras com 0,6% de ZnO, assim como, uma pequena variação no tamanho e na forma dos grãos. O tamanho médio de grão para a taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ foi de $4,2\text{ }\mu\text{m}$ com desvio padrão de $\pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$.

A Figura 4.5 apresenta a microestrutura para o SnO_2 . 1,2% ZnO para a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

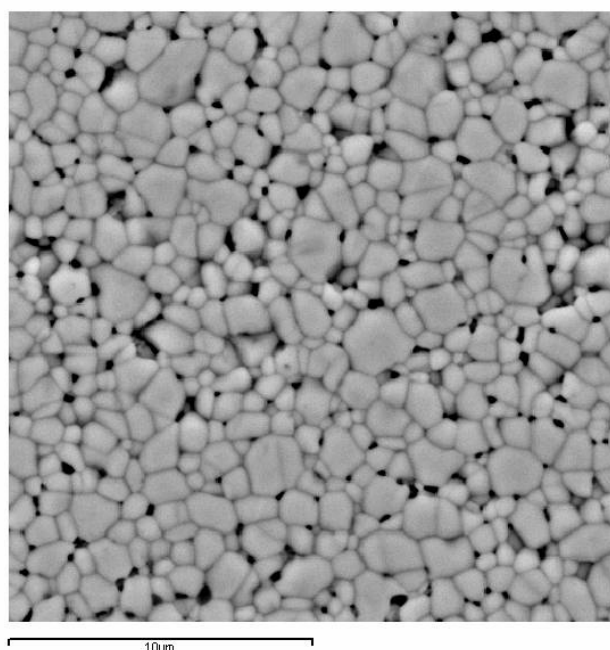


Figura 4.5 – Sistema SnO₂. 1,2% ZnO sinterizado em dilatômetro com taxa de aquecimento constante de 10,0 °C.min⁻¹, 3500 X de magnitude.

Na Figura 4.5 como nas demais fotomicrografias apresentadas não se observa a presença de precipitados nos grãos ou contornos de grão. Esses resultados foram confirmados pela análise do EDS onde só se observa os picos espectrais característicos dos elementos: Sn e O. Resultados semelhantes foram relatados por Fayat [62] para 0,96% em mol de ZnO e por Foschini [14] para composições com 0,5% e 1,0% em mol de ZnO.

O tamanho médio dos grãos obtido para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ foi de 2,9 μm com desvio padrão de $\pm 0,2$ μm, mesmo comportamento apresentado pelo sistema com 0,6% de ZnO onde a maior taxa apresentou o menor tamanho de grão.

Outro aspecto de grande importância para aplicação dos modelos analíticos para o estágio inicial sob TAC e, que pode ser observado microestrutural é a variação do tamanho médio de grão em função da variação da taxa de aquecimento. Com auxílio da Tabela 4.4, a qual apresenta os tamanhos médios de grão obtidos, é possível observar de modo mais claro o efeito da taxa de aquecimento sobre o tamanho médio de grão final.

TABELA 4.4 – TAMANHOS DE GRÃO E RESPECTIVOS DESVIOS PARA OS SISTEMAS COM 0,6% E 1,2% DE ZnO.

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Sistema (%)	Tamanho de Grão (μm)	Desvio Padrão (μm)
2,5	0,6 de ZnO	3,5	$\pm 0,2$
10,0		2,4	$\pm 0,2$
2,5	1,2 de ZnO	4,2	$\pm 0,5$
10,0		2,9	$\pm 0,2$

Nas duas composições estudadas observa-se que a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ fornece um menor tamanho de grão e um menor desvio padrão em relação à taxa de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, comportamento similar ao observado por Chu [66], o qual estudou o efeito da taxa de aquecimento sobre a sinterização e, concluiu que para minimizar os efeitos do crescimento de grão deve-se utilizar taxas de aquecimento maiores [66]. Na aplicação dos modelos analíticos os quais apresentam a condição idealizada de não crescimento de grão, isto implica que a utilização de taxas mais altas são as mais adequadas no estudo da cinética sob TAC.

4.2 DETERMINAÇÃO DO ESTÁGIO INICIAL PARA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS

4.2.1 Determinação do Estágio Inicial da Sinterização para $\text{SnO}_2.0,6\%\text{ZnO}$

A etapa inicial para aplicação dos modelos analíticos para o estudo do estágio inicial sob taxa de aquecimento constante (TAC) é verificar os dados obtidos por dilatometria. A verificação consiste na construção de um gráfico de retração linear versus temperatura, contendo todas as taxas empregadas no estudo. Deve-se observar que a menor taxa de aquecimento deve promover a maior retração e assim sucessivamente de modo que a maior taxa apresenta a

menor retração linear. A Figura 4.6 apresenta a verificação dos dados para a composição com 0,6% de ZnO.

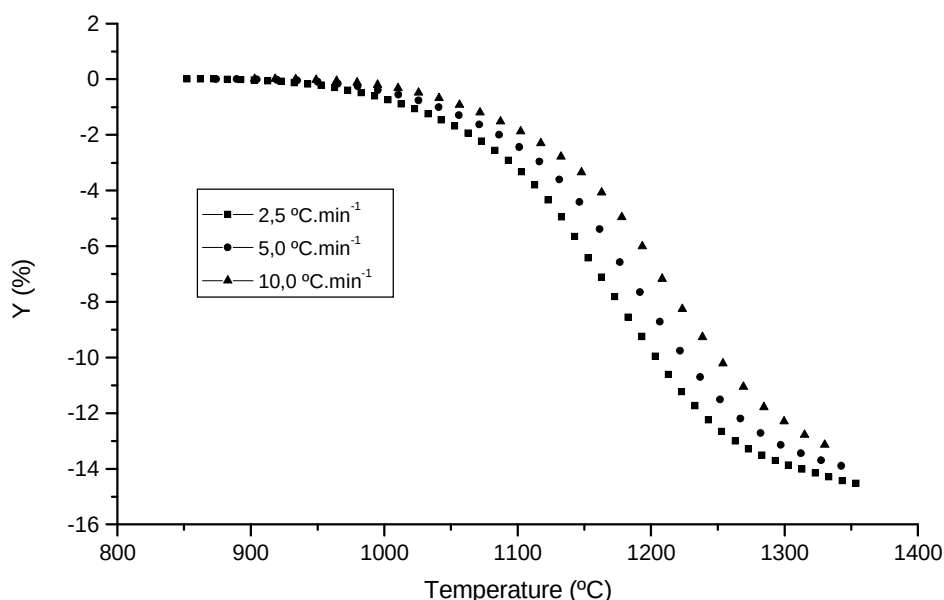


Figura 4.6 – Curvas de retração linear para o SnO_2 com 0,6% em mol de ZnO para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

A retração linear total para a sinterização sob taxa de aquecimento constante de 2,5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ foi por volta de 14,6% e para as taxas de 5 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ foram de 14,0% e 13,4% respectivamente.

Os resultados de retração para este sistema estão em concordância com os resultados normalmente obtidos para sinterização sob taxa de aquecimento constante [67] onde a menor taxa de aquecimento resulta em maior retração linear total.

A taxa de retração em relação ao tempo é apresentada na Figura 4.7, observa-se que a máxima taxa de retração linear ocorre a 1147 $^{\circ}\text{C}$ para a taxa de aquecimento constante de 2,5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, 1171 $^{\circ}\text{C}$ para a taxa de 5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e a 1198 $^{\circ}\text{C}$ para a taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A determinação da temperatura em que ocorre a máxima taxa de retração linear é importante para se determinar o estágio inicial de sinterização, pois de acordo com o trabalho de Lange [68]

para temperaturas abaixo da temperatura de máxima taxa de retração linear a cinética de sinterização é dominada por mecanismos densificantes e acima desta temperatura prevalecem os mecanismos não densificantes, tais como crescimento de grão.

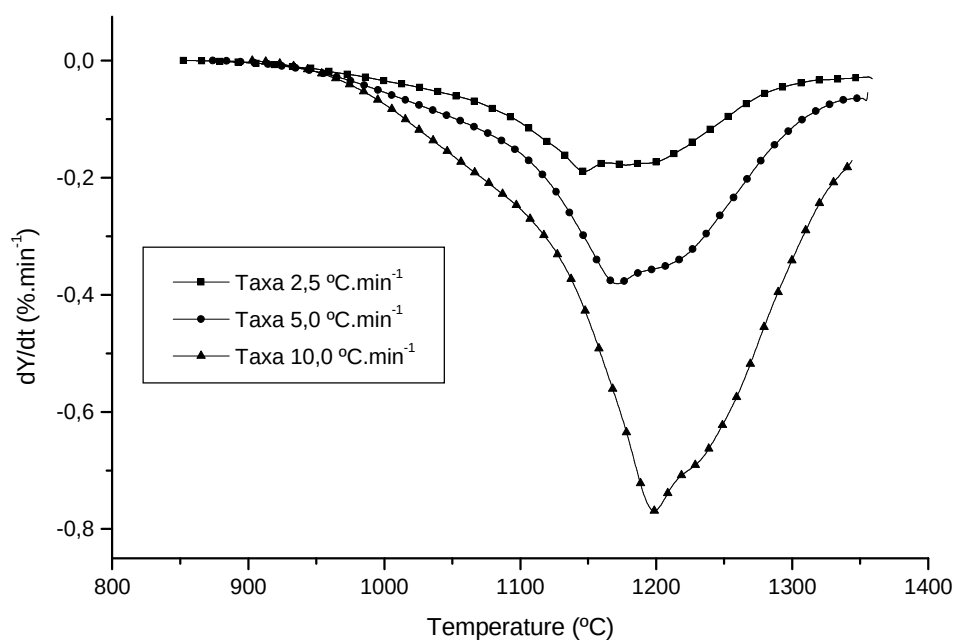


Figura 4.7 – Taxa de retração em função do tempo do SnO_2 com 0,6 % em mol de ZnO, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Com base na retração linear na máxima taxa de retração linear é possível delimitar o estágio inicial para o sistema com 0,6% de ZnO em torno de 6% de retração linear. Até este valor de retração linear observa-se que todas as taxas utilizadas encontram-se na região onde predominam mecanismos densificantes e não ocorre crescimento de grão, que é uma das condições para aplicação dos modelos analíticos. A Tabela 4.5 Apresenta os principais dados obtidos por dilatometria sob taxa de aquecimento constante para a composição com 0,6% de ZnO.

