

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

IGOR MALDONADO PELI

**DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO E MÓDULO DE
YOUNG DA CERÂMICA COMPOSTA POR SnO_2 DOPADO COM 0,2% E 0,5% EM
MOL DE MANGANÊS**

São Bernardo do Campo
2015

IGOR MALDONADO PELI

**DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO E MÓDULO DE
YOUNG DA CERÂMICA COMPOSTA POR SnO_2 DOPADO COM 0,2% E 0,5% EM
MOL DE MANGANÊS**

Documento de defesa de dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, orientado pelo Prof. Dr. Gilberto J. Pereira.

São Bernardo do Campo

2015

Peli, Igor Maldonado

Determinação da tensão de ruptura à flexão de uma cerâmica composta por SnO₂ dopado com 0,2% e 0,5% de manganês. / Igor Maldonado Peli. São Bernardo do Campo, 2015.

123 f. : il.

Dissertação - centro universitário da fei.

Orientador: prof. Dr. Gilberto J. Pereira.

1. Dióxido de estanho. 2. Resistência a flexão. 3 módulo de Young. 4. Manganês. 5. Aditivo. I. Pereira, gilberto j., orient. II. Título.

CDU 620.17



Centro Universitário da **FEI**

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Igor Maldonado Peli

Matrícula: 213115-9

Título do Trabalho: Determinação do limite de resistência à flexão e módulo de Young da cerâmica composta por SNO₂ dopado com 0,2% e 0,5% em MOL de manganês.

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Gilberto José Pereira

Data da realização da defesa: 03/03/2015

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 03 de Março de 2015.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Gilberto José Pereira

Ass.: _____

Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

Ass.: _____

Prof. Dr. Paulo Jorge Brazão Marcos

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

*Quando penso que cheguei ao meu limite
descubro que tenho forças para ir além.*

Ayrton Senna da Silva

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus por minha saúde, paciência e força concedidas durante meus vinte e seis anos de aprendizado.

A meus pais que sempre estiveram do meu lado dando não só suporte financeiro, mas principalmente estrutura social, moral e cívica.

A minha namorada Raquel Alves pelo apoio, incentivo e em especial seu companheirismo para comigo.

Ao orientador professor Dr. Gilberto José Pereira pelos conhecimentos compartilhados e pela oportunidade de mestrado concedida.

Ao professor Dr. Gustavo H. B. Donato pelo incentivo à minha introdução ao mestrado.

Aos técnicos dos laboratórios de mecânica e materiais, sobretudo Miron, Geleci, Jaílson, Fabrício, Gustavo, Samuel, Milton e Luisão por tornarem possível a fabricação de objetos essenciais para o desenvolvimento da pesquisa, e acima de tudo por estarem presentes como amigos nos momentos de maiores dificuldades.

Aos professores, mestres e doutores Rodrigo Magnabosco, William Naville e Bautus Cornelius Bonse pelo auxílio no manuseio do microscópio eletrônico de varredura.

Às secretárias do Centro de Laboratórios Mecânicos, Adelaide, Marcela e Kátia por nos receberem gentilmente dispostas a ajudar sempre que possível.

Aos amigos de sala de estudos que sempre deram suporte nos contratempos apresentados durante o desenvolvimento do projeto.

Aos secretários de mestrado que sempre foram muito solícitos a esclarecimentos (Márcia, Bruna e Ricardo).

Ao Centro Universitário da FEI como um todo e à CAPES por concederem a bolsa de estudos com a qual fui contemplado tornando possível a concretização da pesquisa.

RESUMO

A ausência de informações na literatura das propriedades mecânicas do dióxido de estanho puro e dopado, somada à inexistência de registros de aplicações estruturais, foram motivos que fomentaram o desenvolvimento da pesquisa para a determinação das propriedades mecânicas do dióxido de estanho puro e dopado. O estudo foi dividido em três etapas principais: preparação e caracterização do pó em concentrações diferentes (0,2% e 0,5% em mol de manganês), confecção e ensaio mecânico dos corpos de prova e, por fim, a análise dos resultados obtidos. A caracterização e preparação do SnO₂ incluiu análises físicas como: picnometria, dilatometria, calorimetria exploratória diferencial, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e processos mecânicos manuais como: moagem e mistura dos materiais por via úmida e calcinação seguida de peneiramento. A confecção dos corpos de prova englobou a compactação do pó em moldes metálicos, o corte de pastilhas em formato de barras, a sinterização e extração do aditivo de parte das amostras. Porém, nesta etapa de extração do aditivo não se teve êxito, uma vez que a espessura dos corpos de prova inviabilizou o processo demandando muitos ciclos de extração. Foram efetuados ensaios mecânicos de flexão em quatro pontos à temperatura ambiente, sendo que uma das amostras sofreu um choque térmico de modo a estagnar em temperatura ambiente, uma possível mudança na microestrutura que possa ter ocorrido a 800°C. Finalmente, os dados dos ensaios mecânicos foram tratados estatisticamente pelo método de Weibull, tornando possível a investigação da influência do agente dopante (manganês) na resistência mecânica à flexão do dióxido de estanho. Resultados preliminares indicaram repetitividade no comportamento de rigidez das amostras quando submetidas ao ensaio de flexão assinalando para a existência de considerável homogeneidade entre os corpos de provas. Já os ensaios finais exibiram grande divergência entre os valores de tensão de ruptura, prejudicando a confiança do material, entretanto, os valores de tensões máximas atingidos pelas diferentes concentrações, indicaram resistências relevantes para o material que, se manuseado com técnicas de produção de corpo de prova mais efetivas, poderá apresentar resultados muito interessantes para aplicações estruturais.

Palavras-chave: dióxido de estanho. Resistência a flexão. Módulo de Young. Manganês. Aditivo;

ABSTRACT

The absence of information in the literature of the mechanical properties of pure and doped tin dioxide, combined with the lack of structural applications were reasons enough to encourage the development of research for determining the mechanical properties of pure and doped tin dioxide. The ease of handling and chemical stability of tin dioxide (SnO_2) were significant factors to increase its usage over the years. As a result this material has been used in a wide range of applications nowadays. Widely used in the past as pigmentation of decorative ceramics, glass protective film (from scratches and abrasions), is currently applied in vehicular and industrial catalysts. Such reasons have encouraged the research on the determination of the mechanical properties of pure and doped tin dioxide in the present study. The present work was divided into three stages: characterization of SnO_2 , powder synthesis in different concentrations (pure, 0.2% and 0.5 mol%), manufacturing specimens and mechanical flexural testing and analysis of the results obtained. The characterization and preparation of SnO_2 included physical analysis such as picnometry, dilatometry, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and also manual mechanical processes such as grinding and unity of damp materials, calcination and screening. The production of the specimens included the compression of powder in metal molds, the cutting inserts shaped bars, the sintering and additive's sample's extraction. However, this additive's extraction step was unsuccessful, since the thickness of test specimens prevented the extraction requiring many cycles. Thereby, we performed the mechanical tests in four-point bending at room temperature and one of the samples was submitted to a thermal shock to stagnate at room temperature, a possible change in microstructure which may have occurred at 800°C . Finally, mechanical testing data were statistically analyzed by Weibull method, making it possible to investigate the influence of the dopant (Mn) in the flexural strength of the tin dioxide. Preliminary results indicated great repeatability in the stiffness behavior of samples when subjected to bending test, pointing to the existence of considerable homogeneity between the specimens, but final tests showed wide divergence in flexural strength values, decreasing the material's confidence. In the meantime, the values of maximum flexural strength demonstrated significant resistance to fracture, and maybe, if another more effective specimen's production technique be chosen, they could present interesting results to mechanical application.

Key-words: tin dioxide. Flexural strength. Young's modulus. Manganese. Dopant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária da microestrutura rutílica contendo 4 átomos de oxigênio (em preto) e 2 átomos de estanho (em cinza).	18
Figura 2 – Etapas da sinterização: (a) partículas compactadas; (b) primeiro estágio; (c) segundo estágio; (d) terceiro estágio.	21
Figura 3 – Etapas da sinterização por fase vapor, iniciando-se no pequeno contato entre partículas, passando pela formação dos pescoços através da difusão de material e finalizando com o rearranjo de matéria atingindo seu equilíbrio de cargas devido à nova distribuição atômica.	23
Figura 4 – Defeitos pontuais em materiais cristalinos Fonte: Rahamam, 2003, p. 430	25
Figura 5 – Defeito de <i>Schottky</i> - ânion e cátion saem das posições originais com direção à superfície do material deixando vacâncias nas posições anteriores	26
Figura 6 – Defeito de <i>Frenkel</i> – um átomo deixa sua posição original e passa a ocupar um interstício.	26
Figura 7 – Mecanismos de difusão: 1. Difusão de superfície; 2. Difusão de rede; 3. Vapor/Condensação; 4. Difusão por contorno de grão; 5. Difusão de rede; 6. Fluidez plástica	27
Figura 8 – Potencial térmico: dois sistemas com temperaturas diferentes, quando colocados em contato promoverão a transferência de energia até atingirem o equilíbrio térmico.	28
Figura 9 – Analogia de potencial térmico com potencial químico: Os sistemas quando colocados em contato promoverão a transferência de matéria do maior potencial químico para o menor até atingir o equilíbrio químico.	29
Figura 10 – Variação de potencial químico proveniente da diferença de curvatura de superfícies, originando um fluxo de vacância da curvatura côncava em direção à superfície convexa, buscando a geometria que forneça a menor energia livre para o sistema (superfície plana).	30
Figura 11 – Curvas típicas de sinterização – efeito da temperatura e tempo na densificação..	32
Figura 12 – Difusão do material dos contornos para os poros sem que haja sua densificação.	34
Figura 13 - Tipos de ligações atômicas.	38
Figura 14 - Energia de ligação em função da distância interatômica	39
Figura 15 - Variação das forças de atração e repulsão entre átomos de acordo com a distância entre si	41
Figura 16 - Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura	43

Figura 17 – Representação do comportamento mecânico dos materiais: Cerâmicos (a), materiais metálicos como alumínio ou cobre (b) e materiais metálicos de ligas ferro-carbono (c).....	44
Figura 18 – Fratura ocorrendo ao longo do plano cristalino de maior empacotamento	45
Figura 19 – Gráfico de tensão em função da distância interatômica.....	45
Figura 20 - Modos de carregamento: Modo 1 – abertura; Modo2 – cisalhamento; Modo3 – rasgamento;.....	48
Figura 21 - Resistência à tração de fibras em função de seu diâmetro.....	50
Figura 22 - Determinação do tamanho de trinca crítica pela abordagem termodinâmica de Griffith.....	51
Figura 23 – Curvas para determinação do tamanho crítico de trincas para determinados valores de G e R	53
Figura 24 – Ativação de mecanismos durante a propagação da trinca responsável por aumentar o valor de R e conseqüentemente atingir maiores valores de tamanhos críticos de trinca.....	54
Figura 25 - Resultados de resistência mecânica e tenacidade de cerâmicas comerciais	56
Figura 26 – Corpo de prova cilíndrico para ensaios de tração.	59
Figura 27 – Corpo de prova em formato θ , para simulações de tensões axiais.....	59
Figura 28 - Ensaios de flexão de três e quatro pontos	60
Figura 29 – Carregamentos dos ensaios de flexão: (a) ensaio de flexão em 3 pontos; (b) ensaio de flexão em 4 pontos.	61
Figura 30 - Distribuição de momentos fletores nos ensaios de três e quatro pontos (a) e (b); ensaio de tração uniaxial (c)	63
Figura 31 - Tratamento térmico de calcinação	71
Figura 32 – Esquema de corte da pastilha	76
Figura 33 – Corte à disco das pastilhas para obtenção do corpo de prova em formato de barra	77
Figura 34 – Cobertura de dióxido de estanho aplicada à base de alumina.....	78
Figura 35 – Corpos de prova em pastilhas acomodados na camada de dióxido de estanho puro e dopado com concentração igual as do Cp's	78
Figura 36 - Diagrama do tratamento térmico de sinterização	78
Figura 37 – Dispositivo utilizado para o ensaio de flexão em 4 pontos.....	81
Figura 38 – Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,2% em mol de manganês.....	82

Figura 39 – Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO ₂ dopado com 0,2% de manganês.	83
Figura 40 – Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa (todas referentes a SnO ₂ + 0,2% em mol de Mn).....	85
Figura 41 – Análise de calorimetria exploratória diferencial do dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês. Em preto está presente a termogravimetria em função da temperatura do forno. Em cinza encontra-se a curva de fluxo de calor em função da temperatura.....	87
Figura 42 – Difratoograma comparativo entre dióxido de estanho puro (em preto) e dopado com 0,2% de manganês (em cinza), ambos calcinados a 600°C.....	89
Figura 43 – Difratoograma comparativo entre dióxido de estanho puro (em preto) e dopado com 0,5% de manganês (em cinza), ambos calcinados a 600°C.....	89
Figura 44 – Difratoograma comparativo entre dióxido de estanho sinterizado e dopado com 0,5% de manganês sem extração de dopante (preto) e submetido a uma extração em alumina (cinza).	90
Figura 45 – Análise da densidade do dióxido de estanho com diferentes concentrações por picnometria.....	91
Figura 46 – Corpos de provas retangulares de diferentes concentrações (puro, 0,2% e 0,5%) de aditivo (manganês), obtidos através do molde metálico existente na instituição de ensino.....	92
Figura 47 – Corpos de prova à verde conformados em formato e pastilhas.	94
Figura 48 – Corpos de prova em barras de menores dimensões cortados de pastilhas de SnO ₂ com diferentes concentrações de manganês (0,2% e 0,5%).	94
Figura 49 – Corpos de prova em barras de menores dimensões cortados de pastilhas de SnO ₂ 0,5% de manganês.	94
Figura 50 – Ensaio de dilatométrica de pós compactados: (a) SnO ₂ puro; (b) SnO ₂ dopado com 0,2% de manganês; (c) SnO ₂ dopado com 0,5% de manganês; As três amostras foram sinterizadas à 1300°C.	95
Figura 51 – Dilatometria do dióxido de estanho com 0,2% de manganês à verde (preto) e pré-sinterizado (laranja) Fonte: Autor.....	96
Figura 52 – Dilatometria do dióxido de estanho com 0,5% de manganês à verde (preto) e pré-sinterizado (laranja).....	96
Figura 53 – Comparativo das secções transversais dos CP's dopados e sinterizados com CP's submetidos à extração de aditivo: (a) SnO ₂ + 0,2%Mn; (b) SnO ₂ +0,2%Mn submetido à	

extração de aditivo; (c) SnO ₂ + 0,5%Mn; (b) SnO ₂ +0,5%Mn submetido à extração de aditivo.....	97
Figura 54 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês.	100
Figura 55 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês.	100
Figura 56 – Microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C/s com resfriamento em água.....	101
Figura 57 – Difratoograma do dióxido de estanho puro calcinado a 600°C.	109
Figura 58 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês e calcinado a 600°C.....	109
Figura 59 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês e calcinado a 600°C.....	110
Figura 60 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado e sinterizado a 1300°C com 0,5% de manganês sem ser submetido à extração do aditivo.	110
Figura 61 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês.	112
Figura 62 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO ₂ dopado com 0,5% em mol de manganês.	112
Figura 63 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês.....	113
Figura 64 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês submetido à extração do aditivo.....	113
Figura 65 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO ₂ dopado com 0,2% em mol de manganês submetidos à extração do aditivo..	114
Figura 66 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês submetidas à extração do aditivo.....	114
Figura 67 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido à extração do aditivo.....	115
Figura 68 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO ₂ dopado com 0,5% em mol de manganês submetidos à extração do aditivo..	115