TABELA 4.5 – PRINCIPAIS DADOS OBTIDOS POR DILATOMETRIA PARA A SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%\text{ZnO}$.

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Temperatura Início de Retração Linear ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura da Máxima Taxa de Retração ($^{\circ}\text{C}$)	Retração Linear a Máxima Taxa de Retração (%)	Retração Linear Total (%)
2,5	850	1147	6,0	14,6
5,0	879	1171	6,2	14,0
10,0	903	1198	6,4	13,4

A determinação do início do estágio inicial pode ser obtida pela construção de um gráfico de $\text{Ln}(dY/dT)$ versus Y , como apresentado na Figura 4.8.

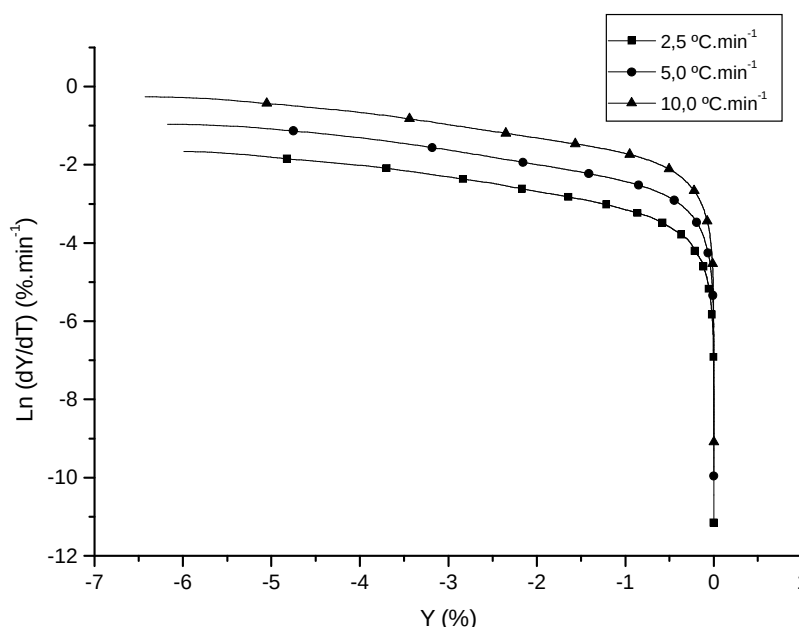


Figura 4.8 – Gráfico de $\text{Ln}(dY/dT)$ versus Y para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Com base na Figura 4.8 é possível observar que para as três taxas utilizadas no estudo, a região linear inicia-se em torno de 1% da retração linear. Antes de 1% de retração linear corresponde ao estágio pré-inicial o qual não é o escopo deste estudo. Desta forma o estágio inicial para a composição de 0,6% de ZnO situa-se entre 1% e 6% de retração linear, os dados utilizados na aplicação dos modelos analíticos serão os deste intervalo.

4.2.2 Determinação do Estágio Inicial da Sinterização para SnO_2 .1,2%ZnO

Os resultados da retração linear para diferentes taxas de aquecimento utilizadas no estudo da composição com 1,2% de ZnO são apresentadas na Figura 4.9.

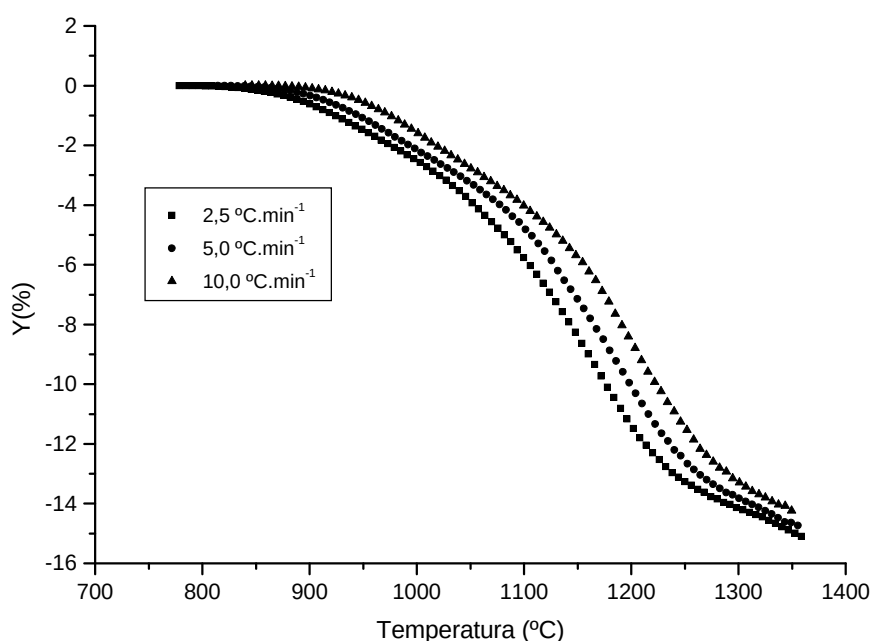


Figura 4.9 - Curvas de retração linear para o SnO_2 com 1,2% em mol de ZnO para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 °C.min⁻¹.

O comportamento exibido pela retração linear das amostras com 1,2% de ZnO foi similar as amostras com 0,6% de ZnO, porém o valores de retração linear totais foram maiores. Para a taxa de aquecimento constante de 2,5 °C.min⁻¹ a retração total foi de 15,1% e para as taxas de 5 e 10 °C.min⁻¹ foram de 14,8% e 14,3% respectivamente.

A taxa de retração linear em relação ao tempo é apresentada na Figura 4.10, observa-se que a taxa de máxima retração linear ocorre a 1152 °C para a taxa de aquecimento constante de 2,5 °C.min⁻¹, 1178 °C para a taxa de

5 °C.min⁻¹ e a 1202 °C para a taxa de 10 °C.min⁻¹. Estes valores são muito próximos aos observados com 0,6% de ZnO.

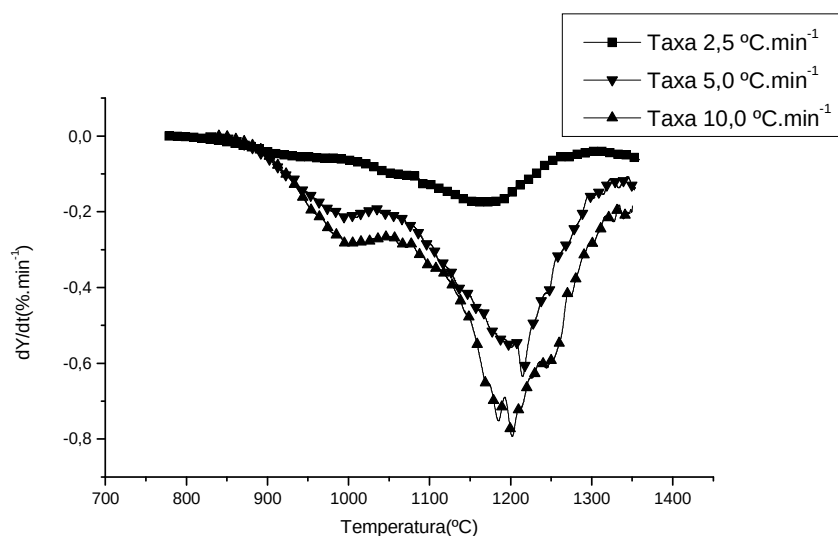


Figura 4.10 – Taxa de retração em função do tempo do SnO₂ com 1,2 % em mol de ZnO, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 °C.min⁻¹.

Com base na máxima taxa de retração linear em relação ao tempo verificou-se que o estágio inicial para o sistema com 1,2% de ZnO se estende até 9,7% de retração linear, valor bem superior ao apresentado pela composição com 0,6% de ZnO. A Tabela 4.6 apresenta os principais dados obtidos por dilatometria sob taxa de aquecimento constante para a composição com 0,6% de ZnO.

TABELA 4.6 – PRINCIPAIS DADOS OBTIDOS POR DILATOMETRIA PARA A SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA SnO₂.1,2%ZnO.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Temperatura Início de Retração Linear (°C)	Temperatura de Taxa de Retração Máxima (°C)	Retração Linear a Taxa de Retração Máxima (%)	Retração Linear a Total (%)
2,5	779	1152	9,7	15,1
5,0	815	1178	9,8	14,8
10,0	840	1202	9,9	14,3

A determinação do início do estágio inicial foi realizada com base em um gráfico de $\ln(dY/dt)$ versus Y , como apresentado na Figura 4.11.

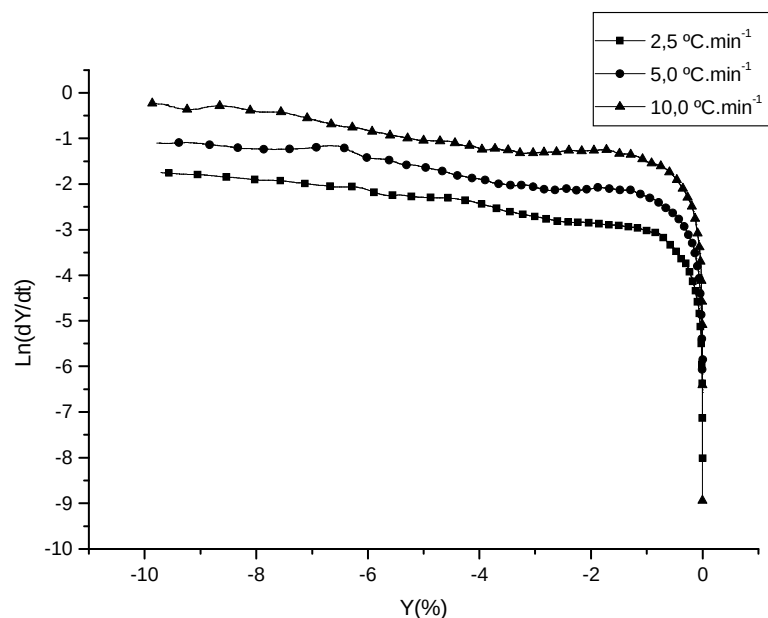


Figura 4.11 – Gráfico de $\ln(dY/dt)$ versus Y para as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10 °C.min⁻¹.

Com base na Figura 4.11 é possível observar que para as três taxas utilizadas no estudo, a região linear inicia-se em torno de 3% de retração linear. Desta forma o estágio inicial para a composição de 1,2% de ZnO situa-se entre 3% e 9,7% de retração linear, os dados utilizados na aplicação dos modelos analíticos serão os compreendidos neste intervalo.

4.3 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA SINTERIZAÇÃO

A determinação da energia de ativação tem sido um dos principais propósitos dos estudos de modelos teóricos da sinterização [69]. Neste capítulo são apresentados os resultados da aplicação dos modelos analíticos utilizados neste estudo.

4.3.1 Resultados da Aplicação do Modelo de Wang-Raj na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%\text{ZnO}$

A energia de ativação para o estágio inicial foi determinada com base na equação (3.9), por meio de um gráfico $\ln(T.c.dp/dT)$ versus $1/T$, sob valores constantes de densidade relativa de 60% a 65%, estes valores de densidade relativa compreendem o intervalo de retração linear de 3 a 6%, o qual se encontra inserido no intervalo previamente determinado como estágio inicial. A Figura 4.12 apresenta as curvas resultantes.

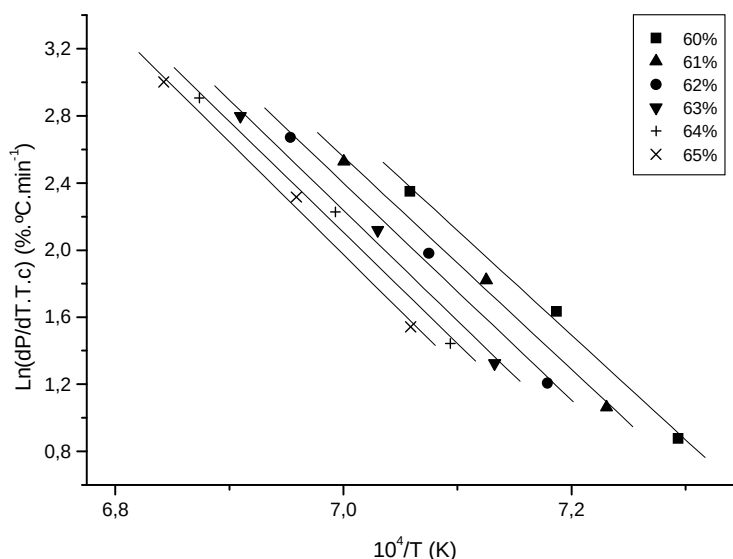


Figura 4.12 – Gráfico de $\ln(dP/dT.c.T)$ versus inverso da temperatura, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para o sistema com 0,6% de ZnO.

A energia obtida pelo modelo de Wang-Raj para o sistema com 0,6% de ZnO apresentou o valor de $540 \pm 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, as curvas apresentaram um coeficiente de correlação de -0,995 a -0,997.

4.3.2 Resultados da Aplicação do Modelo de Wang-Raj na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%\text{ZnO}$

A energia de ativação para o estágio inicial para o sistema com 1,2% de ZnO foi determinada com base na equação (3.9). Os valores constantes de densidade relativa utilizados foram de 66% a 71%, estes valores de densidade relativa compreendem o intervalo de retração linear de 3,5 a 6,5%, o qual se situa dentro do intervalo estabelecido para estágio inicial deste sistema. A Figura 4.13 apresenta as curvas resultantes.

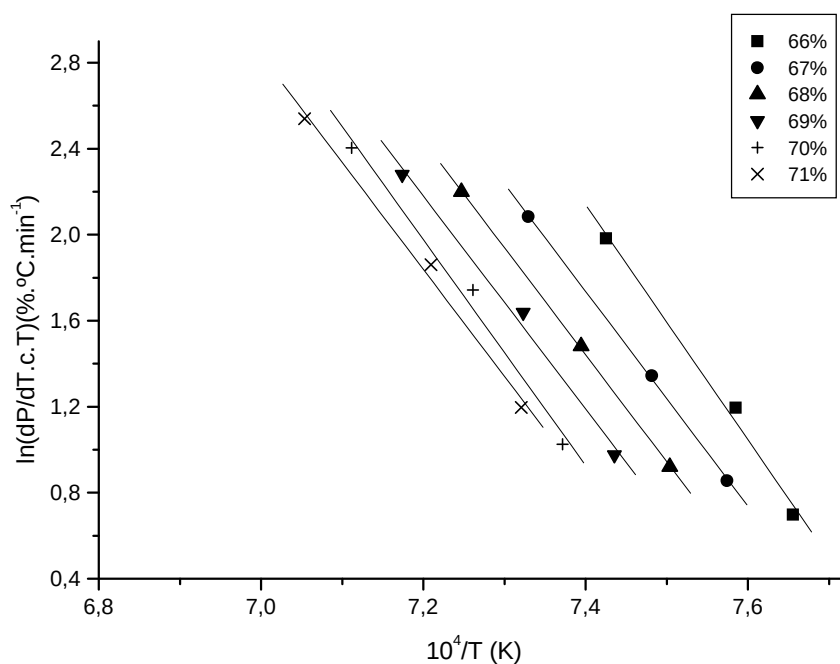


Figura 4.13 – Gráfico de $\ln(dP/dT.c.T)$ versus inverso da temperatura, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para o sistema com 1,2% de ZnO.

A energia obtida por este método apresentou o valor de $424 \pm 17 \text{ kJmol}^{-1}$ as curvas apresentaram um coeficiente de correlação de -0,994 a -0,999.

4.3.4 Resultados da Aplicação do Modelo de Venkatu Johnson na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%\text{ZnO}$

Para o sistema com 1,2% de ZnO na aplicação do modelo de Venkatu e Johnson [19], o intervalo considerado para aplicar a equação 3.10, foi o de 3,5 a 6,5% de retração linear. A Figura 4.15 apresenta o gráfico de $\ln(c)$ versus $1/T$, para este sistema.

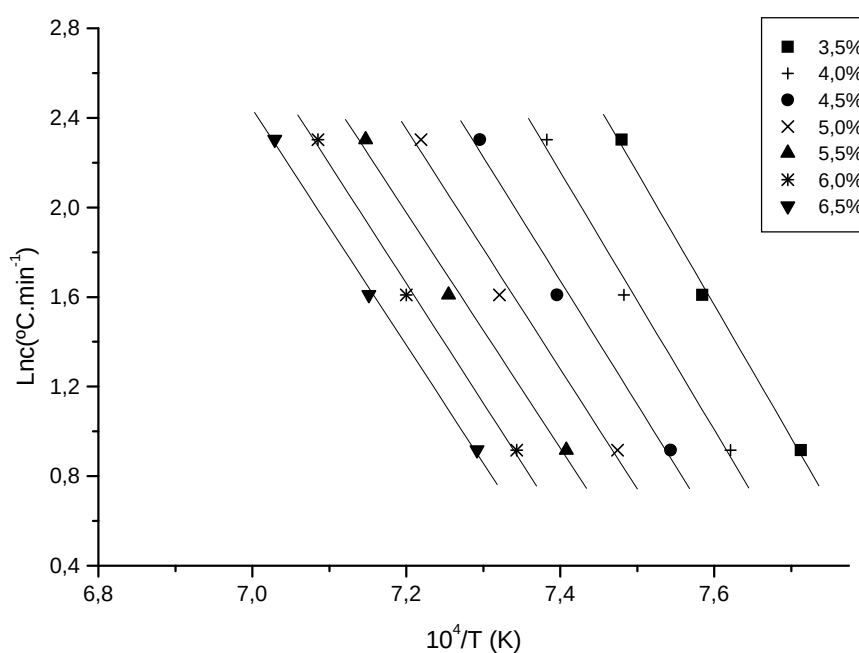


Figura 4.15 – Gráfico Lnc versus $1/T$, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para o $\text{SnO}_2\cdot 1,2\%$ de ZnO.

A energia obtida com base no modelo de Venkatu e Johnson para o sistema com 1,2% de ZnO apresentou o valor de $444 \pm 22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, as curvas apresentaram um coeficiente de correlação de -0,993 a -0,999.

4.3.5 Resultados da Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%\text{ZnO}$

Na determinação da energia de ativação para sinterização pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister [16] utilizou-se a equação 3.11. A Figura 4.16 demonstra o gráfico $T^2 dy/dt$ versus Y para o estágio inicial.

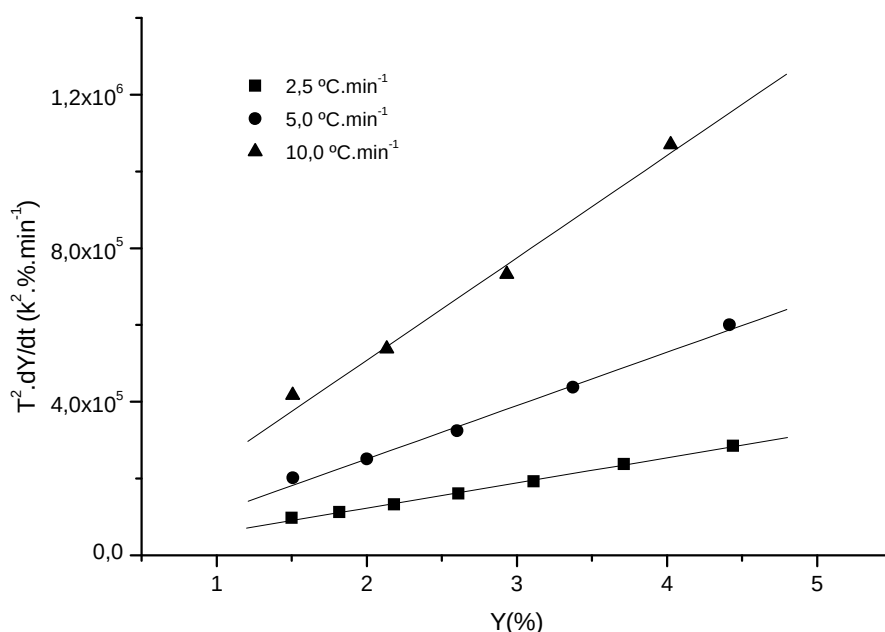


Figura 4.16 – Gráfico de $(T^2 \cdot dy/dt)$ versus Y , para intervalo de 1,5 a 4,5 % de retração linear para as diferentes taxas de aquecimento.