Figura 69 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês submetidas à extração do aditivo.....	116
Figura 70 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água.....	116
Figura 71 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO ₂ dopado com 0,5% em mol de manganês submetidos a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água	117
Figura 72 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês submetidas a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mecanismos de difusão	27
Tabela 2 – Comparação de módulo elástico e densidade entre materiais cerâmicos e metálicos.....	37
Tabela 3 – Normalização da dureza pelo módulo elástico de metais, ligas metálicas e cerâmicas	37
Tabela 4 – Valores de resistência teórica para diferentes materiais	46
Tabela 5 - Comparação entre tensões limite de resistência teórica e real	47
Tabela 6 - Modos de tenacificação da trinca	57
Tabela 7 – Valores de densidade por picnometria para o dióxido de estanho em pó com diferentes concentrações.....	91
Tabela 8 – Valores de densidade por picnometria para os corpos de prova já sinterizados.....	92
Tabela 9 – Resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos para todos os grupos de amostras.....	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Dióxido de estanho (SnO₂)	17
3.1.1	Contexto histórico e aplicações	18
3.1.2	Propriedades.....	19
3.2	Sinterização	20
3.2.1	Sinterização de fase vapor	23
3.2.2	Sinterização de fase líquida	23
3.2.3	Sinterização por líquido reativo	24
3.2.4	Sinterização por estado sólido	25
3.2.5	Dióxido de estanho puro e denso	33
3.3	Aditivos	35
3.2.6	Mecanismo de funcionamento	35
3.3	Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos	36
3.3.1	Deformação Elástica	39
3.3.2	Resistência teórica	44
3.3.3	Concentradores de tensão e modos de carregamento	47
3.3.4	Mecanismos de tenacificação da fratura	55
3.3.5	Ensaio mecânicos	58
3.3.6	Ensaio mecânico de flexão.....	60
3.3.7	Weibull.....	65
3.3.8	Influência do aditivo na microestrutura e nas propriedades mecânicas do dióxido de estanho	66
4	MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1	Materiais	68
4.2	Métodos	69
4.2.1	Preparação do pó.....	69
4.2.2	Caracterização do pó.....	71
4.2.3	Preparação de corpos de provas.....	73

4.2.4	Ensaio mecânico	80
4.2.5	Análise estatística dos resultados – Weibull	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1	Caracterização do Pó	86
5.1.1	Análise por Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	86
5.2.2	Análise de fases por difração de raio X (DRX)	88
5.2.3	Densidade por picnometria	90
5.2.4	Obtenção de corpos de prova	92
5.2.5	Dilatometria	95
5.2	Extração do aditivo	97
5.3	Ensaio mecânico de flexão	98
6	CONCLUSÕES	103
7	TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – Análises de difração de raio-x do SnO₂	108
	APÊNDICE B – Resultados dos ensaios de flexão das amostras com dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês, 0,2% em mol de manganês submetido à extração e 0,5% em mol de manganês submetido à extração.	111
	ANEXO A	118
	ANEXO B	120
	ANEXO C	122

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de estanho é encontrado na natureza em forma de minério denominado por Cassiterita, tratando-se da principal fonte para a obtenção de estanho. É um material muito importante e com uma vasta gama de aplicações na indústria química, certamente devido ao seu fácil manuseio e sua estabilidade química. É classificado como uma cerâmica avançada, diferenciando-se das cerâmicas tradicionais, as quais, de modo geral, não são submetidas a processos químicos, portanto consideradas como fonte de matéria-prima natural.

Esse título de cerâmica avançada se dá as cerâmicas estudadas e desenvolvidas em que normalmente a matéria-prima empregada é sintetizada e obtida por meio de reações químicas. Com isso, suas propriedades elétricas, ópticas, térmicas e magnéticas, bem como propriedades peculiares das cerâmicas, têm sido amplamente estudadas e discutidas, descobrindo-se um potencial para seu uso em motores à combustão interna, turbinas aeronáuticas, materiais para blindagem, componentes eletrônicos, ferramentas de corte, indústria farmacêutica e setor energético, abordando geração, armazenamento e conversão de energia.

As aplicações do óxido de estanho podem variar desde esmaltes cerâmicos, pigmentação para artigos de decoração, revestimentos, passando por sensores para alarmes de incêndio ou monitoramentos de poluição do ar, material de polimento, eletrodo para derretimento do vidro por aquecimento elétrico, constituinte de materiais para contatos elétricos, catalisadores heterogêneos, chegando até agentes de troca iônica e filmes finos aplicados em superfícies de vidros, neste último formato propicia ao vidro relevante condutividade elétrica, efeitos decorativos, resistência a riscos e principalmente resistência mecânica, sendo esta uma característica pertinente ao objetivo do trabalho (CUSACK, 1999).

Os trabalhos encontrados na literatura referentes ao dióxido de estanho são muito recentes quando comparados com outros materiais cerâmicos como a alumina (Al_2O_3), a qual possui uma gama considerável de informações publicadas acerca de suas propriedades mecânicas, rotas de processamento, aplicações, entre outras características. A maior parte das pesquisas encontradas refere-se ao dióxido de estanho aditivado, analisando e discutindo o comportamento do aditivo no processo de sinterização deste material, haja vista sua dificuldade de densificação quando puro (PARK; HIROTA; YAMAMURA, 1984).

Assim sendo, o presente trabalho tem como desafio investigar uma característica do material ainda muito pouco ou nada explorada: o seu comportamento mecânico.

2 OBJETIVOS

- Investigação da influência do agente dopante no comportamento mecânico do material;
- Determinação da tensão de resistência a flexão do dióxido de estanho (SnO_2) dopado com 0,2% e 0,5% em mol de manganês;
- Determinação e comparação dos módulos de Young para cada concentração de dopante;
- Determinação da tensão de resistência a flexão e módulo de Young do dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C resfriado em água;
- Adição da etapa de extração de aditivos com o intuito de obter o SnO_2 puro e determinar sua resistência a flexão e módulo de Young;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de estanho (SnO₂)

O óxido de estanho é encontrado na natureza em formato de rochas denominadas cilindrita (Sb₂S₃.6SnS₂.6PbS), teallita (PbSnS₂), estanita (Cu₂FeSn₄) e cassiterita (SnO₂), sendo a última a mais importante e mais explorada (PEREIRA, 2002).

O SnO₂ pode ser descrito a partir da combinação dos íons Sn⁴⁺ e O²⁻ através de ligações primárias representadas pelas equações (1) e (2).

O primeiro caso trata-se da reação química do estanho sólido com o ar ou oxigênio, formando dióxido de estanho sólido. Já no segundo, o estanho entra em contato com vapor de água formando dióxido de estanho sólido e hidrogênio (MORAIS, 2002)



O composto possui ligações químicas de caráter levemente iônico, como exibe a equação (3) que retrata a porcentagem do caráter iônico da ligação química do material.

$$\% \text{ carater iônico} = (1 - e^{-(0,25).(Xa-Xb)^2}).100 \quad (3)$$

Sendo:

Xa = eletronegatividade do Oxigênio = 3,5

Xb = eletronegatividade do Estanho = 1,8¹

Portanto:

$$\% \text{ caráter iônico} = (1 - e^{-(0,25).(3,5-1,8)^2}).100$$

$$\% \text{ caráter iônico} = 51,44\%$$

Os cátions e ânions do SnO₂ cristalizam-se assumindo uma estrutura semelhante ao óxido de titânio (TiO₂), denominada rutilo, apresentado na Figura 1, sendo sua célula unitária

¹ Valores de eletronegatividade retirados de Carter & Norton, 2007.

composta por quatro átomos de oxigênio e dois átomos de estanho. Os parâmetros de rede do SnO_2 são dados por $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$, sendo o raio iônico do oxigênio $1,4 \text{ \AA}$ e do estanho $0,71 \text{ \AA}$.

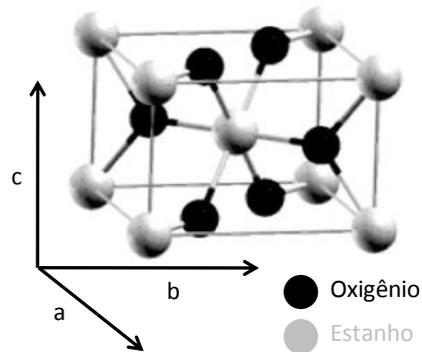


Figura 1 – Célula unitária da microestrutura rutilica contendo 4 átomos de oxigênio (em preto) e 2 átomos de estanho (em cinza).

Fonte: Autor “adaptado de” Floriano, Scalvi, Sambrano, 2009, p.90.

3.1.1 Contexto histórico e aplicações

O dióxido de estanho é um material que apresenta grande gama de aplicações. A facilidade de manuseio e a estabilidade química do material são fatores significativos para seu uso recorrente (CUSACK, 2011).

Sua aplicação mais antiga é datada do séc. IX a.C., referindo-se à aplicação em esmaltes de cerâmicas de decoração – azulejos – pelos babilônios e assírios. Com o dióxido de estanho era possível obter um efeito de opacidade nas peças, característica proveniente da insolubilidade do SnO_2 nos esmaltes. Com o tempo, novos agentes opacificantes de menores custos foram desenvolvidos e o uso do SnO_2 ficou limitado a artes em que a exigência por refletividade, pureza de cores e resistência à abrasão eram requeridas. (CUSACK, 2011).

No último século, o dióxido de estanho foi produzido como massa cerâmica tornando-se amplamente disponível na Europa e com isso, manteve-se como parte constituinte de esmaltes cerâmicos e vítreos. Ademais, outras destinações para o dióxido de estanho, como material de eletrodos para fusão de vidro, foram encontradas, aproveitando seu caráter refratário e sua boa condutibilidade elétrica em altas temperaturas. Ainda, uma camada fina de dióxido de estanho pode ser aplicada à superfície de vidros propiciando a ele maior resistência, proteção anti-risco, efeitos decorativos, isolamento térmico e até condutividade elétrica se for de interesse do produto (CUSACK, 2011).

Outro produto tem sido vastamente explorado em decorrência dos problemas ambientais enfrentados atualmente: os catalisadores. São produtos desenvolvidos para impedir o lançamento de compostos químicos indesejáveis à atmosfera, podendo ser aplicados em indústrias, máquinas, veículos automotores, submarinos, entre outros. Não obstante, diversas combinações de dióxido de estanho com outros óxidos (vanádio, cromo, molibdênio...) são estudadas e desenvolvidas para ampliar a gama de atividade e seletividade do catalisador (CUSACK, 2011). É um material de grande interesse também para aplicações como sensores de incêndio, sensores para sistemas de monitoramento da poluição, células fotovoltaicas e equipamento eletro-óptico, devido ao seu caráter semicondutor em temperaturas ambientes (PEREIRA, 2002).

Tais características possibilitam o entendimento de que em altas temperaturas o SnO_2 assume o caráter condutor e suas propriedades elétricas aproximam-se das propriedades elétricas de um metal, permitindo boa condutividade elétrica e boa resistência a choques térmicos. Isto evidencia um perfil de material atrativo para aplicações em equipamentos térmicos, como trocadores de calor e condutores elétricos. No entanto, nota-se a ausência de aplicações estruturais do dióxido de estanho, salvo a exceção da película protetora aplicada ao vidro que lhe concede resistência a riscos e abrasão.

Possivelmente a escassez de informações acerca das propriedades mecânicas do SnO_2 , contribui para seu uso praticamente nulo em funções estruturais.

3.1.2 Propriedades

O dióxido de estanho é muito conhecido por ser um semicondutor de banda larga fazendo dele um isolante de corrente elétrica em temperaturas ambientes e um bom condutor em altas temperaturas. Sua energia de *bandgap* é usualmente de aproximadamente 3,6eV (PEREIRA, 2002).

O caráter semicondutor encontrado no SnO_2 pode ser determinado como do tipo “n”, ou seja, quando introduzidos dopantes como antimônio e arsênio, elementos do grupo V, ou então substituindo-se o oxigênio da superfície do material por um elemento halogênio como flúor ou cloro, a condutividade elétrica aumenta em decorrência da presença de átomos de impurezas mesmo que em pequenas concentrações. Neste caso, a impureza possui uma valência diferente daquela do átomo de estanho, conseqüentemente haverá elétrons que não conseguirão se ligar à rede de SnO_2 , os quais permanecerão fracamente presos por uma

atração eletrostática fraca à região ao redor do dopante, estando propensos à tornarem-se elétrons livres (MORAIS, 2002).

3.2 Sinterização

A sinterização é definida por Rahaman (2003), como o tratamento térmico no qual pó e poros, já condicionados no formato desejado, são convertidos em um único sólido útil.

Dependendo da aplicação do material cerâmico, maior ou menor densidade será exigida do mesmo. Neste momento se inicia um desafio na confecção do pó e do objeto a ser produzido, pois a eliminação ou manutenção da porosidade no composto será fator crucial em seu processamento e trará consequências no desenvolvimento da etapa de sinterização.

A pesquisa desenvolvida aborda o comportamento mecânico do dióxido de estanho denso, de modo que não é de interesse do estudo a existência de porosidade nas peças produzidas, pois a existência de poros amplia a intensidades das tensões atuantes externamente às peças, prejudicando o desempenho mecânico do material.

A sinterização acontecerá se houver um decréscimo da energia livre do sistema em questão com a eliminação de superfícies livres. A força motriz para promover este processo pode ser originada de três maneiras:

- a) Curvatura de superfície de partículas;
- b) Aplicação de pressão externa;
- c) Reação química.

No primeiro caso, o mecanismo de redução de energia está concentrado na redução de superfícies livres. Já o segundo, como o próprio nome alerta, ocorre em função da energia externa aplicada durante a sinterização, que pode ser exemplificado por um processo conhecido como prensagem isostática a quente (HIP) ou pela sinterização em atmosfera controlada, sendo o primeiro referente a um contexto de alta pressão externa e o segundo de baixa pressão externa (RAHAMAN, 2003).

A reação química, segundo Rahaman (2003), é das três maneiras a mais eficiente em redução de energia. Porém, o uso do mecanismo de reação química para prover o processo de sinterização é muito restrito, uma vez que o controle da microestrutura do material cerâmico se torna difícil. Assim sendo, o mecanismo por pressão aplicada externamente fornece maior controle sobre a microestrutura formada que, no entanto, tem seu uso desfavorecido em

situações de geometrias complexas ou em fabricações de pequeno investimento (RAHAMAN, 2003).

Este trabalho se propôs trabalhar com dióxido de estanho em sinterização natural, ou seja, sem o auxílio de forças mecânicas externas ou de reações químicas. Neste caso, o decréscimo de energia do sistema após o processo de sinterização é consequência da redução de superfícies livres.

Com o intuito de facilitar os estudos, a sinterização é dividida em três etapas, sendo elas separadas conforme há o surgimento de mudanças físicas na estrutura do material, Figura 2.

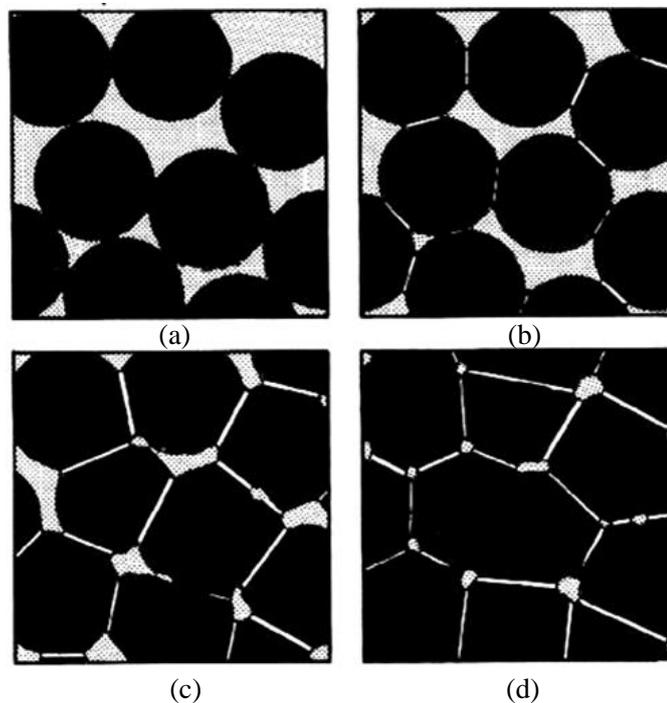


Figura 2 – Etapas da sinterização: (a) partículas compactadas; (b) primeiro estágio; (c) segundo estágio; (d) terceiro estágio.

Fonte: Teodoro Rivera, 2011, p.1.

O primeiro estágio consiste no rearranjo de partículas e na formação de um pescoço no ponto de contato entre partículas circunvizinhas. Deve-se entender por rearranjo um pequeno deslocamento ou rotação de cada partícula com o propósito de aumentar seus pontos de contato com partículas adjacentes. São nestes pontos que acontecerão ligações fortes, pois neles, pode haver o transporte de material (átomos).

Na segunda etapa da sinterização, verifica-se um aumento da região em que foram formados os pescoços e uma diminuição na porosidade do material, conseqüentemente há uma aproximação entre os centros das partículas. Neste momento, os aglomerados deixam de

ser chamados de partículas, assumindo o formato de grãos, os quais continuam crescendo e anexando-se a novos grãos e absorvendo outros.