Os resultados obtidos a partir do gráfico da Figura 4.16 foram os seguintes: para taxa de aquecimento de 2,5 °C.min⁻¹ o coeficiente angular foi de 65.457,14, a taxa de 5,0 °C.min⁻¹ o coeficiente angular foi de 139.075,42 e para a taxa de 10,0 °C.min⁻¹ o coeficiente angular foi de 266.602,49.

Para se determinar a energia de ativação a partir destes dados é necessário obter valor experimental para o mecanismo dominante na sinterização deste sistema. Como proposto por Bannister [16], é possível determinar o mecanismo com o gráfico de $\ln Y$ versus $\ln t$, a uma temperatura

constante, este procedimento é freqüentemente utilizado [70-71]. A Figura 4.17 apresenta este gráfico para a faixa de temperatura de 1090 a 1120 °C, esta foi à única faixa onde o coeficiente angular deste gráfico permaneceu praticamente constante, com um valor de n de $1,49 \pm 0,01$ com uma correlação de 0,999.

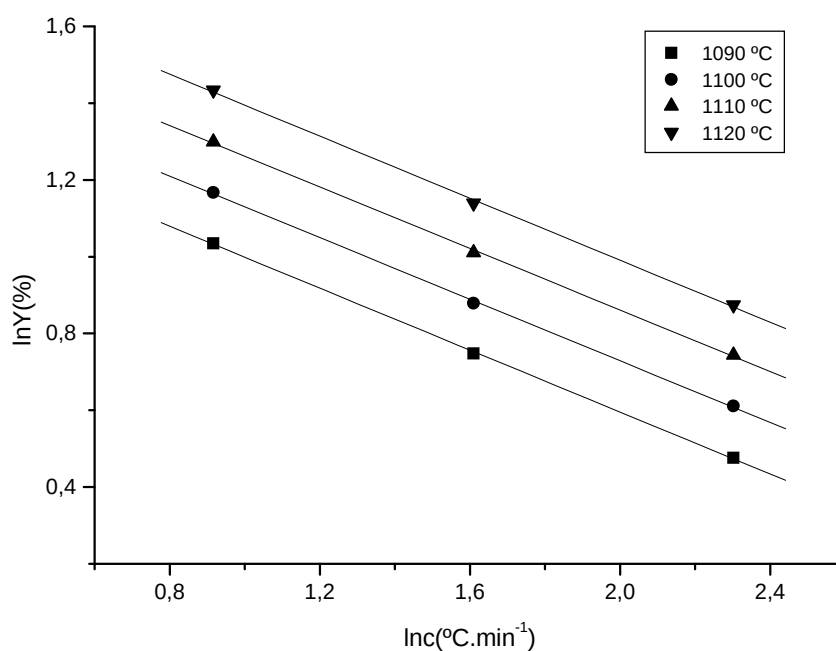


Figura 4.17 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$, para intervalo de temperatura de 1090°C a 1120 °C, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min⁻¹.

Com a combinação dos coeficientes angulares das diferentes taxas de aquecimento obtidos a partir da Figura 4.16, e em combinação com o mecanismo de sinterização obtido a partir da Figura 4.17, a equação 3.11 pode ser adequadamente aplicada para determinar a energia de ativação para o estágio inicial do sistema com 0,6% de ZnO. O valor obtido por meio deste procedimento de cálculo foi de 555 ± 17 kJ.mol⁻¹.

4.3.6 Resultados da Aplicação do Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema SnO_2 .1,2%ZnO

Para o sistema com 1,2% de ZnO a determinação da energia de ativação para sinterização pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister [16] foi utilizada a equação 3.11 como base. A Figura 4.18 demonstra o gráfico $T^2 dy/dt$ versus Y para o estágio inicial.

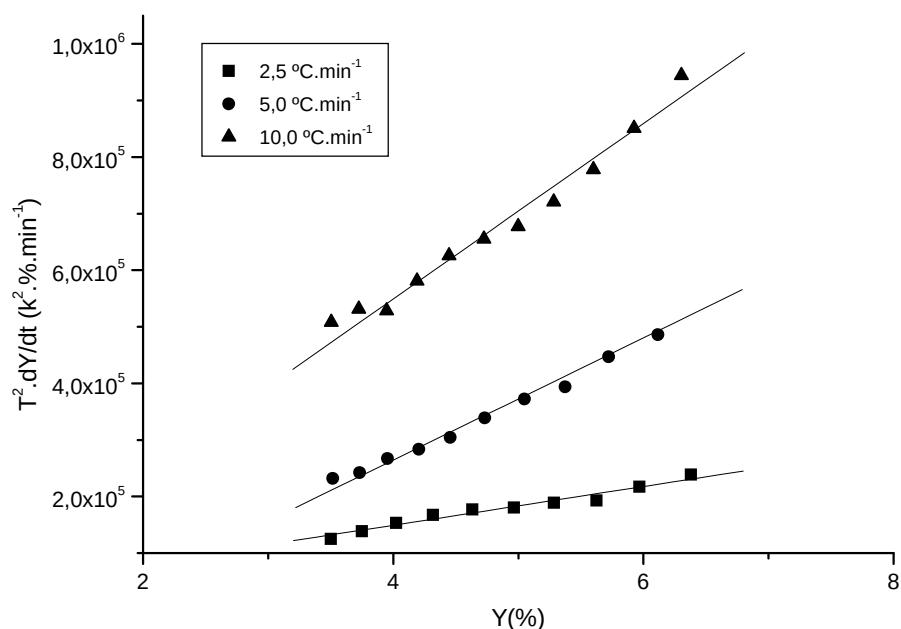


Figura 4.18 – Gráfico de $(T^2 \cdot dy/dt)$ versus Y, para o grupo de amostras com 1,2% de ZnO para o intervalo de retração linear entre 3,5 a e 6,5%.

Os resultados obtidos a partir do gráfico da Figura 4.18 foram os seguintes: Para taxa de aquecimento de $2,5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 34.280,77, a taxa de $5,0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 107.894,96 e para a taxa de $10,0 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 155.061,73.

A Figura 4.19 apresenta o gráfico de $\ln Y$ versus $\ln t$, a temperatura constante, para o sistema 1,2% de ZnO, no qual a faixa de temperaturas utilizadas foi de 1060 a 1090 °C.

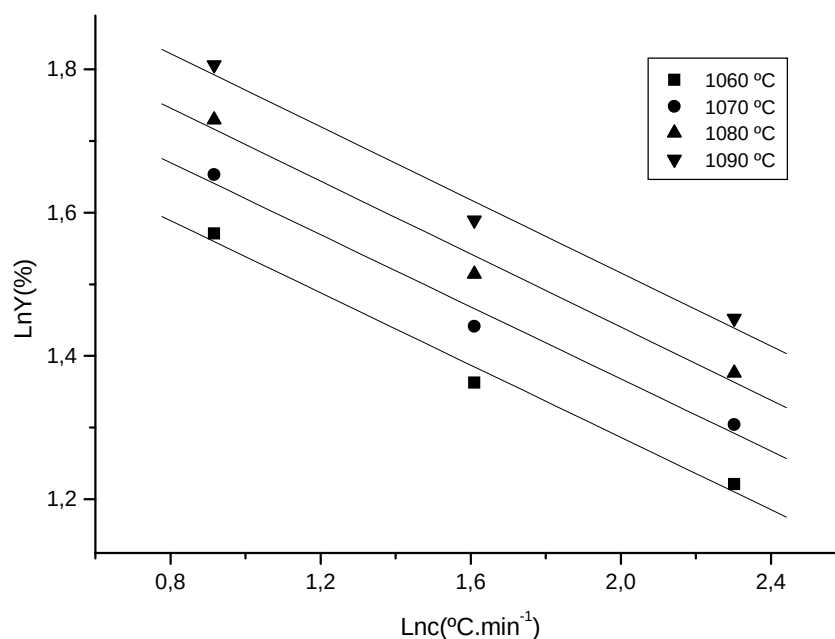


Figura 4.19 – Gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$, para intervalo de temperatura de 1060 °C a 1090 °C, para taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min⁻¹.

A Figura apresentou como resultado um coeficiente angular com um valor de n de $2,95 \pm 0,03$ com uma correlação de 0,977 a 0,986.

Com a combinação dos coeficientes angulares das diferentes taxas de aquecimento obtidos a partir da Figura 4.18, e em combinação com o mecanismo de sinterização obtido a partir da Figura 4.19, a equação 3.11 pode ser adequadamente aplicada para determinar a energia de ativação para o estágio inicial do sistema com 1,2% de ZnO. O valor obtido por meio deste procedimento de cálculo foi de $555 \pm 135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.3.7 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema SnO₂.0,6% ZnO

A aplicação da equação 3.12, descrita por Exner [61], foi realizada para o sistema com 0,6% de ZnO na faixa de densidades relativas de 60% a 65%, a determinação da densidade relativa foi com base na equação 3.6. A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para as diferentes taxas utilizadas nos experimentos dilatométricos.

TABELA 4.7 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O SnO₂ COM 0,6% DE ZnO, OBTIDA COM BASE NA EQUAÇÃO 3.12 PARA O INTERVALO DE 60% A 65% DE DENSIDADE RELATIVA.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (kJ.mol ⁻¹)
2,5/5,0	536	± 16
2,5/10,0	489	± 15
5,0/10,0	449	± 15
Média	491	± 39

Os valores de energia de ativação fornecidos pela equação de 3.12 para o sistema com 0,6% de ZnO variam de 449 ± 15 kJ.mol⁻¹ até 536 ± 16 kJ.mol⁻¹, com um valor médio de 491 ± 39 kJ.mol⁻¹.

4.3.8 Aplicação de Equações na Determinação da Energia de Ativação para o Sistema SnO₂.1,2% ZnO

Para o sistema com 1,2% de ZnO a aplicação da equação 3.12, foi realizada na faixa de densidades relativas de 66% a 71%, a determinação da densidade relativa foi com base na equação 3.6. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 °C.min⁻¹.

TABELA 4.8 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O SnO_2 COM 1,2% DE ZnO, OBTIDA COM BASE NA EQUAÇÃO 3.12 PARA O INTERVALO DE 66% A 71% DE DENSIDADE RELATIVA.