Com isso há o surgimento do que chamamos de contornos de grãos, onde se encontram os poros que com o passar do tempo serão eliminados ou terão seu tamanho diminuído. Esta fase intermediária se encerra quando os poros são subtraídos ou então isolados.

Sendo assim a terceira etapa, ou mais conhecida como sinterização final, se inicia. Nela há a remoção final da porosidade através de difusão por lacunas ao longo dos contornos de grãos. Esta remoção é auxiliada pela movimentação dos contornos de grãos que ocorrem com o crescimento dos mesmos. Se este crescimento for muito acelerado os contornos de grãos irão se mover mais rápidos que os poros deixando-os isolados dentro de um grão. Isto ainda pode ser agravado se este crescimento continuar, dessa maneira o poro se distanciará cada vez mais dos contornos diminuindo gradativamente a probabilidade de ser excluído da cerâmica (RICHERSON, 2006).

Portanto, se o objetivo é atingir a maior densificação possível (diante das limitações de processo) e assim sendo, o mínimo de porosidade, o crescimento de grão deverá ser controlado.

A natureza da sinterização pode ser descrita por quatro maneiras diferentes ou pela combinação destes fenômenos:

- a) Sinterização de fase vapor;
- b) Sinterização por estado sólido;
- c) Sinterização de fase líquida;
- d) Sinterização por líquido reativo.

Dentre estas, a sinterização por estado sólido é a mais frequente no composto estudado, e por isso será tratada com maior detalhamento.

3.2.1 Sinterização de fase vapor

A força motriz para esse sistema é a energia disponível na pressão de vapor em função do raio de curvatura da superfície da partícula. Imaginando-se partículas perfeitamente esféricas, o material é transportado de suas superfícies, onde se encontra raio positivo de curvatura e conseqüentemente existe alta pressão de vapor para a região de contato entre partículas em que o raio de curvatura é negativo e a pressão de vapor é menor. A Figura 3 ilustra este fenômeno.

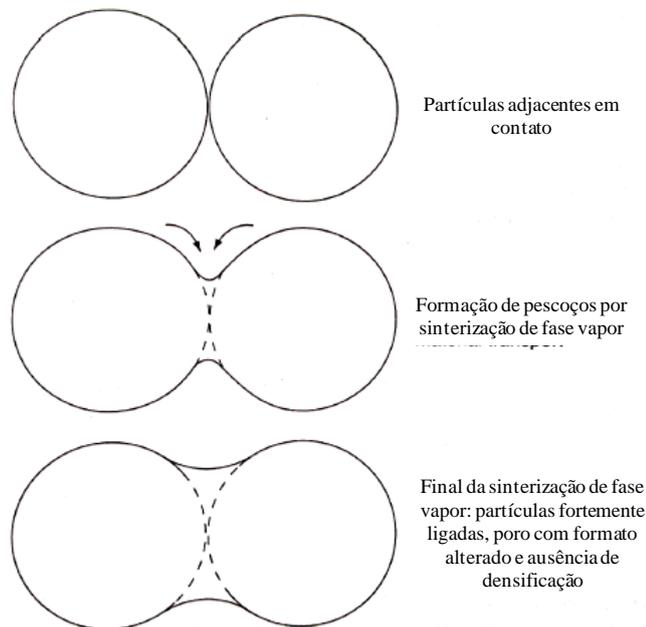


Figura 3 – Etapas da sinterização por fase vapor, iniciando-se no pequeno contato entre partículas, passando pela formação dos pescoços através da difusão de material e finalizando com o rearranjo de matéria atingindo seu equilíbrio de cargas devido à nova distribuição atômica.

Fonte: Richerson, 2006, pág. 480

Com o transporte de material para a região de contato entre partículas adjacentes, os poros que ali existem sofrem mudanças em seus formatos físicos, propiciando para esta cerâmica um aumento na sua resistência e diminuição em sua porosidade.

No entanto, isto não evidencia o encolhimento da estrutura e, portanto, não promove densificação.

3.2.2 Sinterização de fase líquida

A sinterização de fase líquida ocorre através da presença de um líquido viscoso muito comum em cerâmicas à base de sílica.

Isto ocorre quando este líquido, formado dentro dos estreitos canais existentes entre partículas sólidas, entra em contato com as mesmas partículas na temperatura de sinterização, originando neste local uma pressão de capilaridade que auxiliará na densificação do material.

Partículas de tamanhos pequenos, menores que $1\mu\text{m}$, contribuem para a densificação concomitantemente com a pressão de capilaridade, a qual pode atingir valores de 7MPa.

A temperatura também pode interferir na sinterização de fase líquida. Quando esta é suavemente elevada, a porção de líquido gerada entre partículas é maior, realçando o efeito de densificação descrito. Em alguns materiais, no entanto, esse incremento de temperatura pode provocar um crescimento de grão exagerado, possibilitando o aprisionamento de poros.

Tal fenômeno pode ser evidenciado na fabricação de vidros e o controle para a quantificação deste líquido pode ser efetuado por diagramas de fase. Muitas vezes para se obter esse líquido durante a sinterização se faz necessário o uso de aditivos como MgO , Al_2O_3 e Y_2O_3 . (RICHERSON, 2006)

3.2.3 Sinterização por líquido reativo

Este mecanismo assemelha-se com a sinterização de fase líquida devido à presença de líquido durante a sinterização, criando o mesmo tipo de força motriz capaz de promover densificação do material. No entanto, o processo diferencia-se da sinterização por fase líquida no momento em que o líquido sofre mudanças em sua composição ou então desaparece com a evolução do processo de sinterização.

Segundo Richerson (2006, pg. 488) para que este comportamento seja confirmado, uma das possibilidades está na “[...] escolha por pós ou aditivos que passem por uma série de combinações químicas antes de ser formado o composto final, de modo que um ou mais compostos intermediários sejam líquidos e o composto final seja sólido”.

Outras duas possibilidades são apontadas por Richerson (2006), sendo uma delas a opção por pós que formarão uma solução sólida em seu equilíbrio mas que passarão por uma fase líquida até que se atinja este estado.

O comportamento descrito, pode conceder ao material formado por este mecanismo, excelentes propriedades em altas temperaturas e ter capacidade de trabalhar em temperaturas acima da utilizada na sinterização. (RICHERSON, 2006)

3.2.4 Sinterização por estado sólido

Em materiais policristalinos a sinterização normalmente ocorre por estado sólido, no qual não há alteração do estado físico dos átomos, isto é, permanecerão ao longo do processo em seu estado sólido. Neste processamento, o transporte de massa mais atuante é a difusão, ocorrendo ao longo de rotas já estabelecidas, as quais definirão os mecanismos de sinterização. A difusão é beneficiada quando a temperatura de sinterização é aproximadamente igual ou maior que a metade da temperatura de fusão. Além disso, a existência de defeitos planares, pontuais, intrínsecos, extrínsecos ou até defeitos químicos, também auxilia este transporte, uma vez que os defeitos são capazes de controlar processos como sinterização, crescimento de grão e fluência (RAHAMAN, 2003).

Os defeitos pontuais, de maior interesse para o trabalho, podem ser exemplificados como: vacâncias, átomos intersticiais e átomos substitucionais, como ilustrados na Figura 4.

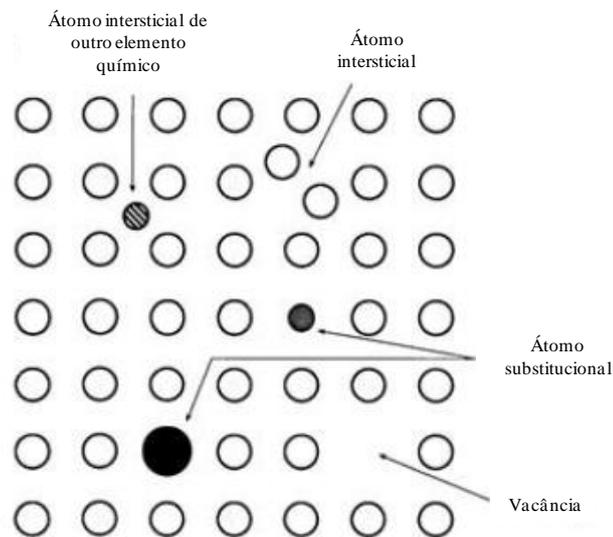


Figura 4 – Defeitos pontuais em materiais cristalinos
Fonte: Rahamam, 2003, p. 430

Outros dois tipos de defeitos intrínsecos constantemente visualizados em materiais cerâmicos são os defeitos de Schottky e os defeitos de Frenkel. O primeiro consiste na transferência de pares de íons (cátion e ânion) de dentro da rede cristalina para a superfície externa, mantendo a cristalinidade e neutralidade, formando vacâncias em suas antigas posições (Figura 5).

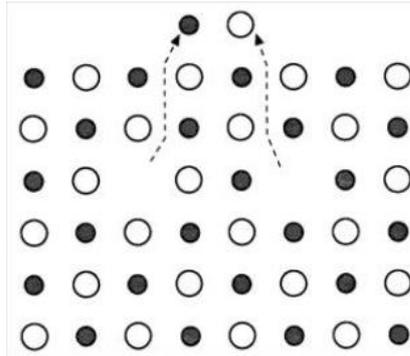


Figura 5 – Defeito de *Schottky* - ânion e cátion saem das posições originais com direção à superfície do material deixando vacâncias nas posições anteriores

Fonte: Rahaman, 2003, p. 434

O defeito de *Frenkel* é originado quando um átomo sai de sua posição original na rede cristalina e passa a ocupar uma posição intersticial, deixando também uma vacância em sua posição anterior (Figura 6).

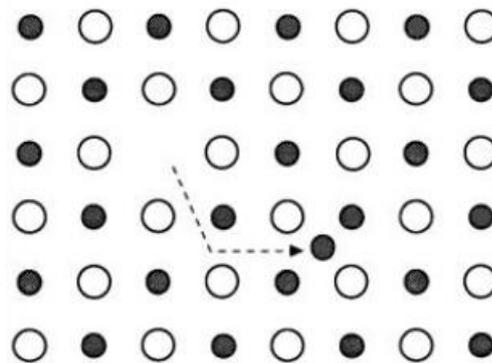


Figura 6 – Defeito de *Frenkel* – um átomo deixa sua posição original e passa a ocupar um interstício.

Fonte: Rahaman, 2003, p. 436

Os defeitos extrínsecos, assim como proposto pelo nome, são derivados de agentes externos, como a atmosfera contaminada ou a inserção de soluto (dopantes) no material cerâmico. Os dopantes são incorporados como solução sólida podendo ou não alterar a microestrutura e as propriedades mecânicas do material base. Apresentam valência igual ou diferente a dos elementos da rede cristalina. E por isso conseguem substituir simplesmente o elemento base da rede mantendo o equilíbrio elétrico, ou então são criadas vacâncias para neutralizar a diferença de cargas.

Os mecanismos de transporte de material são divididos em pelo menos seis modos, visualizados na Figura 7 e definidos na Tabela 1.

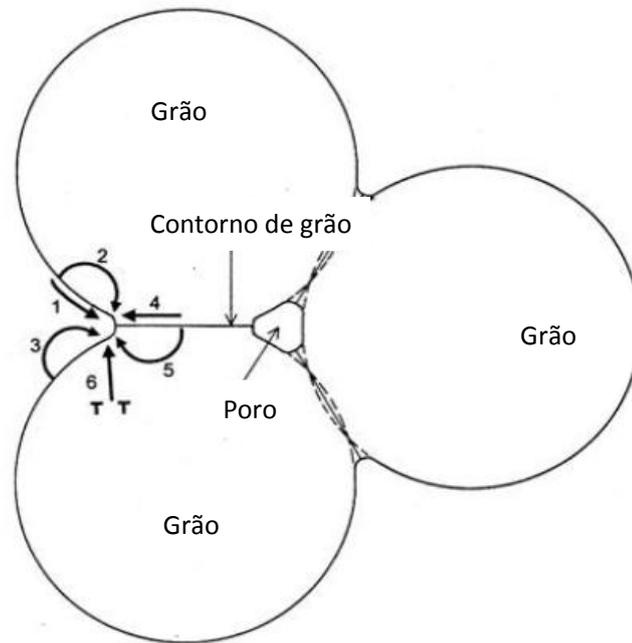


Figura 7 – Mecanismos de difusão: 1. Difusão de superfície; 2. Difusão de rede; 3. Vapor/Condensação; 4. Difusão por contorno de grão; 5. Difusão de rede; 6. Fluidez plástica;
Fonte: Rahaman, 2003, p. 472

Tabela 1 – Mecanismos de difusão

Nº	Mecanismos	Origem	Destino	Densif.	Não Densif.
1	Difusão de superfície	Superfície	Pescoços		x
2	Difusão de rede	Superfície	Pescoços		x
3	Vapor/Condensação	Superfície	Pescoços		x
4	Difusão por contorno de grão	Contorno de grão	Pescoços	x	
5	Difusão de rede	Contorno de grão	Pescoços	x	
6	Fluidez plástica	Discordâncias	Pescoços	x	

Fonte: Autor “adaptado de” Rahaman, 2003, p. 474

A divisão densificante / não densificante se dá por consequência da origem, destino e modo de transferência de matéria. Quando átomos são levados dos contornos de grãos até o poro, passando ou não pelo interior das partículas, então o transporte é densificante, pois a partícula perderá volume e sua massa será transferida para o poro. Já no caso dos mecanismos não densificantes, a movimentação atômica gera apenas um rearranjo na disposição do material, sem promover retração ou densificação.

Durante a sinterização todos estes mecanismos atuam concomitantemente, mas alguns possuem sua dinâmica favorecida e por isso predominam sobre os outros. A presença de defeitos, o número e tamanho de grãos, entre outros fatores, alteram a cinética de cada tipo de difusão, podendo favorecer ou dificultar a movimentação atômica respectiva.

Ou seja, se for mais favorável a propagação do mecanismo de número um (difusão de superfície), ele atuará com mais intensidade que os outros. O mesmo ocorre para o restante, incluindo os densificantes.

A força motriz para este comportamento está na diferença de potencial químico existente na região de contato entre partículas – os pescoços e suas superfícies livres. Potencial químico é um conceito abstrato e que, portanto, não pode ser mensurado. No entanto, sua relação com transporte de matéria é idêntica à relação de temperatura e transporte de energia, ou então, de pressão e transporte de momento. (KORETSKY, 2007).

Para exemplificar, na Figura 8, estão dispostos dois sistemas com temperaturas diferentes que quando forem colocados em contato promoverão a transferência de energia do sistema de maior temperatura para o de menor, em forma de calor, de modo a igualar as temperaturas e então atingir um equilíbrio. Neste caso, “ a temperatura poderia ser denominada como potencial térmico, uma vez que ela concede a força motriz para o equilíbrio térmico” (KORETSKY, 2007).

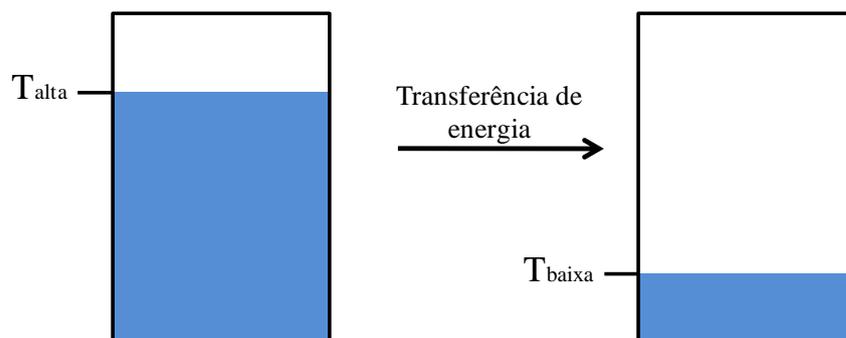


Figura 8 – Potencial térmico: dois sistemas com temperaturas diferentes, quando colocados em contato promoverão a transferência de energia até atingirem o equilíbrio térmico.

Fonte: Koretsky, 2007, pg. 262

A Figura 9 exibe a relação análoga dos sistemas exemplificados anteriormente com o potencial químico e a difusão de material. Nela estão dispostos dois sistemas com potenciais químicos diferentes para uma mesma espécie química (i). As razões para essa diferença de potencial podem estar relacionadas com a variação de temperatura, pressão, volume e até curvatura de superfície de partículas como o fenômeno presente no estudo em questão. São parâmetros conhecidos, mensuráveis que alteram o conceito abstrato de potencial químico.

Novamente, haverá o transporte de matéria do maior potencial químico para o menor até que eles se igualem e, portanto, o equilíbrio químico seja alcançado.

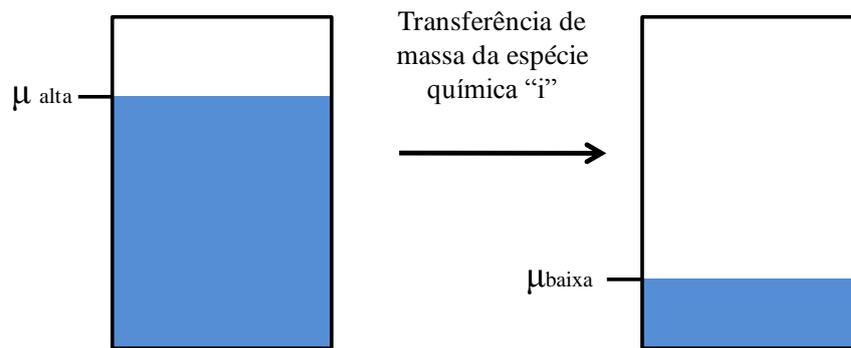


Figura 9 – Analogia de potencial térmico com potencial químico: Os sistemas quando colocados em contato promoverão a transferência de matéria do maior potencial químico para o menor até atingir o equilíbrio químico.

Fonte: Koretsky, 2007, pg. 262

O parâmetro de maior interesse ao estudo é a alteração do potencial químico de difusão em decorrência das mudanças de curvaturas de superfície da partícula. Esta variação de potencial químico induzirá o fluxo de átomos de maneira a reduzir a energia livre do sistema, sendo este fator de grande relevância para o desenvolvimento e controle da sinterização.

A Figura 10, ilustra um sólido formado por um elemento puro, com superfícies irregulares, formadas por curvaturas convexas e côncavas sucessivamente, no qual o único tipo de defeito presente são vacâncias. Sabendo-se que o posicionamento de menor energia para essa estrutura encontra-se na superfície totalmente plana, é evidente uma variação no potencial químico de difusão de matéria.

Assim sendo, o material que compõe a superfície convexa será transportado para a parte côncava buscando a geometria plana, a qual propiciará o posicionamento de menor energia livre do sistema. A movimentação contrária ocorrerá com as vacâncias, que terão seu fluxo orientado para as superfícies convexas.

Portanto, percebe-se que o potencial químico de difusão do material, na sinterização por estado sólido, é influenciado ou alterado, pela geometria de superfície das partículas, tornando-se força motriz para o processo de sinterização.

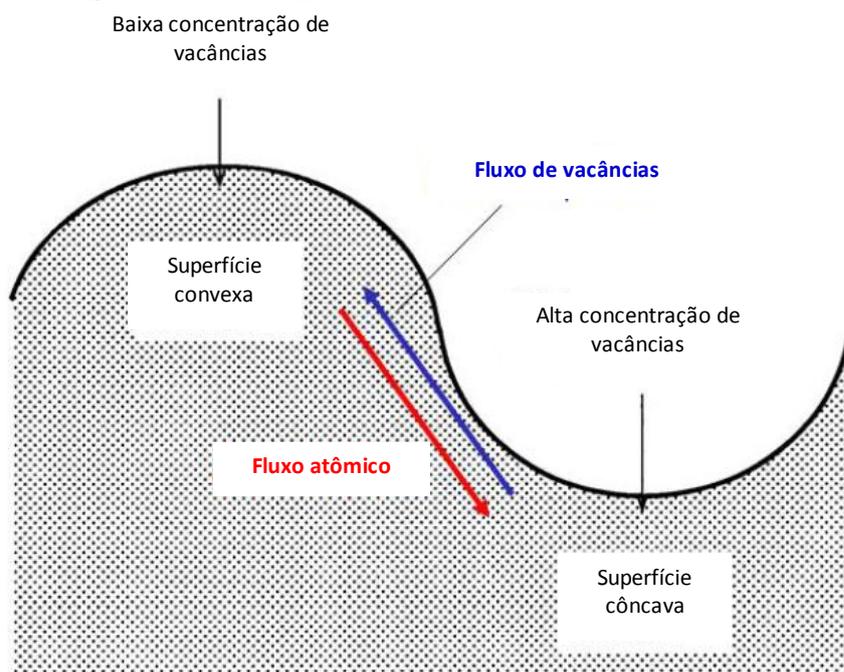


Figura 10 – Variação de potencial químico proveniente da diferença de curvatura de superfícies, originando um fluxo de vacância da curvatura côncava em direção à superfície convexa, buscando a geometria que forneça a menor energia livre para o sistema (superfície plana).

Fonte: Rahaman, 2003, pg. 456

A equação (4) descreve, de maneira geral, este mecanismo de transporte (REED, 1995 apud COBLE, 1973).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K \cdot \gamma \cdot a^3 \cdot D^* \cdot t}{k \cdot T \cdot d^n} \right)^m \quad (4)$$

Onde:

$\Delta L/L_0$ = retração linear ou taxa de sinterização

γ = energia de superfície

a^3 = volume atômico da difusão

D^* = coeficiente de difusão

k = constante de Boltzmann

T = temperatura

d = diâmetro da partícula

t = tempo

K = constante função da geometria

A incógnita “ m ” assume valores entre 0,3 e 0,5, enquanto que o expoente “ n ” assume valores muito próximos de 3. Esta equação descreve com boa aderência apenas o início do processo de sinterização. Quando os grãos começam a crescer, após o primeiro estágio da sinterização, se faz necessário o uso de um modelo matemático mais complexo.

Analisando a equação (4) percebe-se o efeito do tamanho das partículas sobre a taxa de sinterização, onde quanto menor o tamanho maior será a taxa. Além disso, pode-se, equivocadamente, observar que o aumento da temperatura resultará no decréscimo da taxa de sinterização, uma vez que a temperatura é inversamente proporcional à taxa. No entanto, o coeficiente de difusão “ D^* ”, também dependente da temperatura, oculta uma função exponencial que pode ser verificada na equação (5) ou equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q_d}{R \cdot T}\right)} \quad (5)$$

Onde:

D_0 = constante função do material

Q_d = Energia de ativação

R = constante dos gases

T = temperatura

Com isso, analisando novamente a equação (4), têm-se a temperatura como função exponencial no numerador e a mesma como função direta no denominador. Isto significa que ao aumentar o valor da temperatura, o saldo será um aumento da taxa de sinterização.

Dessa forma, a temperatura e o tamanho das partículas tornam-se fatores importantes para a sinterização. Pós de finas partículas podem ser sinterizados em temperaturas menores e em menor tempo do que pós com partículas aglomeradas ou maiores. Ainda, a sinterização é facilitada ao se fazer o tratamento térmico em maior temperatura, fenômenos evidenciados nas Figura 11a e Figura 11b.

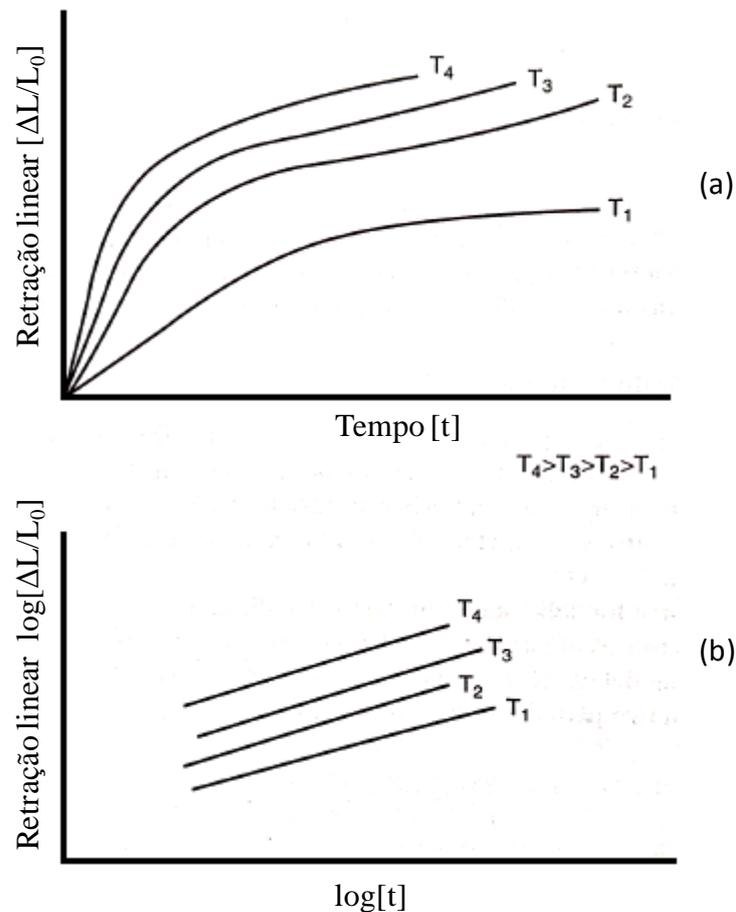


Figura 11 – Curvas típicas de sinterização – efeito da temperatura e tempo na densificação
 Fonte: Autor “adaptado de” Richerson, 2006, pg. 482

Contudo, a elevação excessiva da temperatura de sinterização deve ser cautelosa, pois ao passar pelo primeiro estágio da sinterização e chegar ao final do segundo, inicia-se o fenômeno de crescimento dos grãos do material com uma taxa elevada, isto é, muito pouco tempo é necessário para o grão atingir dimensões extensas.

De acordo com Rahaman (2003), o impasse desse evento é este crescimento acelerado dos grãos aumentar a probabilidade dos poros serem aprisionados entre partículas (grãos), não havendo tempo hábil para sua movimentação dos contornos de grãos até a superfície.

É importante recordar que, em se tratando de cerâmica, a ligação química entre átomos é do tipo iônica ou covalente. Assim sendo, a difusão de átomos deve ser ordenada, de modo a não provocar alterações de cargas elétricas na rede cristalina. Supondo a difusão de alumina, Al_2O_3 , o cátion Al^{3+} deve se difundir conjuntamente com o ânion O^{2-} . Trata-se de uma movimentação em pares, na qual o elemento que possui o menor coeficiente de difusão, irá

governar ou controlar esse deslocamento. Os íons podem assumir rotas diferentes, sendo que o de menor coeficiente de difusão irá propagar-se pela rota mais rápida (RAHAMAN, 2003).

3.2.5 Dióxido de estanho puro e denso

Apesar de muitos aspectos atrativos para o uso do dióxido de estanho, estudos apontam uma deficiência: a dificuldade de densificação no processo de sinterização quando puro, explicando talvez o motivo pelo qual se percebe uma escassez de informações no que diz respeito às propriedades mecânicas do SnO₂ puro e denso.

Sabe-se que a sinterização do dióxido de estanho puro é controlada por um mecanismo não densificante, fenômeno este muito parecido com o que ocorre em materiais covalentes não óxidos (como o carbetto de silício SiC e o nitreto de silício Si₃N₄). Assim sendo, o alto grau de covalência existente nas ligações entre estanho e oxigênio, é sugerido como uma possível influência para resistência à sua densificação (LEITE et al., 2003).

Alguns estudiosos desenvolveram pesquisas almejando uma explicação para esta ocorrência. Uns mencionam a difusão de superfície como o método mais provável de transporte de massa, promovendo o coalescimento de grãos sem a aproximação de centros de partículas (SHI, 1999 apud., LEITE et al., 2003). Outros explicam a não densificação do dióxido de estanho pelo desenvolvimento de uma microestrutura não densificante durante o processo de sinterização (GRESKOVICH, 1976 apud., LEITE et al., 2003).

No entanto, fazendo-se uma abordagem termodinâmica, segundo Leite et al. (2003), a densificação é contida através da alta proporção entre energia superficial dos contornos de grãos (γ_{GB}) pela menor energia superficial proveniente da interface sólido-vapor (γ_{GB}/γ_{SV})², criando um potencial químico capaz de promover a movimentação dos átomos no sentido da superfície das partículas, não havendo conseqüentemente o crescimento dos contornos de grãos que, por sua vez não preencherão os poros. Esta relação inibe a densificação mesmo em situações em que o poro esteja cercado por três grãos ou mais, neste caso, γ_{GB}/γ_{SV} deve ser maior que $\sqrt{3}$. Além disso, um poro se torna instável enquanto for cercado por um número inferior de grãos e a relação γ_{GB}/γ_{SV} for menor que $\sqrt{3}$.

O modo com que ocorre este deslocamento de matéria e o destino de sua movimentação é fundamental para a densificação ou não da estrutura. A Figura 12 ilustra um poro cercado por grãos.

² As siglas “GB” e “SV” são provenientes do inglês *grain boundary* e *solid/vapor* respectivamente.

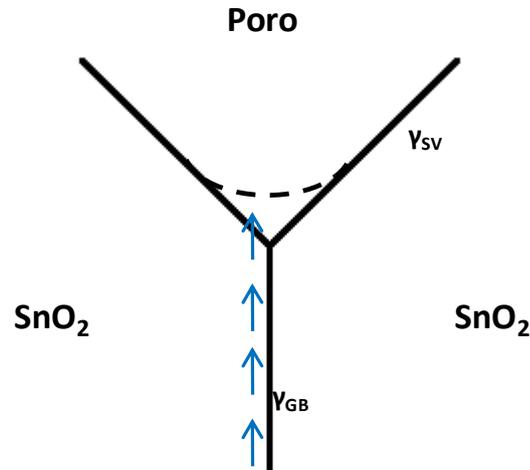


Figura 12 – Difusão do material dos contornos para os poros sem que haja sua densificação.
Fonte: Autor

Admite-se que os contornos de grãos possuam maior energia superficial que a interface líquido/vapor, chegando-se a proporções maiores que $\sqrt{3}$. A busca pela neutralidade energética induzirá o deslocamento de átomos dos contornos de grãos para a superfície, aglomerando-se na interface contorno de grão/superfície do poro, dando origem aos pescoços entre partículas.

Mas esta cinética presente na sinterização, para as condições descritas, consiste apenas em um rearranjo de átomos ou então em uma densificação local que não interfere na densificação macroscópica do material, uma vez que nenhum encolhimento macroscópico foi notado durante análises realizadas por Leite et al. (2003).

Leite et al. (2001) também afirma que, em baixas temperaturas, a sinterização de pós extremamente finos de SnO₂ puro é governada pela difusão de superfície, já em altas temperaturas o mecanismo atuante no transporte de massa durante a sinterização é a evaporação/condensação.

Portanto, a maneira mais eficaz para se produzir o SnO₂ denso é fazendo-se uso de aditivos, que dentro da cinética de sinterização do material promoverão ações que auxiliarão a densificação do mesmo. No entanto, o dióxido de estanho deixará de ser puro, estando este aditivado, e por isso uma etapa a mais no seu processamento deverá ser incrementada.

3.3 Aditivos

Mesmo em temperaturas de sinterização acima de 1500°C, o dióxido de estanho puro não densifica ou, apresenta contração localizada que não influencia na densificação do material. Este evento deve-se ao rearranjo atômico, onde cátions migram dos contornos de grãos para a interface sólido-vapor buscando reduzir seu potencial químico e, por não haver transporte de massa do centro das partículas para os poros, ou para os contornos de grãos, a densificação não ocorre.

Portanto, de algum modo este material deve ser sinterizado e densificado (quando requerido). Com esse objetivo é que se faz o uso de aditivos, isto é, elementos químicos que auxiliam a densificação do SnO₂ durante a sinterização.

Diversos elementos dopantes podem ser incorporados como aditivos de sinterização do dióxido de estanho. Por exemplo: Mn (manganês), Cu (cobre), Nb (nióbio), In (Índio), Sb (antimônio), Fe (ferro) e Ta (tântalo). Sendo que na confecção do pó cerâmico, um precursor de cada um dos elementos deve ser utilizado, ou seja, no caso do manganês – elemento adotado – fez-se uso do reagente MnCO₃ (carbonato de manganês).

O uso de dopantes em óxidos surgiu com o propósito de tornar possível o gerenciamento de alterações na superfície do material, visando obter uma microestrutura que permita o controle e a previsão das propriedades macroscópicas (CASTRO; PEREIRA; GOUVÊA, 2007).

3.2.6 Mecanismo de funcionamento

Sempre que um aditivo for introduzido em um pó cerâmico, os íons poderão desenvolver três fenômenos diferentes:

- a) Difundir para dentro do volume principal da partícula de SnO₂, formando uma nova microestrutura ou uma solução sólida;
- b) Nuclear uma segunda fase no composto;
- c) Migrar para superfície do material cerâmico.