Taxa ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Energia de Ativação ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
2,5/5,0	908	± 189
2,5/10,0	432	± 27
5,0/10,0	133	± 4
Média	491	± 298

Os valores de energia de ativação fornecidos pela equação de 3.12 para o sistema com 1,2% de ZnO variam de $133 \pm 4 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ até $908 \pm 189 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$, com um valor médio de $491 \pm 298 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$, observa-se que neste sistema o desvio padrão da média dos resultados foi muito maior em relação ao obtido para o sistema com 0,6% de ZnO.

4.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PARA OS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS APLICADOS

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos de energia de ativação para sinterização obtida por meio da aplicação dos modelos analíticos utilizados neste estudo.

4.4.1 Comparação dos Resultados da Energia de Ativação Obtidos para o Sistema SnO_2 .0,6%ZnO

A Tabela 4.9 apresenta os valores médios de energia de ativação para o sistema com 0,6% de ZnO com os respectivos desvios padrão.

TABELA 4.9 – VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PELOS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (kJ.mol ⁻¹)
Wang-Raj	540	± 15
Venkatu Johnson	500	± 6
Woolfrey Bannister	556	± 17
Equação Exner	491	± 39

Pode-se observar que os valores de energia de ativação obtidos pelos modelos analíticos para o sistema com 0,6% de ZnO encontram-se entre 491 e 556 kJ.mol⁻¹, e os desvios padrão entre 6 e 39 kJ.mol⁻¹. A pouca dispersão apresentada pelos dados pode ser resultado da existência de solução sólida neste sistema como observado pela análise microestrutural. Foschini [14] obteve o valor de 525 kJ.mol⁻¹ para um sistema de SnO₂ com 0,5% em mol de ZnO, utilizando o modelo de Woolfrey-Bannister. Segundo Exner [61] o valor da energia obtido pela equação 3.12 dever ser muito próximo ao obtido pelo modelo de Venkatu Jonhson, quando mecanismos difusionais operam no sistema. Este comportamento é observado neste sistema.

4.4.2 Comparação dos Resultados da Energia de Ativação Obtidos para o Sistema SnO₂.1,2%ZnO

A Tabela 4.10 apresenta os valores médios de energia de ativação obtidos para o sistema com 1,2% de ZnO com os respectivos desvios padrão.

TABELA 4.10 – VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO OBTIDOS PELOS DIFERENTES MODELOS ANALÍTICOS PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Wang-Raj	424	± 17
Venkatu Johnson	444	± 21
Woolfrey Bannister	555	± 135
Equação Exner	491	± 298

Com base nos resultados obtidos pelos modelos cinéticos para as energias de ativação para sinterização apresentados na Tabela 4.10 pode-se verificar que os resultados dos modelos de Wang-Raj e Venkatu-Johnson apresentam valores menores em relação aos obtidos para o SnO_2 com 0,6% de ZnO.

Para as energias de ativação obtidas a partir do modelo de Woolfrey Bannister e da equação de Exner os valores obtidos encontram-se iguais aos obtidos para o sistema com 0,6% de ZnO. Porém os desvios padrão apresentados são muito elevados, o que pode estar associado a outras reações de estado sólido as quais não puderam ser adequadamente observadas com as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, e as variações elevadas na energia de ativação são consequência destes processos.

4.5 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DOS MODELOS ANALÍTICOS NA DETERMINAÇÃO DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos para o mecanismo dominante da sinterização obtida por meio da aplicação dos modelos analíticos de Young-Cutler, Venkatu-Johnson e Woolfrey-Bannister.

4.5.1 Resultados da Aplicação Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6% de ZnO

Para determinar o mecanismo dominante da sinterização com base no modelo de Young-Cutler utilizou-se o gráfico de $\ln(dY/dT.T)$ versus $1/T$. Figura 4.20.

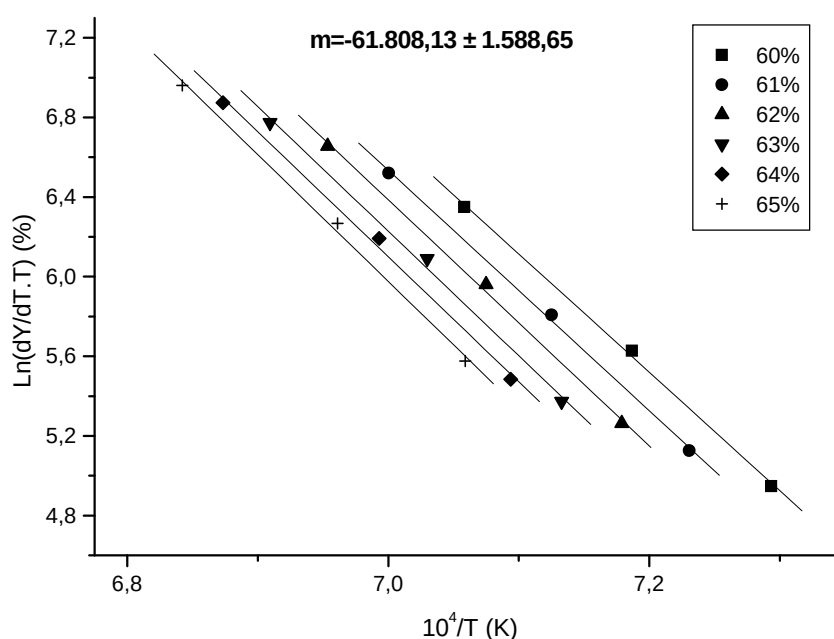


Figura 4.20 – Gráfico de $\ln(dY/dT.T)$ versus $1/T$, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para o sistema com 0,6% de ZnO.

O coeficiente angular médio obtido a partir da Figura 4.20 foi de $61.808,13 \pm 1.588,65$, o qual é igual a $(-n.Q/R)$. As energias de ativação para sinterização necessárias na determinação do mecanismo dominante da sinterização foram obtidas com o modelo de Wang-Raj e da equação 3.12, as quais apresentam os valores de $540 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e de $491 \pm 39 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivamente. A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos para o mecanismo dominante da sinterização.

TABELA 4.11 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE YOUNG-CUTLER PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (kJ.mol ⁻¹)	Coefficiente Angular	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Wang-Raj	540	± 15	-61.808,19	0,952	± 0,032
Equação 3.12	491	± 39	± 1.588,65	1,051	± 0,085

Com base nos resultados apresentados pela Tabela 4.11 o mecanismo dominante da sinterização obtido a partir da energia fornecida pelo modelo de Wang-Raj apresentou um valor de $0,952 \pm 0,032$, e de $1,051 \pm 0,085$ para a energia obtida pela equação 3.12, apesar de muito próximo ao valor do coeficiente para o mecanismo de fluxo viscoso ($n=1$). Segundo Nasar [71], a ocorrência do mecanismo de fluxo viscoso é limitada a materiais amorfos. Em materiais cristalinos, são rearranjos, como o que ocorre na transformação de fases cristalinas, as quais apresentam características similares ao de fluxo viscoso.

4.5.2 Resultados da Aplicação do Modelo de Young-Cutler na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2% de ZnO

Na determinação do mecanismo dominante para o sistema com 1,2% de ZnO por meio do modelo de Young e Cutler o procedimento adotado foi o mesmo empregado para o sistema com 0,6% de ZnO. A Figura 4.21 apresenta o gráfico de $\ln(dY/dT.T)$ versus $1/T$ para este sistema.

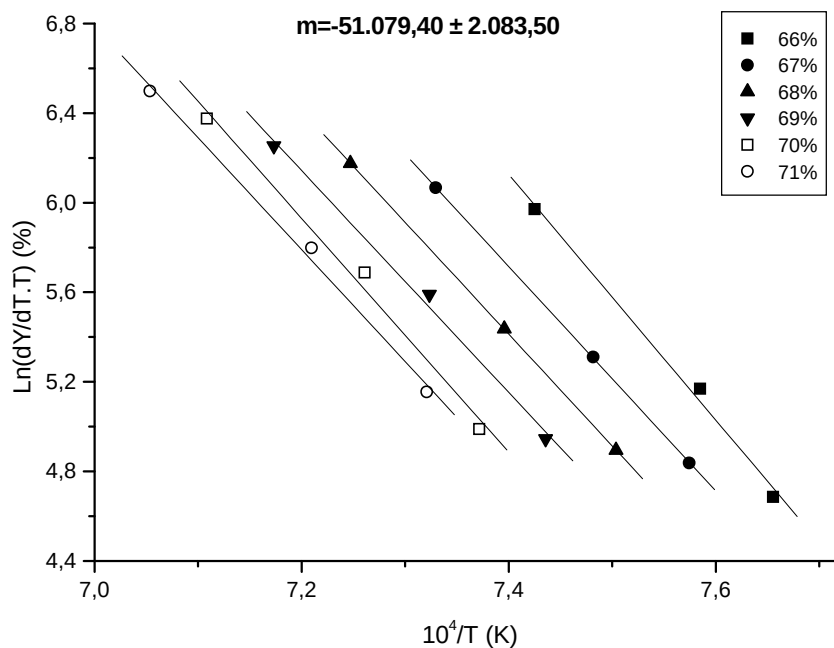


Figura 4.21 – Gráfico de $\ln(dY/dT.T)$ versus $1/T$, para as taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ para o sistema com 1,2% de ZnO.

Os resultados obtidos a partir do gráfico da Figura 4.21 forneceram um coeficiente angular médio de $-51.079,40 \pm 2.083,50$. Em conjunto com os valores de energia de ativação para sinterização obtidos pelo modelo de Wang-Raj e pela equação 3.12 para o SnO_2 com 1,2% de ZnO foram utilizados na determinação do mecanismo dominante da sinterização para este sistema. A Tabela 4.12 apresenta os resultados para mecanismo dominante da sinterização com base no modelo de Young-Cutler para o sistema com 1,2% de ZnO.