No entanto, conforme Pereira et al. (2002), o íon de “Mn” só irá segregar na superfície do material se o decréscimo de energia obtido por esta nova localização for maior que o decréscimo de energia promovido pela infiltração do íon na rede cristalina.

Por uma abordagem química, o cátion “Mn” somente irá segregar na superfície do dióxido de estanho se seu número de oxidação e seu caráter de ligação química forem muito diferentes em relação à rede cristalina do interior dos grãos, mas não tão diferentes a ponto de promover a nucleação rápida de segunda fase.

De acordo com (LAS; GOUVÊA; SANO, 1999) a solubilidade do manganês na rede cristalina de SnO₂, é muito pequena, sendo abaixo de 40 ppm (0,004%) para uma sinterização feita à 1300°C, ou seja, até esta concentração, os íons de manganês são praticamente insolúveis à rede cristalina do dióxido de estanho, permanecendo-se segregados na superfície do SnO₂.

A presença do aditivo na superfície do dióxido de estanho altera a relação entre energias de superfície sólido-sólido e sólido-vapor (γ_{GB}/γ_{SV}), criando um desequilíbrio desse sistema e gerando uma tendência à movimentação atômica em direção aos contornos de grãos. Isto é, o contorno de grão irá crescer eliminando poros e os átomos da superfície se encaminharão para os pescoços formados diante dos contornos.

Assim sendo, o manganês quando segregado na superfície do SnO₂, possibilita a densificação da cerâmica, no entanto, deverá haver uma concentração mínima de 5×10^{-6} mol/m², para o início deste processo, ou seja, pequenas quantidades de aditivos permitem a densificação. (LAS; GOUVÊA; SANO, 1999).

Portanto, o manganês adquire o traço de um aditivo de superfície. Segundo Pereira et al. (2002, pg. 278) “a vantagem desta aplicação está na minimização de custos da fabricação de alguns sensores específicos e catalisadores, uma vez que elementos químicos ativos, os quais normalmente são mais onerosos, são restritos a uma monocamada sobre o material base”.

3.3 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos

A cerâmica é muito conhecida por sua resistência a altas temperaturas, resistência a riscos, abrasão, por possuir alta dureza, mas também por seu comportamento frágil em temperatura ambiente e por não se deformar plasticamente (CARTER; NORTON, 2007).

De modo geral ela possui alto ponto de fusão, explicando sua boa resistência a fluência. Além do mais, tem alta resistência ao desgaste, e por isso são muito utilizadas em ferramentas e rolamentos. De posse destes atributos, pesquisas e estudos voltados a esse material têm sido vastamente desenvolvidos (ANDERSON, 1995).

Outra característica intrínseca a este material é sua baixa densidade, resultado não só de sua formação por átomos leves como oxigênio, carbono, silício, alumínio entre outros, mas também por na maioria das vezes não possuir uma estrutura completamente compacta (valores de densidades exibidos na Tabela 2).

Dentre os aspectos positivos dos materiais cerâmicos, destaca-se o módulo de elasticidade, normalmente maior que o dos metais. Resultando em alta rigidez devido às ligações iônicas em óxidos simples e ligações covalentes em silicatos - ligações primárias, de maior energia (ASHBY, 1998).

Na Tabela 2, são exibidos os valores de módulos de elasticidade de metais e cerâmicos. Já na Tabela 3 se faz um comparativo entre metais não ligados, metais ligados e cerâmicos projetando os valores de dureza de cada material normalizados pelo módulo de elasticidade respectivo de cada um.

Tabela 2 – Comparação de módulo elástico e densidade entre materiais cerâmicos e metálicos

Material	Módulo elástico E (Gpa)	Densidade ρ (mg.m ⁻³)	Módulo elástico específico E/ ρ (Gpa/mg.m ⁻³)
Aços	210	7,8	27
ligas de Alumínio	70	2,7	26
Alumina, AL ₂ O ₃	390	3,9	100
Sílica, SiO ₂	69	2,6	27
Cimentos	45	2,4	19

Fonte: Ashby, 1998, pg. 177, 2ed

Tabela 3 – Normalização da dureza pelo módulo elástico de metais, ligas metálicas e cerâmicas

Metal puro	H/E	Ligas metálicas	H/E	Cerâmicas	H/E
Cobre	$1,2 \times 10^{-3}$	Bronze	9×10^{-3}	Diamante	$1,5 \times 10^{-1}$
Alumínio	$1,5 \times 10^{-3}$	Duralumínio	$1,5 \times 10^{-2}$	Alumina	4×10^{-2}
Níquel	$0,9 \times 10^{-3}$	Aço inoxidável	6×10^{-3}	Zircônia	6×10^{-2}
Ferro	$0,9 \times 10^{-3}$	Aço Baixa Liga	$1,5 \times 10^{-2}$	Carbeto de silício	6×10^{-2}
Média - Ordem de grandeza	1×10^{-3}		1×10^{-2}		8×10^{-2}

Fonte: Ashby, 1998, pg. 177.

Os motivos para tal comportamento estão fortemente relacionados aos tipos de ligações existentes em ambos os materiais. No caso de metais, a natureza de ligação que une os átomos constituintes deste material é a ligação metálica ou nuvem eletrônica, na qual, os átomos individualmente estão equilibrados de acordo com a relação entre carga positiva, existente no núcleo do mesmo (representada pelos prótons), com as cargas negativas, representada pelos elétrons, os quais orbitam os núcleos atômicos existentes por toda a extensão do metal.

Isto é, os elétrons são compartilhados comumente por todos os átomos metálicos. Portanto, eles se movimentam livremente no interior do material provendo a estabilização e neutralização dos átomos da rede, como pode ser visualizado na Figura 13. Trata-se de um tipo de ligação não localizada e de menor energia que a iônica ou covalente (DOWLING, 2007).

Em contraste há a cerâmica, formada por ligações iônicas e covalentes as quais funcionam com a doação, recebimento ou compartilhamento de elétrons. Como resultado, estas ligações são localizadas e se algum átomo, no caso íon, for deslocado de posição, os íons subsequentes apresentarão resistência a essa movimentação, pois suas cargas estão neutralizadas com os íons ao seu redor. Quanto maior for a distanciação ou aproximação entre os íons, maior será a carga oposta ao movimento, de acordo com a Figura 14.

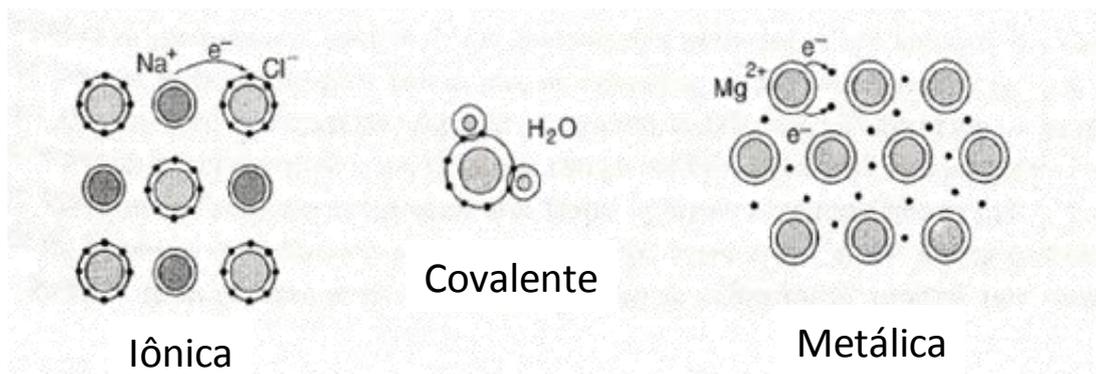


Figura 13 - Tipos de ligações atômicas.
Fonte: Dowling, 2007, p.26.

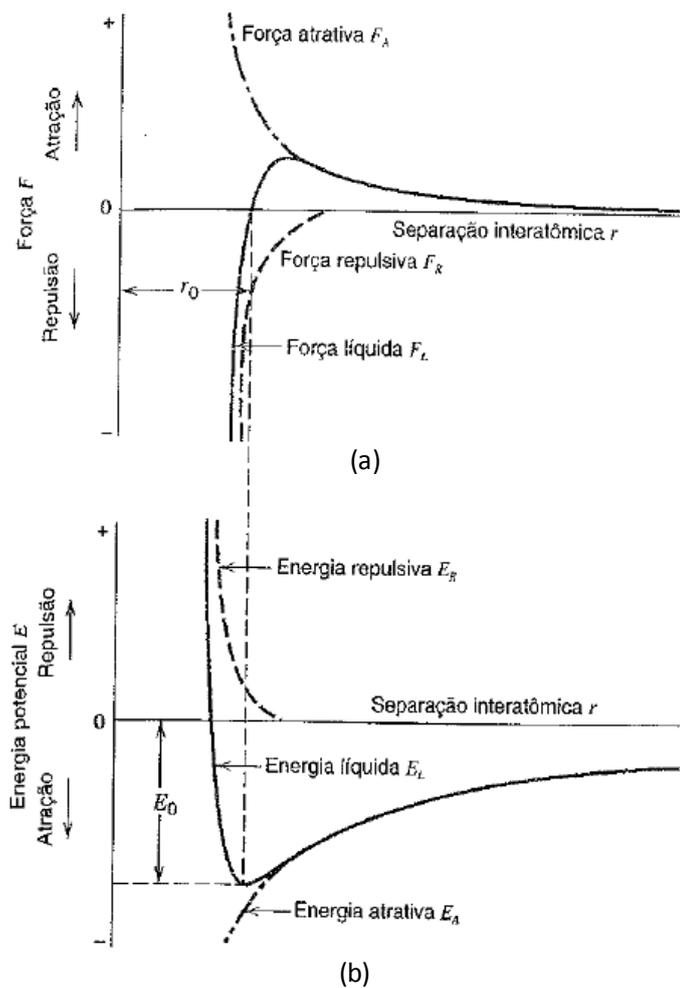


Figura 14 - Energia de ligação em função da distância interatômica
 Fonte: Callister, 2000, p. 13.

Materiais cerâmicos e metálicos, como dito anteriormente, são formados por uma rede cristalina, ou seja, é a repetição de um modelo de organização denominado por célula unitária. No caso do dióxido de estanho, esse modelo é chamado por estrutura rutilica, podendo ser exemplificado pela Figura 1, já exibida no subtópico 3.1.

3.3.1 Deformação Elástica

Em termos gerais, a deformação elástica é conhecida por uma deformação em que ao aplicar e retirar determinada tensão de um material, o mesmo deforma-se e em seguida retoma seu formato original.

Isto é, uma deformação associada com o alongamento, e não com a quebra, das ligações químicas entre os átomos do sólido. Esta mesma tensão aplicada à peça altera a

distância entre os átomos que a constituem, e a intensidade desta mudança depende da natureza do material, de sua estrutura e de suas ligações atômicas (DONWLING, 2007).

Como visto na Figura 14, os átomos tendem a se acomodar na posição em que lhes são demandadas menor energia. Quando este equilíbrio é afetado por uma força externa, no caso a tensão aplicada, ao se aproximarem ou afastarem, maior energia será precisa para continuar sua movimentação. Conseqüentemente, maior força deverá ser exercida, aumentando então a tensão no material.

Segundo Downling (2007) esse deslocamento tem um limite. Na Figura 14a pode-se observar que a energia potencial em função da distância interatômica passa por um vale, ou seja, uma região de menor energia, coincidindo com a distância de força igual a zero da Figura 14b. Se os átomos forem aproximados, esta energia cresce exponencialmente representando a força de repulsão entre eles. Caso sejam distanciados, a energia potencial sofre um incremento, e conjuntamente, a força de atração decai até seu desaparecimento. Isto é, os átomos já perderam influência um sobre o outro devido à grande distância que os separam, sendo este o momento em que as ligações foram rompidas. Para isso, uma energia maior do que a energia de ligação entre eles foi fornecida pela carga externa aplicada.

Definindo tensão como determinada carga sobre uma parte de área, e deformação como a taxa de mudança na distância x_e (distância de equilíbrio entre os átomos) e tendo como referência a curva de força em função da distância interatômica (Figura 14), têm-se:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{x - x_e}{x_e} \quad (7)$$

Ainda, fixa-se o módulo de Young “E” como a inclinação, da curva tensão vs deformação, que tangencia o ponto x_e . Ou seja, o módulo elástico é uma característica distinta para cada material, dada a diferença de tipos de ligações e valores de energias de ligações encontradas nos diversos materiais, estando diretamente relacionado apenas com a deformação elástica (DOWNLING, 2007).

Assim sendo:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \xrightarrow{\text{para } x = x_e}$$

$$E = \frac{x_e}{A} \frac{dF}{dx} \text{ para } x = x_e \quad (8)$$

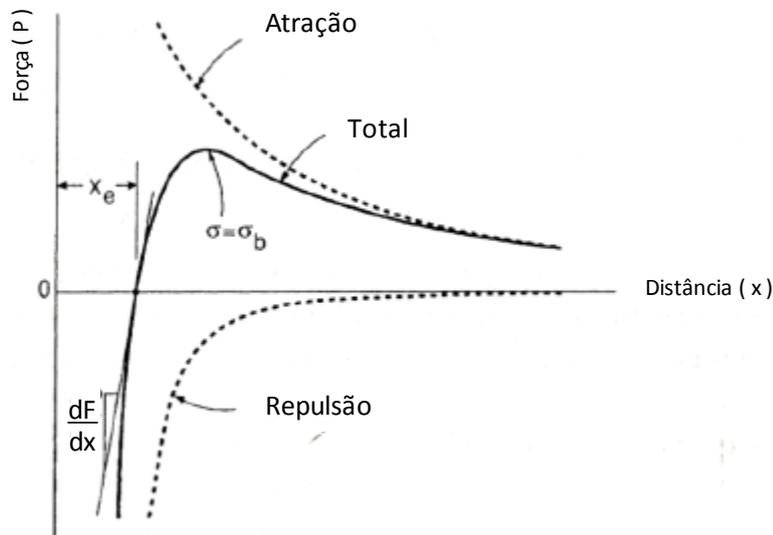


Figura 15 - Variação das forças de atração e repulsão entre átomos de acordo com a distância entre si
Fonte: Dowling, 2007, p.35.

Resumidamente, a tensão e deformação são relacionadas da seguinte maneira:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (9)$$

Sendo “E” (módulo elástico ou módulo de Young), a constante de proporcionalidade entre tensão e deformação. Também pode ser interpretada como a quantidade de tensão necessária para produzir uma unidade de deformação elástica.

A magnitude do módulo de elasticidade está inteiramente relacionada com a resistência das ligações químicas do material. Quanto mais forte for a ligação química, maior será a tensão necessária para provocar uma unidade de deformação elástica, conseqüentemente, maior será o módulo elástico, por exemplo, diamante ($E=1035\text{GPa}$). O contrário também é verdadeiro, NaCl é um exemplo de cerâmica com ligações fracas e, portanto, possui módulo elástico pequeno ($E=44,2\text{GPa}$) (RICHERSON, 2006).

Esta relação de módulo de Young com ligações atômicas tem validade para qualquer material. Cerâmicos são os que possuem maior energia de ligação, comparativamente aos outros materiais, portanto com maior módulo elástico. Os metais seguem esta tendência, porém, a ligação do tipo nuvem eletrônica é de menor energia que as iônicas e covalentes,

constituintes do material cerâmico, resultando em um módulo de elasticidade menor. Abaixo dos metais encontram-se os materiais orgânicos, como polímeros em geral, os quais são, em grande parte, compostos por ligações químicas de Van der Waals, ou seja, ligações químicas secundárias de menor intensidade.

Outra consideração importante no tratamento de módulo elástico está na orientação cristalográfica dos compostos. Este fator torna-se muito importante no caso de materiais monocristalinos. O módulo elástico pode assumir valores altos na orientação [111] e baixos na orientação [100] do monocristal. Isto ocorre pois a primeira orientação trata-se da direção de maior empacotamento atômico. Como exemplo têm-se um monocristal de ferro, que assume valores de $E=282\text{GPa}$ na direção [111] e valores de $E=124\text{GPa}$ na direção [100] (RICHERSON, 2006).

No entanto, materiais cerâmicos são, em sua maioria, policristalinos com orientação randômica. Sendo assim, o módulo elástico destes compostos é uma média dos módulos elásticos de cada orientação cristalina. Ou seja, o módulo de elasticidade assume comportamento isotrópico, uma vez que os grãos estão aleatoriamente orientados. (DOWLING, 2007).

O módulo elástico também pode ser influenciado pela temperatura de trabalho do componente. A Figura 16 exibe o comportamento do módulo elástico de materiais cerâmicos com a variação da temperatura (RICHERSON, 2006).

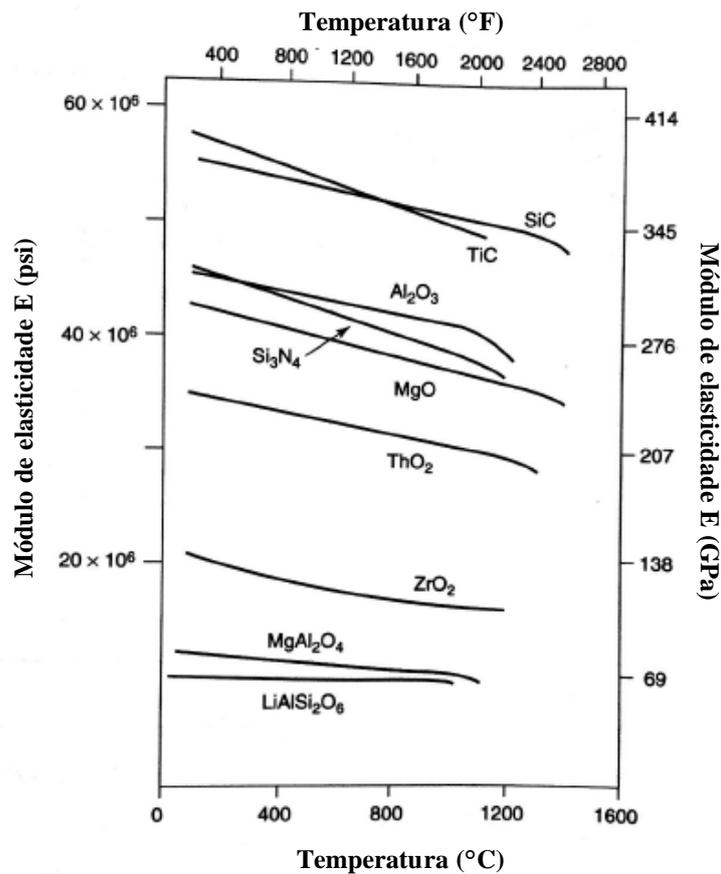


Figura 16 - Variação do módulo de elasticidade em função da temperatura
 Fonte: Richerson, 2006, p.215.

A maioria dos materiais cerâmicos em temperatura ambiente se deforma elasticamente até sua fratura, sem a presença de deformação plástica. Este tipo de ruptura é conhecido como fratura frágil, tornando-se a característica mais crítica de uma cerâmica quando destinada a aplicações estruturais.

Os metais também se deformam elasticamente, no entanto, uns apresentam comportamento frágil rompendo antes de haver deformação plástica como o caso do ferro fundido e outros se comportam de maneira dúctil, isto é, há a presença de deformação plástica após o comportamento elástico, resultando na deformação definitiva do material e no rompimento do tipo taça-cone (RICHERSON, 2006). Os comportamentos mecânicos descritos estão exemplificados nos gráficos da Figura 15.

A seguir, serão apresentados gráficos que descrevem o comportamento de materiais cerâmicos (Figura 17a), materiais metálicos como alumínio (Figura 17b) e materiais metálicos de ligas de ferro carbono (Figura 17c).

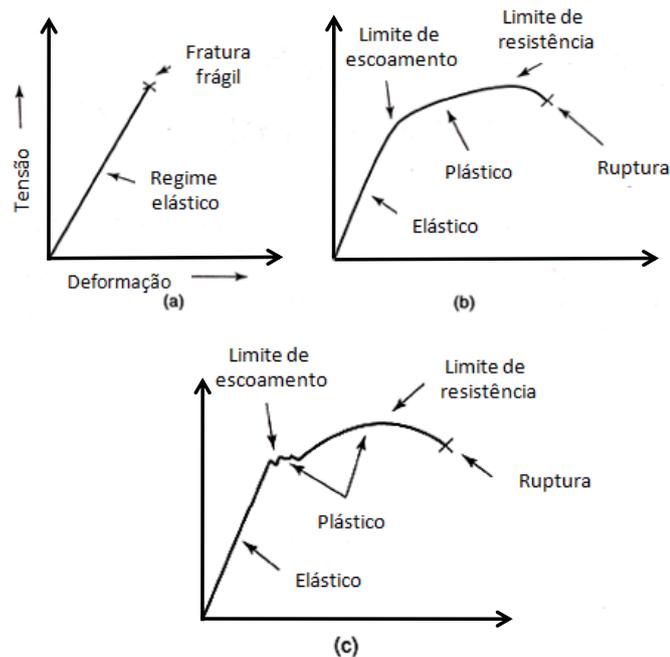


Figura 17 – Representação do comportamento mecânico dos materiais: Cerâmicos (a), materiais metálicos como alumínio ou cobre (b) e materiais metálicos de ligas ferro-carbono (c).

Fonte: Richerson, 2006, p. 212.

No entanto, como citado anteriormente, nem todas as cerâmicas possuem apenas caráter frágil em temperaturas ambientes. Materiais como LiF, NaCl, e MgO se submetem a deformação plástica nestas condições, principalmente em situação de carga contínua (RICHERSON, 2006).

A característica comum a estas cerâmicas é sua microestrutura de Sal rocha, a qual possui simetria cúbica e por conseqüência, há a presença de vários sistemas de deslizamento, ou escorregamento que possibilitam a deformação plástica por movimentação de discordâncias.

3.3.2 Resistência teórica

A resistência teórica é a tensão necessária para quebrar ligações atômicas e separar a estrutura em dois planos de átomos. Na maioria dos materiais policristalinos, a fratura ocorre nos planos de maior empacotamento atômico ou maior densidade atômica, como visualizado na Figura 18. No caso de materiais amorfos como vidros, a fratura não acompanha esta tendência, uma vez que sua organização microestrutural randômica não permite a existência de planos preferenciais de fratura ou de maior densidade atômica (CARTER; NORTON, 2007).

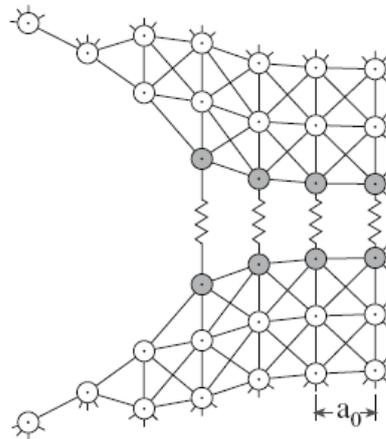


Figura 18 – Fratura ocorrendo ao longo do plano cristalino de maior empacotamento
 Fonte: Carter; Norton, 2007, p. 326.

A Figura 19 ilustra um gráfico da tensão aplicada em função da distância entre planos atômicos “X”. Com ela é possível verificar o momento em que a tensão aplicada ao material torna-se igual à resistência teórica de ligação entre átomos (σ_{th}), resultando no rompimento e separação de planos atômicos.

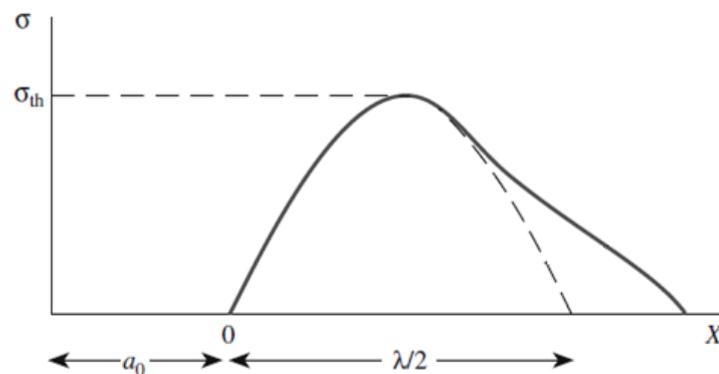


Figura 19 – Gráfico de tensão em função da distância interatômica
 Fonte: Carter; Norton, 2007, p. 326.

Supostas cerâmicas em que não há plasticidade e nem defeitos, este valor de tensão é a resistência teórica de ruptura do material. Não pode ser simplesmente adotada com referência, pois dificilmente ensaios laboratoriais conseguirão atingir tais números, no entanto esta abordagem permitiu aproximações e considerações capazes de aproximar este efeito teórico com o real.

A equação (10), desenvolvida por Orowan, estima a tensão limite de resistência teórica dos materiais sobre tração.

$$\sigma_{teo} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma}{a_0}} \quad (10)$$

Sendo que “E” é o módulo elástico ou módulo de Young do material em estudo, “a₀” é à distância interatômica, e “γ” a energia necessária para fraturar o material dividindo-o em duas novas partes, isto é, a energia de equilíbrio das superfícies criadas.

Em cerâmicas, a tensão limite de resistência real varia constantemente em torno de um décimo da tensão teórica, criando uma zona de atenção para materiais que sejam utilizados em aplicações estruturais (CARTER; NORTON, 2007).

Aplicando-se valores típicos de “γ”, “a₀” e “E”:

$$\frac{E}{10} \leq \sigma_{teo} \leq \frac{E}{5}$$

A Tabela 4 informa os valores de resistência teórica calculados pela equação de Orowan para diferentes materiais.

Tabela 4 – Valores de resistência teórica para diferentes materiais

Material	Direção	E (GPa)	γ (J/m ²)	σ _{teo} (GPa)
α-Fe	<111>	132	2	30
Si	<111>	188	1,2	32
NaCl	<100>	44	0,25	6,3
MgO	<100>	245	1,2	37
Al _s O ₃	<0001>	460	1	46

Fonte: Carter; Norton, 2007, p. 327.

No entanto, valores de um décimo da resistência teórica podem ser atingidos apenas em situações restritas, como por exemplo, em fibras de silício (fibra de vidro), fibras ou whiskers de safira ou carbonetos de silício. Mesmo assim, ainda serão alcançados valores de resistências equivalentes apenas à metade da resistência teórica calculada por Orowan. Já no caso de objetos cerâmicos com maiores dimensões, como o caso dos corpos de prova de SnO₂, tais resistências reais poderão ser da ordem de um centésimo ou até um milésimo da resistência teórica calculada por Orowan.

Este contraste exagerado entre tensões teóricas e tensões reais é fruto da presença de falhas na superfície ou no interior da estrutura do material. Falhas estas que podem ser originadas no processamento ou estarem presentes na estrutura do composto. Estes defeitos resultam em concentradores de tensão, os quais ampliarão a tensão imposta externamente ao material, conduzindo o objeto à ruptura precoce (RICHERSON, 2006). Isto explica o fato de fibras cerâmicas suportarem tensões de rupturas maiores do que corpos de provas retangulares ou pastilhas, pois os defeitos existentes na fibras/wiskers são muito menores e consequentemente concentram menos tensões.

A Tabela 5, faz a comparação entre tensões limites de resistência teórica e real

Tabela 5 - Comparação entre tensões limite de resistência teórica e real

Material	E	Tensão limite de resistência estimada teórica	Tensão limite de resistência real em fibras	Tensão limite de resistência de corpos de provas policristalinos
	GPa (psi)	GPa (psi)	GPa (psi)	GPa (psi)
Al ₂ O ₃	380 (55 x 10 ⁶)	38 (5,5 x 10 ⁶)	16 (2,3 x 10 ⁶)	0,4 (60 x 10 ⁶)
SiC	440 (64 x 10 ⁶)	44 (6,4 x 10 ⁶)	21 (3,0 x 10 ⁶)	0,7 (100 x 10 ⁶)

Fonte: Richerson, 2006, p.217.

3.3.3 Concentradores de tensão e modos de carregamento

Antes da abordagem a respeito de concentradores de tensão, é essencial uma análise dos modos de carregamentos de uma fratura, dividindo-se em três cenários diferentes. Existem três tipos de carregamentos.

O primeiro é o modo de abertura da trinca, com uma tensão aplicada perpendicularmente ao seu plano de propagação.

Já o segundo é o modo de cisalhamento, com uma tensão aplicada paralelamente ao plano da trinca e a outra longitudinalmente à direção da mesma.

E o modo 3 apresenta tensões com cargas paralelas ao plano da trinca, porém perpendiculares à sua direção, mais conhecido como rasgamento. Os três modos são ilustrados na Figura 20.

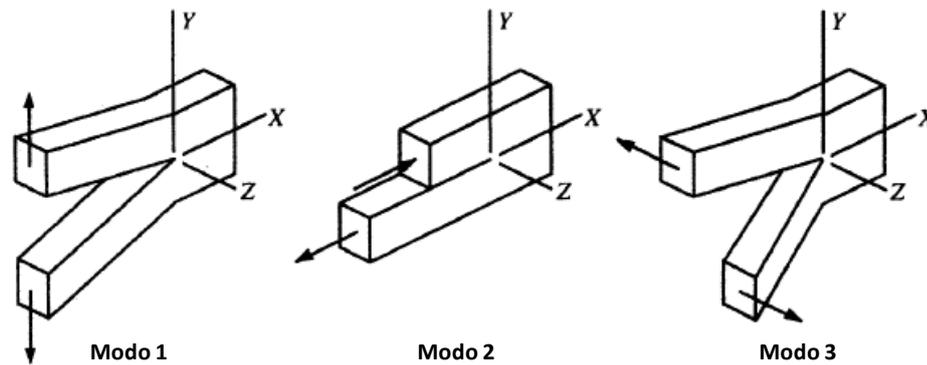


Figura 20 - Modos de carregamento: Modo 1 – abertura; Modo2 – cisalhamento; Modo3 – rasgamento;
Fonte: Richerson, 2006, p.230.

O material cerâmico é muito suscetível a falhar através do modo 1 de carregamento, tornando-se a situação mais comum e mais estudada para este tipo de material. Este fator de concentração de tensões é identificado por K_{IC} (1 refere-se ao modo de carregamento e “C” à situação crítica).

Por definição:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_f \cdot \sqrt{\pi \cdot c} \quad (11)$$

Em que “Y” é um adimensional dependente da configuração da trinca e do modo de carregamento, “ σ_f ” é a tensão de ruptura e “c” é o tamanho do defeito crítico (aquele a partir do qual a trinca se propagará, pois possui o maior fator de concentração entre todos os outros defeitos existentes na amostra).

Para uma trinca interna elíptica de comprimento “2c” e carregamento por tração, o adimensional $Y = \pi^{1/2}$. No caso de uma trinca superficial de comprimento “c” e carregamento por tração, o adimensional $Y = (\pi/2)^{1/2}$.

Trata-se de uma relação direta entre tensão e tamanho de defeito, conseguindo-se controlar um destes parâmetros, pode-se trabalhar com o outro. No caso de cerâmicos, quanto melhor for o processamento, ou seja, menos defeitos forem embutidos no material, maior será a tensão de ruptura do mesmo.

O K_{IC} é uma propriedade intrínseca a cada material, relacionado diretamente com a resistência mecânica do mesmo e, conseqüentemente, com a energia de ligação entre os átomos que o constituem. O ponto de fusão dos materiais está totalmente associado à energia de ligação destes átomos, quanto maior a temperatura de fusão, maior é a energia de ligação

interatômica. No entanto, há uma contradição, pois cerâmicos possuem ponto de fusão muito maior que metais e seu K_{IC} é muito menor.

Isto se deve à capacidade dos metais de se deformarem plasticamente. Esta ocorrência induziu uma investigação mais criteriosa a respeito do fator concentrador de tensões, constatando-se que o K_{IC} deve ser separado em duas vertentes, o K_{IC} intrínseco, já discutido, e o K_{IC} extrínseco, relacionado com a mobilidade de átomos proporcionado a ductilidade ou fragilidade de cada material (RICHERSON, 2006).

Portanto:

$$K_{IC} \text{ intrínseco cerâmicos} > K_{IC} \text{ intrínseco metais}$$

(↑ temp. fusão ↑ energ. lig.) (↓ temp. fusão ↓ energ. lig.)

$$K_{IC} \text{ extrínseco cerâmicos} < K_{IC} \text{ extrínseco metais}$$

(não há plasticidade) (há plasticidade)

Griffith, em 1920, sugeriu que tal fenômeno estava relacionado com a presença de falhas, as quais atuariam como concentradores de tensão. Um indício da confirmação desta hipótese está nas fibras cerâmicas, através das quais Griffith elaborou um estudo das tensões de ruptura em função do diâmetro de cada uma delas, ilustrados na Figura 21.