TABELA 4.12 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE YOUNG-CUTLER PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)	Coeficiente Angular	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Wang-Raj	424	± 17	$-51.079,40$	1,002	$\pm 0,053$
Equação 3.12	491	± 298	$\pm 2.083,50$	1,551	$\pm 1,184$

Com base nos resultados apresentados pela tabela 4.12 o mecanismo dominante da sinterização obtido a partir da energia fornecido pelo modelo de Wang-Raj apresentou um valor de $1,002 \pm 0,053$, e de $1,551 \pm 1,184$ para a energia obtida pela equação 3.12. O valor do mecanismo obtido a partir da equação 3.12 pode ser desconsiderado, pois para este modelo o valor máximo para o mecanismo de fluxo viscoso é de $n=1$. Para o coeficiente obtido a partir da energia de Wang-Raj, o mecanismo de fluxo viscoso pode ser considerado. Porém, segundo Nasar [71], a ocorrência do mecanismo de fluxo viscoso é limitada a materiais amorfos. O que ocorre em materiais cristalinos, são rearranjos, como o que ocorre na transformação de fases cristalinas, as quais apresentam características similares ao de fluxo viscoso. Deste modo a obtenção do mecanismo de fluxo viscoso para o SnO_2 com 1,2% em mol de ZnO pode ser o primeiro indício por meio de cálculos cinéticos de que a formação de segunda fase (ZnSnO_3) esteja se iniciando.

4.5.3 Resultados da Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6% de ZnO

A Figura 4.22 apresenta o gráfico de $\ln Y$ versus $1/T$, o qual tem como coeficiente angular $-(Q+Q')/n.R$, combinando os resultados deste gráfico com as energias obtidas por meio dos modelos analíticos de Venkatu Johnson, Wang-Raj e equação 3.12 pode-se obter o mecanismo dominante na sinterização.

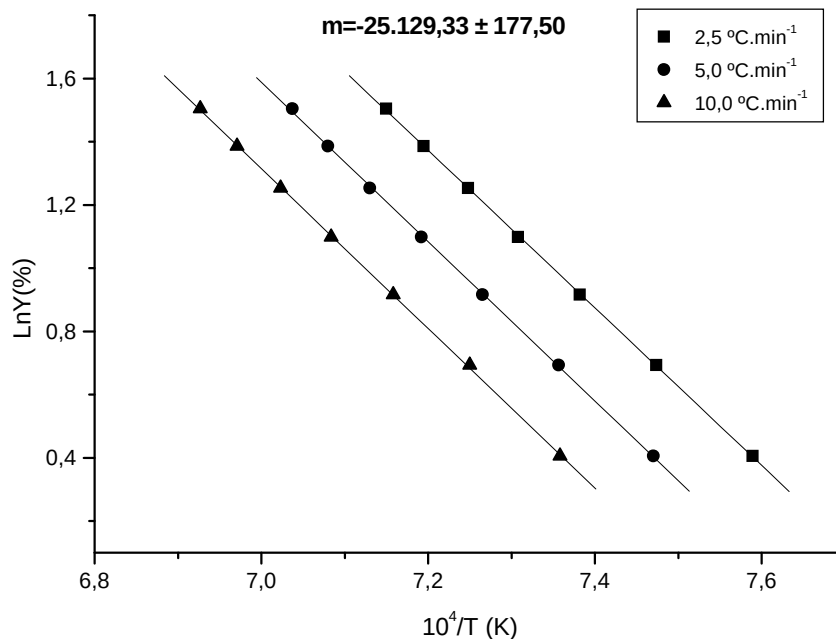


Figura 4.22 – Gráfico $\ln Y$ versus $1/T$, para os valores de retração linear constante de 1,5% até 4,5%, para o $\text{SnO}_2\cdot 0,6\%$ de ZnO .

A Figura 4.22 fornece como resultado um coeficiente angular médio de $-25.129,33 \pm 177,50$. As energias de ativação para sinterização necessárias na determinação do mecanismo dominante apresentam os valores de $500 \pm 6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o modelo de Venkatu Johnson, $540 \pm 15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o modelo de Wang-Raj e de $491 \pm 39\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para equação 3.12. A Tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos para o mecanismo dominante da sinterização.

TABELA 4.13 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE VENKATU JOHNSON PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (kJ.mol ⁻¹)	Coefficiente Angular	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Venkatu Johnson	500	± 6	-25.129,33 ± 177,50	2,452	± 0,032
Wang-Raj	540	± 15		2,643	± 0,064
Equação 3.12	491	± 39		2,409	± 0,185

Obteve-se um valor médio de mecanismo com base no modelo de Venkatu-Johnson de $2,452 \pm 0,032$, $2,643 \pm 0,064$ para a energia obtida por Wang-Raj e para a energia obtida pela equação 3.12 obteve-se o valor de $2,409 \pm 0,185$, estes valores encontram-se entre difusão por volume ($n=2$) e difusão por contorno de grão ($n=3$). Quando um destes dois mecanismos é o responsável pelo transporte de material o modelo de Venkatu-Johnson é válido quando apenas um mecanismo atua, o que ocorre em poucos materiais, tais como pós metálicos e materiais amorfos [19].

Um valor intermediário para o mecanismo dominante da sinterização como apresentado pelos resultados da Tabela 4.13, pode indicar que o modelo de Venkatu-Johnson parece não ser adequado para determinar o mecanismo de sinterização do sistema SnO₂ com 0,6% de ZnO.

4.5.4 Resultados da Aplicação Modelo de Venkatu Johnson na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2% de ZnO

A Figura 4.23 apresenta o gráfico de $\ln Y$ versus $1/T$ para o sistema com 1,2% de ZnO.

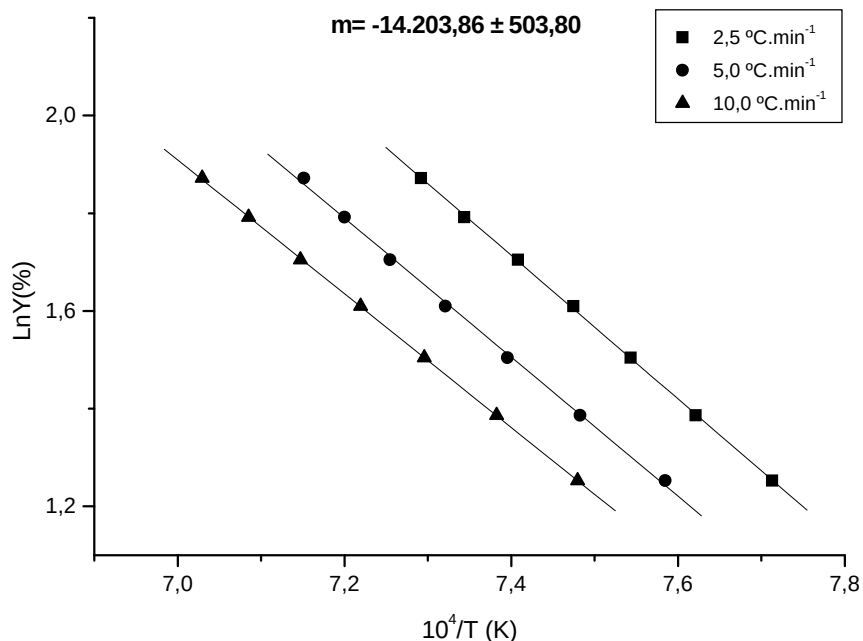


Figura 4.23 – Gráfico $\ln c$ versus $1/T$, para os valores de retração linear constante de 3,5% até 6,5%, para o $\text{SnO}_2.1,2\%$ de ZnO .

O coeficiente angular médio obtido a partir da Figura 4.23 foi de $-14.203,86 \pm 503,80$, o qual é igual a $-(Q+Q')/n.R$, combinando os resultados deste gráfico com as energias obtidas por meio dos modelos analíticos de Venkatu Johnson, Wang-Raj e equação 3.12 pode-se obter o mecanismo dominante na sinterização. As energias de ativação para sinterização necessárias na determinação do mecanismo dominante apresentam os valores de $444 \pm 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o modelo de Venkatu Johnson, $424 \pm 17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o modelo de Wang-Raj e de $491 \pm 298 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para equação 3.12. A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos para o mecanismo dominante da sinterização.

TABELA 4.14 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE VENKATU JOHNSON PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.

Modelo Analítico	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (kJ.mol ⁻¹)	Coeficiente Angular	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Venkatu Johnson	444	± 22		3,870	± 0,209
Wang-Raj	424	± 17	-14.203,86 ± 503,80	3,700	± 0,178
Equação 3.12	491	± 298		4,265	± 2,864

Os valores obtidos para o mecanismo de sinterização do sistema com 1,2% de ZnO foram de $3,870 \pm 0,209$ obtido pelo modelo de Venkatu-Johnson, $3,700 \pm 0,178$ para o mecanismo obtido a partir da energia determinada por Wang-Raj e de $4,265 \pm 2,864$ para o mecanismo determinado a partir da energia obtida pela equação 3.12. Estes valores encontram-se bem superiores ao valor para difusão por contorno de grão ($n=3$), o que indica que este modelo não é adequado para determinar de forma precisa o mecanismo responsável pelo transporte de matéria. As causas mais prováveis para esta impossibilidade podem ser devido a combinação de mecanismos, presenças de mecanismos não densificantes e a formação de outras fases condições não previstas no modelo.

4.5.5 Resultados da Aplicação Modelo de Woolfrey-Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 0,6% de ZnO

A determinação do mecanismo dominante da sinterização foi realizada a partir dos dados obtidos da Figura 4.16, os quais são os seguintes: para taxa de aquecimento de $2,5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 65.457,14, a taxa de $5,0 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 139.075,42 e para a taxa de $10,0 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 266.602,49.

As energias utilizadas foram às determinadas pelo modelo de Wang-Raj e pela equação 3.12, todos estes dados foram aplicados à equação 3.11. A Tabela 4.15 apresenta os resultados deste procedimento.

TABELA 4.15 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE WOOLFREY BANNISTER PARA O SISTEMA COM 0,6% DE ZnO.

Taxa (°C.min ⁻¹)	Modelo Analítico	Energia de Ativação (k.J.mol ⁻¹)	Desvio Padrão (k.J.mol ⁻¹)	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Todas	Woolfrey Bannister (Figura 4.17)	*	*	1,490	± 0,010
2,5	Wang-Raj	540	± 15	1,481	± 0,069
	Equação 3.12	491	± 39	1,256	± 0,180
5,0	Wang-Raj	540	± 15	1,335	± 0,065
	Equação 3.12	491	± 39	1,124	± 0,170
10,0	Wang-Raj	540	± 15	1,437	± 0,067
	Equação 3.12	491	± 39	1,216	± 0,177

* Este mecanismo foi determinado de maneira gráfica.