Com a diminuição do diâmetro das fibras, menor será a probabilidade de se encontrar defeitos e seus tamanhos serão reduzidos, conseqüentemente a resistência de ruptura do material aumenta.

Desta análise pode-se inferir que há uma relação muito importante entre defeitos e probabilidade de fratura.

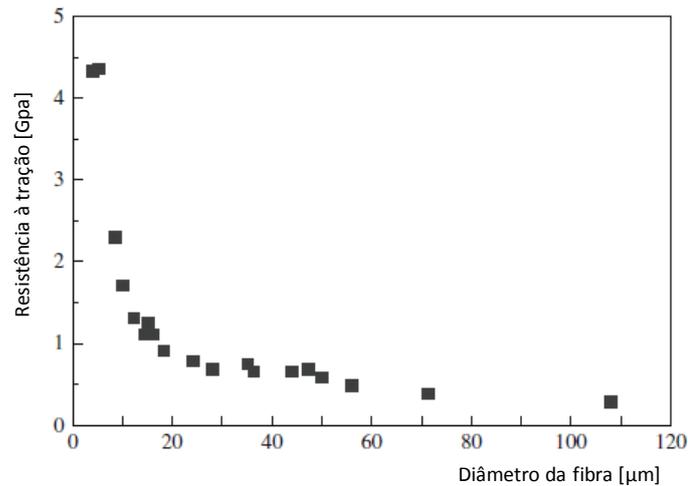


Figura 21 - Resistência à tração de fibras em função de seu diâmetro
 Fonte: Carter, Norton, 2007, p.328d.

Griffith fez uma abordagem termodinâmica, afirmando que uma trinca só se propagaria se a energia necessária para neutralizar as novas superfícies criadas na ruptura do material for compensada pela energia elástica armazenada disponível.

A energia elástica armazenada pode ser descrita como:

$$U_e = \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot c^2}{E} \quad (12)$$

Neste caso, a incógnita “U” refere-se à energia, e “E” diz respeito ao módulo elástico. O algarismo “c” reporta o tamanho de trinca e “σ” reporta a tensão aplicada.

Em contrapartida, a energia de equilíbrio das superfícies define-se por:

$$U_s = 4 \cdot c \cdot \gamma \quad (13)$$

Sendo “Us” a energia de equilíbrio de superfícies, “c” o tamanho de trinca e “γ” a energia de superfície. Com estas duas funções, pode-se plotar um gráfico qualitativo (Figura 22) para a análise da soma de seus efeitos, denominada como energia total do sistema. É evidente que a curva da energia elástica terá comportamento parabólico (função de 2º grau), em contrapartida, haverá a curva da energia de superfície comportando-se linearmente (RICHERSON, 2006).

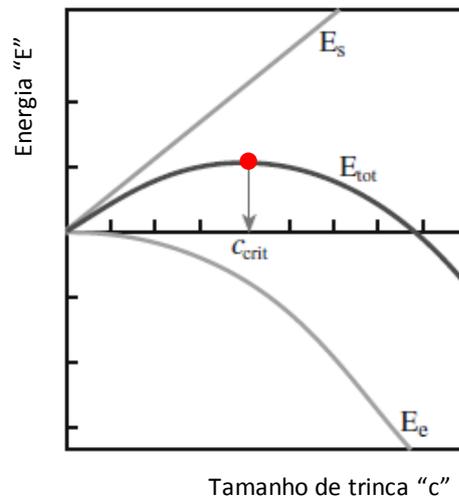


Figura 22 - Determinação do tamanho de trinca crítico pela abordagem termodinâmica de Griffith
 Fonte: Carter; Norton, 2007, p.328.

Do gráfico, verifica-se um ponto máximo da energia total do sistema, o qual corresponde ao tamanho de trinca crítico “ c_{crit} ”. Isto significa que trincas menores que o “ c_{crit} ” serão estáveis e não se propagarão. Se o contrário acontecer, a trinca será instável para a solicação atuante, e se propagará buscando esta neutralidade de energia.

Assim sendo, a abordagem termodinâmica proposta por Griffith sugere uma nova equação para a descrição deste fenômeno:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot c}} \quad (14)$$

Com ela, é possível relacionar a tensão de fratura com as propriedades do material, sendo “ σ_f ” a tensão de fratura, “ E ” o módulo elástico/Young, “ γ ” a energia de superfície do material e “ c ” o comprimento da trinca (CARTER; NORTON, 2007).

Esta expressão possui boa aderência para vidros, porém quando aplicado em cerâmicas policristalinas, os valores de tensão de fratura obtidos em ensaios representavam apenas 10% dos calculados pela teoria de Griffith.

Então Orowan percebeu que além da energia necessária para romper ligações químicas, havia uma segunda destinação da energia elástica armazenada no sistema, a mínima deformação plástica existente na extremidade da trinca. O que explica a aderência dos resultados quando aplicados apenas em vidros, pois estes possuem organização amorfa ou

ausência de organização microestrutural, não permitindo o alinhamento de cátions e ânions impedindo a formação de linhas de discordâncias, conseqüentemente, não haverá plasticidade. (RICHERSON, 2006)

Portanto Orowan acrescentou uma parcela de dissipação de energia para a deformação plástica na extremidade da trinca:

$$\gamma_{efet.} = \gamma_0 + \gamma_{plást.}$$

Dessa forma tem-se:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma_{efet.}}{\pi \cdot c}} \quad (15)$$

E o fator de concentração de tensões resulta-se em:

$$K_{IC} = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma_{efet.}} \quad (16)$$

Caso o material não seja perfeitamente frágil, haverá mecanismos de dissipação da energia originada pela movimentação elástica dos cátions e ânions cerâmicos, atuando em paralelo com a criação de novas superfícies obtidas pela propagação da trinca. Por isso criou-se um termo “ G_c ”, que significa a taxa de liberação de energia ou força de propagação da trinca. Definindo-se como:

$$G_c = \frac{dU_e}{dc} = \frac{-2\pi \cdot \sigma^2 \cdot c}{E} \quad (17)$$

Ao mesmo tempo criou-se o termo “ R ”, representando a resistência à propagação da trinca. Isto é:

$$R = \frac{dU_s}{dc} = 4.\gamma \quad (18)$$

Ao plotar um gráfico qualitativo destes dois fatores “ G_c ” e “ R ” em função de “ c ” – tamanho de trinca – têm-se (Figura 23):

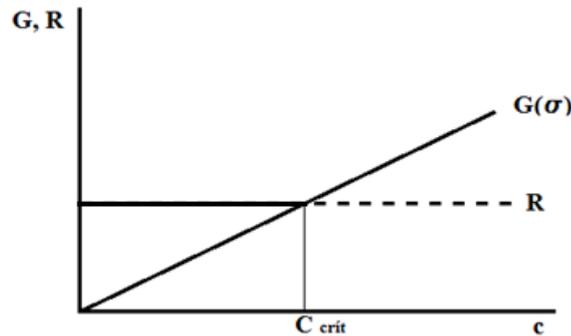


Figura 23 – Curvas para determinação do tamanho crítico de trincas para determinados valores de G e R
 Fonte: Adaptado de Anderson, 2 ed., 1995, p. 47

Na Figura 23, pode-se observar um ponto de intersecção entre as funções, sendo este tamanho de trinca crítico para aquelas condições de solitação. Fica estabelecido o tamanho de trinca crítico como o tamanho de defeito para a tensão estabelecida que propagará a trinca dominante existente no material.

Percebe-se que ambas as funções são dependentes de “ σ ”, ou seja, se alterada a tensão de solitação do material, as condições são modificadas e, portanto, o tamanho de trinca crítico passa a ser outro.

Após a década de 70, estudos comprovaram que a propagação da trinca provoca alterações na estrutura do material, ativando mecanismos que alteram o comportamento da curva “ R ”, como ilustrado na Figura 24.

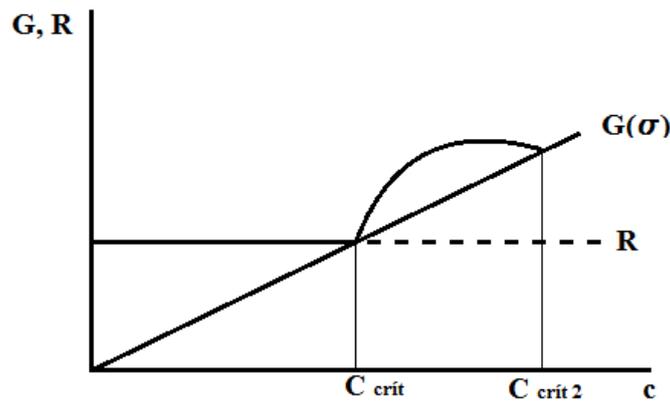


Figura 24 – Ativação de mecanismos durante a propagação da trinca responsável por aumentar o valor de R e consequentemente atingir maiores valores de tamanhos críticos de trinca.

Fonte: Adaptado de Anderson, 2 ed., 1995, p. 47

Assim sendo, uma nova variável é adicionada à equação de Orowan (19), representando o acréscimo de energia devido à interação da trinca com a microestrutura do material “ $\Delta\gamma$ ”.

$$\gamma_{eff\,corrig.} = \gamma_0 + \gamma_{plást.} + \overline{\Delta\gamma} \quad (19)$$

Portanto:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2 \cdot \xi \cdot \gamma_{efet\,corrig.}}{\pi \cdot c}} \quad (20)$$

Becher (1991 apud WACHTMAN; CANNON; MATTHEWSON, 2009), catalogou a tenacidade à fratura de vidros e monocristais cerâmicos na faixa de 0,5 até 2 MPa.m^{1/2} e determinou que para cerâmicas policristalinas, sem o emprego de mecanismos de tenacificação microestrutural, a tenacidade à fratura está em torno de 5 MPa.m^{1/2}.

Para se atingir uma resistência mecânica de 800MPa com estes dados de tenacidade às fraturas, o raio de curvatura máximo de trinca existente no material deverá ser de 30μm. Ou seja, para se fabricar peças estruturais com tais propriedades, um extremo controle do processamento deverá ser efetuado com o objetivo de diminuir o tamanho máximo de defeitos, partindo desde a síntese ou preparação do pó até a sinterização. E mesmo assim, a utilização de cerâmicas em aplicações estruturais, deverá ser muito bem dimensionada pois caso as tensões de trabalho estejam próximas da resistência à fratura deste material, ele poderá romper subitamente (WACHTMAN; CANNON; MATTHEWSON, 2009).

3.3.4 Mecanismos de tenacificação da fratura

Tanto a resistência quanto a tenacidade à fratura, podem ser associadas ao tamanho crítico de defeito existente no material, representado pela equação (21), de Griffith.

Rearranjando, têm-se:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{IC}}{\sqrt{a_c}} \quad (21)$$

Sendo “Y” um parâmetro dependente da trinca existente e do formato do corpo de prova, “K_{IC}” o fator concentrador de tensões ou índice de tenacidade à fratura, “σ_f” a tensão de ruptura e “a_c” o tamanho do defeito crítico. É evidente a relação direta entre aumento de resistência a fratura “σ_f” com a diminuição do tamanho de defeito crítico “a_c”, que implica diretamente na geometria do material, possibilitando a existência de defeitos menores. (STEINBRECH, 1992).

Não somente a redução da escala estrutural do material, mas também a inserção de uma segunda fase no mesmo promove resultados favoráveis à tenacificação da fratura, uma vez que a tensão acumulada na ponta da trinca crítica é, por consequência, atenuada.

No entanto, refinamento microestrutural e incorporação de inclusões estando sob tensão, são mecanismos de tenacificação incapazes de reduzir consideravelmente a sensibilidade dos defeitos e a tendência de fratura frágil existente nos materiais cerâmicos (STEINBRECH, 1992).

A Figura 1, ilustra ensaios mecânicos realizados com cerâmicas comerciais, informando a resistência mecânica e a tenacidade à fratura de cada uma delas.

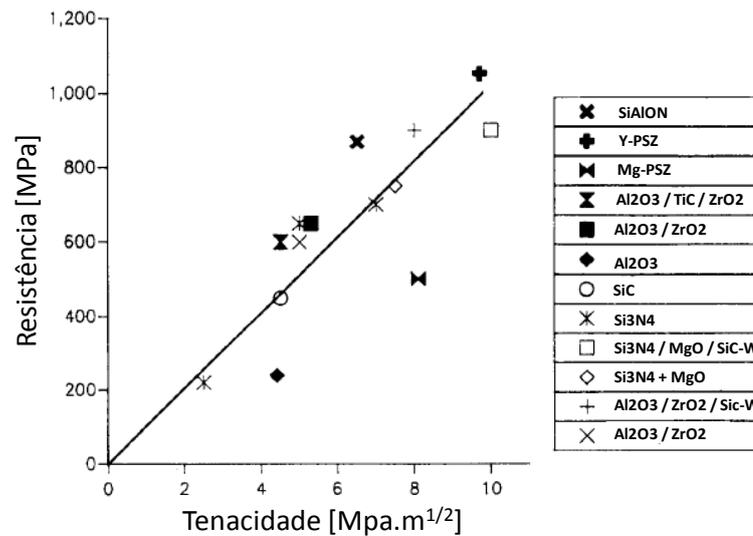


Figura 25 - Resultados de resistência mecânica e tenacidade de cerâmicas comerciais
Fonte: Steinbrech, 1992, p.132.

Da ilustração, infere-se que maior tenacidade está normalmente associada com alta resistência.

Steinbrech (1992) propõe o uso da equação de Griffith admitindo-se uma trinca crítica superficial de formato semicircular. Usando valores de literaturas para os outros parâmetros da equação, pode-se chegar a um comprimento de trinca crítico de 60µm, o qual parece ser um valor razoável, mas que não pode ser aceito, pois o autor diz existir um número significativo de valores experimentais contraditórios (STEINBRECH, 1992).

Ensaio de zircônia estabilizada com ítria ou nitreto de silício com grãos finos em ordem de 1µm, não apresentaram nenhum tamanho de trinca crítica, responsável pela fratura do material, com dimensões superiores a 20µm.

Com isso, o autor propõe que, assim como trincas podem não estar presentes na amostra cerâmica e sim serem desenvolvidas com a aplicação de cargas, a tenacidade à fratura pode respeitar o mesmo comportamento (STEINBRECH, 1992).

Portanto, uma alteração na equação de Griffith é sugerida:

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_R(a)}{\sqrt{a_c}} \quad (22)$$

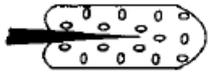
Em que “ $K_R(a)$ ” representa o incremento de tenacidade com a propagação da trinca na medida em que a solitação é amplificada, como explicado anteriormente no item

3.3.3. Concentradores de tensão, muitas cerâmicas apresentam incremento da tenacidade à fratura com a propagação da trinca, exemplificado pela Tabela 6, comportamento da curva R.

Dessa forma, serão abordados os mecanismos de tenacificação de fratura capazes de promover alteração considerável da sensibilidade dos defeitos, e a tendência de fratura frágil existente nos materiais cerâmicos (STEINBRECH, 1992).

Estes mecanismos podem ser divididos inicialmente em dois grupos principais, os dependentes da deflexão da trinca e os dependentes da proteção da extremidade da trinca.

Tabela 6 - Modos de tenacificação da trinca

Deflexão da trinca		Deflexão	
		Sinuosidade	
Blindagem da extremidade da trinca	Zona de blindagem	Tenacificação por transformação	
		Tenacificação por microtrincamento	
		Intertravamento de grãos	
	Blindagem por contato		
		Crack Bridging	

Fonte: Steinbrech, 1992, p.134.

O primeiro deles, a deflexão da trinca, ocorre em caso de fratura intercrystalina, em estruturas heterogenias que apresenta anisotropia granular. Verifica-se também a existência deste mecanismo em materiais compósitos com tensões residuais ou deflexões provenientes pela existência de partículas de segunda fase.

O segundo mecanismo de tenacificação pode ser dividido em dois modelos, a tenacificação por zona de blindagem e a tenacificação de blindagem por contato. Ambas possuem o mesmo princípio de atuação, que consiste na proteção da ponta da trinca das tensões aplicadas

A tenacificação por zona de blindagem ocorre quando a vizinhança da ponta da trinca mostrar uma histerese em seu comportamento de tensão por deformação, como exemplo têm-se a transformação de fase da zircônia e o microtrincamento provocado por tensões.