Os valores para o mecanismo de sinterização obtido de modo direto a partir dos dados dilatométricos na forma de um gráfico de $\ln Y$ versus $\ln t$, o qual é apresentado na Figura 4.17 foi de $1,49 \pm 0,010$, os demais valores do mecanismos utilizados na verificação apresentaram valores entre $1,124 \pm 0,170$ e $1,481 \pm 0,069$. Estes valores encontram-se entre os valores de mecanismo de difusão na rede ($n=1$) e de difusão por contorno de grão ($n=2$). Estes resultados indicam a possibilidade de que mais de um mecanismo possa estar atuando no processo de sinterização deste sistema. Este resultado encontra-se em concordância com o previsto por Paria [37], em que se acredita que mais de um mecanismo difusional opera simultaneamente no sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$. Mas como as considerações de validade para o modelo de Woolfrey Bannister consideram apenas valores inteiros para os coeficientes, deve-se considerar então que este modelo não pode determinar de forma precisa o mecanismo dominante na sinterização, como observado por Foschini [14].

4.5.6 Resultados da Aplicação Modelo de Woolfrey Bannister na Determinação do Mecanismo Dominante da Sinterização para o Sistema com 1,2% de ZnO

A determinação do mecanismo dominante da sinterização foi realizada a partir dos dados obtidos da Figura 4.18, os quais são os seguintes: para taxa de aquecimento de $2,5\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 34.280,77, a taxa de $5,0\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 107.894,96 e para a taxa de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ o coeficiente angular foi de 155.061,73. As energias utilizadas foram às determinadas pelo modelo de Wang-Raj e pela equação 3.12, todos estes dados foram aplicados à equação 3.11. A Tabela 4.16 apresenta os resultados deste procedimento.

TABELA 4.16 – VALORES DO MECANISMO DOMINANTE DA SINTERIZAÇÃO OBTIDO A PARTIR DA APLICAÇÃO DO MODELO DE WOOLFREY BANNISTER PARA O SISTEMA COM 1,2% DE ZnO.

Taxa ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)	Modelo Analítico	Energia de Ativação (kJ.mol^{-1})	Desvio Padrão (kJ.mol^{-1})	Mecanismo Dominante Sinterização	Desvio Padrão
Todas	Woolfrey Bannister (Figura 4.19)	*	*	2,950	$\pm 0,030$
2,5	Wang-Raj	424	± 17	2,722	$\pm 0,153$
	Equação 3.12	491	± 298	3,308	$\pm 3,018$
5,0	Wang-Raj	424	± 17	1,365	$\pm 0,097$
	Equação 3.12	491	± 298	1,737	$\pm 1,918$
10,0	Wang-Raj	424	± 17	2,292	$\pm 0,135$
	Equação 3.12	491	± 298	2,809	$\pm 2,669$

* Este mecanismo foi determinado de maneira gráfica.

Como proposto por Bannister [16], o valor do mecanismo de sinterização obtido de modo direto a partir dos dados dilatométricos na forma de uma do gráfico de $\ln Y$ versus $\ln c$, o qual é apresentado na Figura 4.19 foi de $2,950 \pm 0,030$, os demais valores do mecanismos utilizados na verificação apresentaram valores entre $1,365 \pm 0,097$ e $3,308 \pm 3,018$. Deve-se observar

que o valor de $2,950 \pm 0,030$ encontra-se fora dos valores atribuídos aos coeficientes de mecanismos dominantes na sinterização para este modelo que no caso específico de partículas esféricas assumem os valores de $n=0$ para fluxo viscoso, $n=1$ para difusão por volume e de $n=2$ para o mecanismo de difusão por contorno de grão, os quais foram originalmente propostos por Coble [40].

Deste modo não é possível determinar com exatidão o mecanismo dominante no sistema SnO_2 com 1,2% de ZnO pelo modelo analítico de Woolfrey-Bannister.

Em um outro trabalho, Bannister [72] demonstrou que para a geometria de contato de duas pirâmides, o mecanismo de difusão por contorno de grão pode apresentar o coeficiente de $n=3$, o que demonstra as dificuldades apresentadas na determinação do mecanismo a partir de coeficientes para sistemas reais.

Porém, mesmo sem obter de forma precisa o mecanismo, o uso dos modelos analíticos para obter o mecanismo de sinterização é onde se pode observar de modo mais claro os desvios do sistema real em relação às condições idealizadas pelo modelo. O que se torna uma grande vantagem, pois a existência de mecanismos simultâneos, presença de mecanismos não densificantes, outras reações de estado sólido as quais não puderam ser adequadamente observadas, ou a combinação destes fatores pode estar ocorrendo no sistema em estudo.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da caracterização das amostras sinterizadas e da aplicação dos modelos analíticos para sinterização sob taxa de aquecimento constante para o sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$ permitem ressaltar os seguintes pontos conclusivos:

A utilização de ZnO como dopante do SnO_2 , nas concentrações estudadas neste trabalho, possibilitou a obtenção de cerâmica com densidades relativas superiores a 90%, isto ocorre, possivelmente devido a criação de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio.

O estágio inicial para o sistema com 0,6% de ZnO em mol, pelas condições de processamento empregadas situa-se entre 1% e 6% de retração linear.

Para o sistema com 1,2% de ZnO em mol o estágio inicial situa-se entre 3% e 9,7% de retração linear, com base nas condições de processamento empregadas.

Utilizando os modelos propostos foi possível determinar as energias de ativação para o SnO_2 com 0,6% e 1,2% em mol de ZnO.

Para o sistema com 0,6% em mol de ZnO, os valores dos coeficientes obtidos pelos modelos de Venkatu-Johnson e de Wolfrey Bannister indicam a presença de mecanismos difusionais, porém não foi possível determinar de forma precisa o mecanismo dominante na sinterização.

Para a concentração de 1,2% em mol de ZnO os modelos utilizados de Venkatu-Johnson e de Wolfrey Bannister não se mostraram adequados para determinar o mecanismo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização desse trabalho possibilitou a abertura de novas áreas de pesquisa relacionadas à aplicação dos modelos analíticos para sinterização sob taxa de aquecimento constante e em relação ao sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$. Dessa forma, algumas sugestões para a realização de novos trabalhos são apresentadas a seguir:

Estudar o efeito da variação da densidade a verde sobre os valores de energia de ativação do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$.

Aplicar outras técnicas de análise para verificar a presença de outras fases no SnO_2 com 1,2% de ZnO .

Utilizar métodos de simulação numérica para determinar os mecanismos difusionais envolvidos na sinterização do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WAGH, M.S.; PATIL, L.A.; SETH, T.; AMALNERKAR, D.P. Surface Cupricated SnO₂-ZnO Thick Films as a H₂S Gas Sensor. **Materials Chemistry and Physics**, v 84, p. 228-233, 2004.
- 2 MORE, P.S.; KHOLLAM, Y.B.; DESHPANDE, S.B.; DATE, S.K.; KAREKAR, R.C.; AIYER, R.C. Effect of Variation of Sintering Temperature on the Gas Sensing Characteristics of SnO₂:Cu (Cu=9 wt.%) System. **Materials Letters**, v. 58, p. 205-210, 2003.
- 3 PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. A New SnO₂ Based Varistor Sistem. **Journal of the Materials Science Letters**, v 14, p. 692-694, 1995.
- 4 PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Microstructure and Electric Properties of a SnO₂ Based Varistor. **Ceramics International** , v 25, p. 1-6, 1999.
- 5 KURISAWA, I.; SHIOMI, M.; OHSUMI, S.; IWATA, M.; TSUBOTA, M. Development of Positive Electrodes with an SnO₂ Coating by Applying a Sputtering Technique for Lead-Acid Batteries. **Journal of Powder Sources**, v 95, p. 125-129, 2001.
- 6 NASCIMENTO, E.T.O.; LIMA, A.P.K.; VARELA, J.A.; LONGO, E. ; HERNANDEZ, A.C.; BERTOCHI, M.A.Z.; PERAZOLLI, L. Estudo da Corrosão de Cadinhos de SnO₂-ZnO, na Fusão de Vidros Contendo Metais Pesados. **Eclética Química**, v 27, p. 45-60, 2002.
- 7 KIMURA, T.; INADA, S.; YAMAGUCHI, T. Microstructure Development in SnO₂ with and without Additives. **Journal of Materials Science**, v 24, p. 220-226, 1989.
- 8 LEITE, E. R.; CERRI, J.A.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; PASKOCIMA, C.A. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v 21, p. 669-675, 2001.
- 9 DOLET, N.; ONILLON, M. Densification of 0,99.SnO₂-0,01CuO mixture: Evidence for liquid phase sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v 9, p. 19-25, 1992.
- 10 GRIGORYAN, L.T.; GEDAKYAN, D.; KOSTANYAN, K.A. Activated Sintering of Stannic Oxide. **Inorganic Materials**, v 12, p. 313-314, 1976.
- 11 TEBECHERANI, S. M. **Estudo da cinética de sinterização do sistema SnO₂-MnO₂ obtido via precursores poliméricos**. Araraquara, 2001. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.

- 12 CERRI, J. A. **Efeito do CoO e MnO₂ na sinterização do SnO₂**. São Carlos, 1997. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – PPG-CEMC(Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos).
- 13 GOUVÊA, D. **Sinterização e propriedades elétricas do SnO₂ dopado com Nb₂O₅**. Araraquara, 1989. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
- 14 FOSCHINI, C. R.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. **Journal of Materials Science**, v 39, p. 5825-5830, 2004.
- 15 RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering.2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 476.
- 16 WOOLFREY, J. L.; BANNISTER, M. J. Noisothermal Techniques for Studying Initial Stage Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v 55, p. 390-394, Aug. 1972.
- 17 WANG, J.; RAJ, R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v 73, p. 1172-1175, May. 1990.
- 18 YOUNG, W. S.; CUTLER, I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v 53, p. 659-663, Dec. 1970.
- 19 VENKATU, D. A.; JOHNSON, D. L. Analysis of Sintering Equations Pertaining to Constant Rates of Heating. **Journal of the American Ceramic Society – Discussions and Notes**, p. 641, Dec. 1971.
- 20 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de Sinterização em Estado Sólido – Parte I: Modelos Teóricos. **Cerâmica**, v 30, p. 95-102, Abr. 1984.
- 21 THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: The Institute of Materials Series on Powder Metallurgy, 1993. p. 181-185.
- 22 RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering.2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 427-429.
- 23 ROBERTS, S. **Introduction to Ceramics**. Disponível em: < www-sgrgroup.materials.ox.ac.uk/lectures/introceram/2processing.pdf > Acesso em: 06 jun. 2005.

- 24 ATKINSON, H. V.; RICKINSON, B. A. **Hot Isostatic Processing**. Bristol: Adam Hilger, 1991. p.29-43.
- 25 RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering.2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 470-473.
- 26 VARELA, J.A.; WHITTEMORE, O. J. Uso de Porosimetria de Mercúrio para a Caracterização Física Durante a Sinterização de Compactos Cerâmicos. *Cerâmica*, v 28, p. 337-343,1982.
- 27 WHITTEMORE, O. J.; VARELA, J.A. Pore distributions and pore growth during the initial stages sintering: *Materials Science Research*, V.13, Sintering Processes, ed G.C. Kuczynski, (New York :Plenum Press), 51, 1979.
- 28 VARELA, J.A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramics oxides. ***Ceramics International***, v 16, p. 177-189, 1990.
- 29 XU, C.; TAMAKI, J.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Stabilization of SnO₂ Ultrafine Particles by Additives. ***Journal of Materials Science***, v 27, p. 963-971, 1992.
- 30 ANTUNES, S. R. M.; SABINO, N.B.; PIANARO, S.A.; SILVA, J.C.Z.; ANDRADE, A.V.C.; ANTUNES, A.C. Influência do Óxido de Ferro(III) na Densificação do SnO₂. *Revista UEPG*, v 10, n. 2, p. 23-28, 2004.
- 31 MAITRE, A.; BEYSSEN, D.; PODOR, R. Effect of ZrO₂ additions on sintering of SnO₂ based ceramics. ***Journal of the European Ceramic Society***, v 24, p. 3111-3118, 2004.
- 32 PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. ***Cerâmica***, v 49, p. 116-119, 2003.
- 33 GOUVEA, D.; SMITH, A.; BONNET, J.P.; VARELA, J.A. Densification and Coarsening of SnO₂ Based Materials Containing Manganese Oxide. ***Journal of the European Ceramic Society***, v 18, p. 345-351, 1998.
- 34 JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **JCPDS 21-1250 and 41-1445**: diffraction data cards for SnO₂ and ZnO.
- 35 PERAZOLLI, L.A.; BISCARO, R.S. ; GIRALDI, T.R. ; LONGO, E. Improved Densification of SnO₂ by Doping with ZnO. ***Sintering Science Technology***. p. 117-122, 2000.
- 36 SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S.M.; ANDRADE, A.V.C.; SILVA, J.C.Z.; SPAGNOL, P.D.; CAVA, S.; PIANARO, S.A. Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO₂.ZnO. ***Cerâmica***, v 51, p. 269-273, 2005.

- 37 PARIA, M.K.; BASU, S.; PAUL, A. Enhanced Sintering of Tin Oxide with Additives under Isothermal Condition. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v 42, p. 90-95, 1983.
- 38 KUPCHAK, L.; ANTUNES, S.R.M.; PARIZOTTO, M.V.; TEBCHERANI, S.M.; SETTI, D.; PIANARO, S.A. ; ANTUNES, A.C. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema $\text{SnO}_2\text{.ZnO}$. **Cerâmica**, v 51, p. 308-312, 2005.
- 39 RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 477.
- 40 COBLE, R.L. Initial Sintering of Alumina and Hematite. **Journal of the American Ceramic Society**, v 41, p. 55-62, Feb. 1958.
- 41 PROCHAZKA, S.; COBLE, R.L. Surface Diffusion in the Initial Sintering of Alumina Part I – Model Considerations. **Physics of Sintering**, v 2, n. 1, p. 1-18, 1970.
- 42 PÉREZ-MAQUEDA, I. A.; CRIADO, J. M.; REAL, C. Kinetics of the Initial Stage from Shrinkage Data: Simultaneous Determination of Activation Energy and Kinetic Model from a Single Nonisothermal Experiment. **Journal of the American Ceramic Society**, v 85, p. 763-768, Apr. 2002.
- 43 HERRING, C. J. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. **Journal of Applied Physics**, v 21, p. 301-303, Apr. 1950.
- 44 JOHNSON, D. L. New Method of Obtaining Volume, Grain Boundary, and Surface Diffusion Coefficients from Sintering Data. **Journal of Applied Physics**, v 40, p. 192-200, Jan. 1969.
- 45 WANG, Y. U. Computer Modeling and Simulation of Solid-State Sintering: A Phase Field Approach. **Acta Materialia**, v 56, p. 953-961, 2006.
- 46 ASP, K.; AGREN, J. Phase Field Simulation of Sintering and Related Phenomena: A Vacancy Diffusion Approach. **Acta Materialia**, v 56, p. 1241-1248, 2006.
- 47 DEHOFF, R.T. A cell model for microstructural evolution during sintering: Materials Science Research, V.16, Sintering and Heterogeneous Catalysis, ed G.C. Kuczynski, A.E. Miller and G.A. Sargent (New York :Plenum Press), 23-34, 1984.
- 48 SUBBANNA, M.; KAPUR, P.C. ; PRADIP, P. ; MALGHAN, S. G. Population balance model for solid state sintering I. Pore shrinkage and densification. **Ceramics International**, v 27, p. 57-62, 2001.

- 49 IVENSEN, V.A. Densification of Metal Powders During Sintering.1 ed. New York: Consultants Bureau, 1973, p. 25.
- 50 RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering.2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 482-486.
- 51 BANNISTER, M. J. Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations. **Journal of the American Ceramic Society**, v 51, p. 548-543, Oct. 1968.
- 52 IKEGAMI, T. Early Stages Sintering in a Powder Compact of Polyedral Particles I. Models. **Ceramics International**, v 25, p. 415-424, 1999.
- 53 BAGCHI, T. P.; SEN, P.K. Kinetics of Densification of Powder Compacts During the Initial Stage of Sintering with Constant Rates of Heating. A Thermal Analysis Aproach. Part I. Theoretical Considerations. **Thermochimica Acta**, v. 56, p. 261-267, 1982.
- 54 DEHAUDT, P.H.; BOURGEOIS, L.; CHEVREL, H. Activation Energy of UO_2 and UO_{2+x} Sintering. **Journal of Nuclear Materials**, v 299, p. 250-259, 2001.
- 55 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- 56 MENDELSON, M.I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, v 52, p. 443-446, Aug. 1969.
- 57 SANTOS, I. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J.A. ; LEITE, E.R. Sintering of tin oxide processed by slip casting. **Journal of the European Ceramic Society**, v 20, p. 2407-2413, 2000.
- 58 LANCE, D.; VALDIVIESO, F.; GOEURLOT, P. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v 24, p.2749-2761, 2004.
- 59 BOCCACCINI, A. R.; TRUSTY, P. A.; TAPLIN, D. M. R. Anisotropic Shrinkage of Barium-Magnesium Aluminosilicate Glass Powder Compacts During Sintering. **Materials Letters**, v. 24, p. 199-205, 1995.
- 60 AYBERS, M. T. The sintering apparent activation energy of $(\text{U}_{0.8}\text{Th}_{0.2})\text{O}_2$ in reducing the oxidizing atmospheres. **Journal of Nuclear Materials**, v 210, p. 73-77, 1994.
- 61 USKOKOVIC, D. P.; EXNER, H. E. The Kinetics of Contact Formation During Sintering by Diffusion Mechanisms. **Science of Sintering**, v 9, n. 3, p. 265-303, 1977.

- 62 FAYAT, J.; CASTRO, M. S. Defect profile and microstructural development in SnO₂ based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v 23, p. 1585-1591, 2003.
- 63 NISIRO, D.; FABBRI, G. ; CELOTTI, G.C. ; BELLOSI, A. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO₂ based ceramics. **Journal of Materials Science**, v 38, p. 2727-2742, 2003.
- 64 MAITRE, A.; BEYSEN, D.; PODOR, R. Effect of ZrO₂ additions on sintering of SnO₂ based ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v 24, p. 3111-3118, 2004.
- 65 PERAZOLLI, L.A.; SIMÕES, A.Z.; COLETO JR, U.; MOURA FILHO, F.; GUTIERREZ, S.; SANTOS, C.O.P.; CARRIÓ, J.A.G.; MARQUES, R.F.C.; VARELA, J.A. Structural and microstructural behaviour of SnO₂ dense ceramics doped with ZnO and WO₃. **Materials Letters**, v. 59, p. 1859-1865, 2005.
- 66 CHU, M.Y.; RAHAMAN, M.N.; DE JONGHE, L.C. Effect Heating Rate on Sintering and Coarsening. **Journal of The American Ceramic Society**, v 74, p. 1217-1225, June. 1991.
- 67 LIU, Z. Y.; LOH, N.H.; KHOR, K.A.; TOR, S.B. Sintering Activation Energy of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel. **Scripta Materialia**, v 44, p. 1131-1137, 2001.
- 68 LANGE, F. F. Approach to Reliable Powder Processing. In: MESSING, G.; FULLER, E. R.; HAUSNER, H. (Ed). **Ceramics Transactions, Ceramics Powder Science**. WestervilleLondon: American Ceramic Society, 1989. p.1069-1083.
- 69 FANG, T. T.; SHIUE, J. T.; SHIAU, F.S. On the evaluation of the activation energy of sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v 80, p. 108-113, 2003.
- 70 NASAR, R.S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E. ; VARELA, J.A. The Effect of ZnO on the Sintering and Stabilization of ZrO₂.MgO System. **Ceramics International**, v 25, p. 593-599, 1999.
- 71 NASAR, R.S.; CERQUEIRA, M. ; LONGO, E.; VARELA, J.A. Sintering Mechanisms of ZrO₂.MgO with addition of TiO₂ and CuO. **Ceramics International**, v 30, p. 571-577, 2004.
- 72 BANNISTER, M. J. Shape Sensitivity of Initial Sintering Equations. **Journal of the American Ceramic Society**, v 51, p. 548-543, Oct. 1968.