Além disso, a propagação da trinca pode assumir uma trajetória sinuosa de maneira a criar um intertravamento entre as superfícies criadas que, sutilmente gera uma força de atração entre as faces da trinca dificultando a abertura de novas fissuras, sendo este o mecanismo de blindagem por contato.

Os fenômenos descritos podem ocorrer concomitantemente produzindo um aumento expressivo da tenacidade do material, uma vez que mais energia será necessária para continuar a propagação da trinca em qualquer uma das hipóteses.

3.3.5 Ensaio mecânicos

O teste de resistência mecânica mais comum entre os materiais em geral é o ensaio de tração. Nele, a força de ruptura do corpo de prova dividida pela área da secção transversal no local da ruptura, resulta na tensão de fratura do objeto. É um ensaio muito voltado a materiais com sinais de ductilidade, como metais (aço, cobre, alumínio, ferro fundido, entre outros) e polímeros. No entanto, quando o escopo do trabalho é material cerâmico, a reprodução deste ensaio é muito dificultada em decorrência de seu comportamento estritamente frágil (RICHERSON, 2006).

Primeiramente, o mínimo desalinhamento entre os “cabeçotes” ou “garras” do equipamento poderá fraturar o material devido ao caráter frágil da cerâmica. Portanto, o corpo de prova estará sujeito a uma ruptura proveniente do desalinhamento do equipamento ao invés de alguma falha ou fenômeno mecânico.

Os corpos de provas para ensaios de tração devem possuir um formato determinado por normas, assim como ilustrado na Figura 26. Sua usinagem é dificultada pois são materiais cerâmicos que conseqüentemente possuem alta dureza, pouca resistência à verde e alta fragilidade quando sinterizados. Mesmo que em alto custo e por um longo período de tempo se opte pela usinagem do corpo de prova, este ainda poderá apresentar micro ranhuras originadas pelo corte da ferramenta de torneamento, as quais serão analogamente comparadas com micro trincas ou concentradores de tensão em contato com a superfície do material (RICHERSON, 2006).

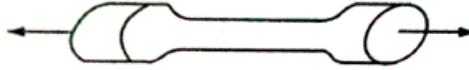


Figura 26 – Corpo de prova cilíndrico para ensaios de tração.
Fonte: Richerson, 2006, p. 222.

Um segundo método para obtenção das propriedades mecânicas cerâmicas por tração pode ser sugerido. Trata-se do teste “teta”, como pode ser visualizado na Figura 27. Entretanto, se o corpo de prova cilíndrico de um ensaio de tração convencional já apresente considerável dificuldade em sua fabricação, este tipo corpo de prova apresenta dificuldade redobrada, tendo em vista sua geometria complexa (RICHERSON, 2006).

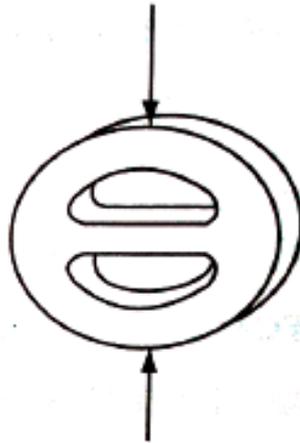


Figura 27 – Corpo de prova em formato θ , para simulações de tensões axiais.
Fonte: Richerson, 2006, p. 222.

Em materiais cerâmicos também é muito comum encontrar ensaios de compressão, diferentemente do que acontece com metais. A vantagem do ensaio de compressão está no comportamento dos defeitos durante o processo. As trincas geradas por poros ou inclusões, quando em compressão, tendem a fechar pressionando as duas superfícies livres entre si. Desse modo, sua propagação é contida favorecendo a resistência mecânica do material (RICHERSON, 2006).

Trata-se de um ensaio muito interessante, pois com ele pode-se determinar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos que terão utilidades estruturais compressivas, ou então aplicar tensões residuais compressivas para que o objeto cerâmico possa ser utilizado em situações trativas com maior segurança ou margem de resistência mecânica.

No entanto, o tipo de ensaio mais aplicado em cerâmicas é o ensaio de flexão, podendo o corpo de prova assumir uma seção transversal circular, quadrada ou retangular de modo a facilitar e diminuir seu custo de produção.

3.3.6 Ensaio mecânico de flexão

Existem dois modelos de ensaios de flexão, são eles: de quatro pontos (Figura 28a) e três pontos (Figura 28b).

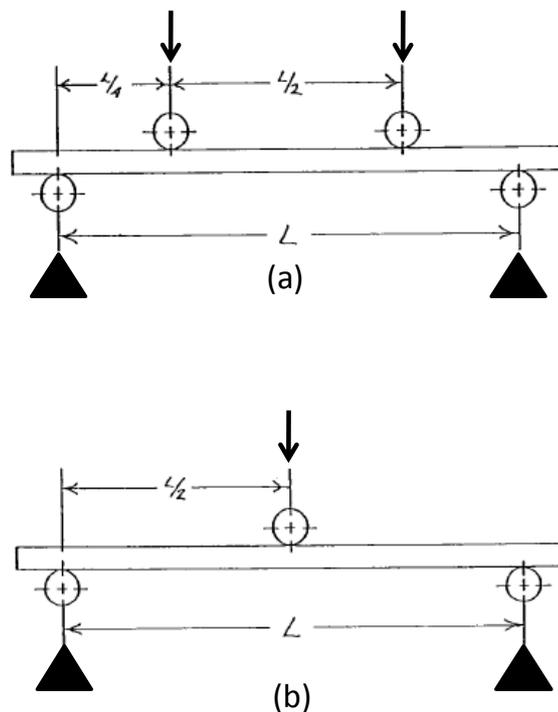


Figura 28 - Ensaio de flexão de três e quatro pontos
Fonte: norma de ensaios mecânicos de flexão ASTM C1161, 2008, p.2.

Com eles, problemas como desalinhamento das garras do equipamento, usinagem de corpos de provas, ranhuras na superfície do material e resistência à verde, podem ser eliminados. O corpo de prova pode ser fabricado de diversas maneiras, como o método da prensagem utilizada no presente trabalho. Ainda, será ensaiado mecanicamente após ter sido sinterizado, ou seja, não será manuseado à verde. E o corpo de prova é submetido à flexão, aplicando-se compressão em uma de suas superfícies e tração na superfície oposta, sem haver o risco da própria garra do equipamento promover a quebra ou o dano superficial do material.

A modelagem do sistema é comparada analogamente com uma viga bi-apoiada da resistência dos materiais, de onde será obtida a tensão máxima na fratura. A resistência à flexão do corpo pode ser calculada pela seguinte equação:

$$S = \frac{M \cdot c}{I} \quad (23)$$

Na qual “M” representa o momento (força x braço), “c” a distância da superfície de tração até a linha neutra do material e “I” o momento de inércia da secção transversal existente. Estas variáveis possuem variação de acordo com o tipo de teste (três ou quatro pontos) e com a secção transversal do espécime, podendo ser visualizada na Figura 29.

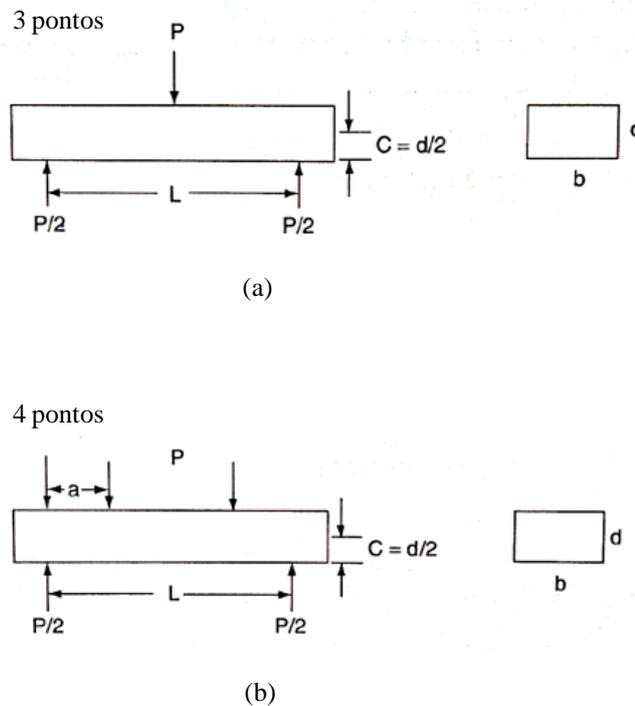


Figura 29 – Carregamentos dos ensaios de flexão: (a) ensaio de flexão em 3 pontos; (b) ensaio de flexão em 4 pontos.

Fonte: Richerson, 2006, p. 225

Com o dimensionamento ilustrado na Figura 29a, têm-se para o ensaio de 3 pontos:

$$M = \left(\frac{L}{2}\right) \cdot \left(\frac{P}{2}\right)$$

$$I = \left(\frac{b \cdot d^3}{12}\right)$$

E:

$$c = \frac{d}{2}$$

Portanto:

$$S = \frac{M \cdot c}{I} = \frac{\left(\frac{L}{2}\right) \cdot \left(\frac{P}{2}\right) \cdot \frac{d}{2}}{\left(\frac{b \cdot d^3}{12}\right)} \rightarrow S = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}$$

Já para a flexão em 4 pontos, Figura 29b, tem-se:

$$M = \left(\frac{P}{2}\right) \cdot a = \left(\frac{P}{2}\right) \cdot \left(\frac{L}{4}\right)$$

$$I = \left(\frac{b \cdot d^3}{12}\right)$$

E:

$$c = \frac{d}{2}$$

Portanto:

$$S = \frac{M \cdot c}{I} = \frac{\left(\frac{P}{2}\right) \cdot \left(\frac{L}{4}\right) \cdot \left(\frac{d}{2}\right)}{\left(\frac{b \cdot d^3}{12}\right)} \rightarrow S = \frac{3 \cdot P \cdot L}{4 \cdot b \cdot d^2}$$

Os resultados dos ensaios provavelmente apresentarão grande dispersão, e este fenômeno pode ser agravado dependendo do tamanho do corpo de prova e do tipo de ensaio realizado, três ou quatro pontos.

A causa deste evento está relacionada com a presença e distribuição de defeitos nos materiais. Ainda, deve-se fazer uma análise mecânica dos esforços distribuídos nos corpos de prova durante os dois tipos de ensaios. Na Figura 30, pode-se observar a diferença de tensões suportadas em cada tipo de ensaio.

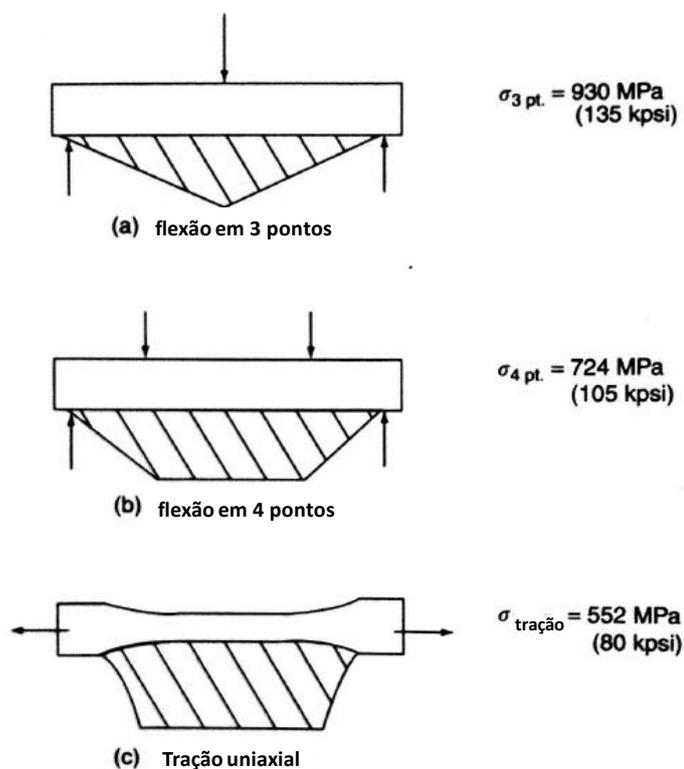


Figura 30 - Distribuição de momentos fletores nos ensaios de três e quatro pontos (a) e (b); ensaio de tração uniaxial (c)

Fonte: Richerson, 2006, p. 227.

As setas indicam as cargas atuantes e suas reações nos apoios. Nos casos (a) e (b), a área hachurada abaixo do corpo de prova representa a tensão de flexão atuante no corpo de prova em formato de barra.

Em flexão de três pontos (Figura 30a), a máxima tensão trativa aplicada ao material está presente apenas na região central da superfície inferior do corpo de prova. Ou seja, pode ser que ela não coincida com a localização do defeito mais crítico existente no espécime, ludibriando o resultado, indicando que o material resistirá a uma carga maior do que a que ele

realmente conseguirá suportar. Caso, esta tensão máxima coincida com a região onde se localiza o maior defeito, então ela por si só será suficiente para a ruptura do corpo de prova. Isto faz deste ensaio um sistema menos conservador, isto é, ele indica valores de tensões que podem estar além da capacidade de resistência do material.

No ensaio de quatro pontos, observa-se, na Figura 30b, a distribuição do momento fletor máximo ao longo do corpo de prova cerâmico, no qual maior área está sendo submetida à tensão máxima aplicada ao espécime, aumentando em consideráveis proporções, a probabilidade de esta tensão coincidir com o defeito mais crítico presente no corpo de prova, fazendo deste ensaio um sistema mais preciso e confiável.

Vale destacar o comportamento do corpo de prova quando submetido à tração uniaxial. A região exposta à tensão máxima presente no carregamento abrange praticamente o corpo de prova como um todo, garantindo a confluência desta tensão com o defeito crítico.

Os valores de tensão de ruptura exibidos na Figura 30 referem-se a um corpo de prova constituído por Si_3N_4 (nitreto de silício) conformado em alta temperatura. Estes resultados são exemplos claros das solicitações a que estão submetidos, evidenciando o conservadorismo do ensaio de flexão por quatro pontos e a baixa tensão de ruptura alcançada pelo ensaio de tração uniaxial. Esta última pode ter sido provocada por algum desalinhamento das garras do equipamento, gerando uma quebra prematura do espécime, ou então ter sido o ensaio mais conservador dentre os três, uma vez que o corpo de prova como um todo está sendo solicitado pela máxima tensão.

A escolha do tipo de ensaio a ser realizado para o levantamento das propriedades mecânicas do material cerâmico depende muito do nível de severidade e exigência de sua aplicação.

Mesmo que se faça a opção pelo ensaio de quatro pontos, mais criterioso, a cerâmica ainda apresentará dispersão de resultados por consequência de seu comportamento frágil, fruto da existência de defeitos em sua estrutura.

Dessa maneira, se faz necessária uma análise estatística de resultados dos ensaios mecânicos executados. A distribuição de Weibull é o método de análise mais utilizado e apropriado para materiais cerâmicos, uma vez que sua teoria é baseada na faixa de espalhamento de valores, no número de amostras e na confiabilidade desejada para o produto, sendo independente da média aritmética dos resultados.

3.3.7 Weibull

Por apresentar um comportamento frágil, a cerâmica deve expandir sua análise mecânica para uma análise estatística, uma vez que o processo de fabricação cerâmico, juntamente com a natureza de formação do material – união de partículas, coalescência, densificação, eliminação de poros, adição de dopantes – expõem os sólidos produzidos à presença e inclusão de defeitos que os fragilizam.

Conseqüentemente, a cerâmica apresenta ausência de repetitividade nos seus resultados, e desse modo, a opção é fazer um tratamento estatístico dos valores obtidos atribuindo: confiança, desvio padrão e o módulo de Weibull.

Usualmente, faz-se uso da metodologia de Weibull, a qual tem por fundamentação a teoria do “Elo mais fraco”, analogamente, ela atribui à resistência total de uma corrente a resistência do seu elo mais fraco.

Esta análise estatística é independente da média aritmética dos resultados e, para projetos, ainda deve-se adicionar um fator de correção considerando volume da amostra para o cálculo, pois os resultados obtidos em laboratório representam o comportamento de um corpo com dimensões reduzidas, ao passo que a peça de projeto, por possuir maiores dimensões, aumenta consideravelmente a probabilidade de obter defeitos e possibilita o aumento do tamanho médio de falhas.

A norma referente ao tratamento estatístico de resultados para materiais frágeis, como a cerâmica, é a ASTM-C1239 – Comunicação de dados de força uniaxial e estimar parâmetros da distribuição de Weibull, para cerâmicas avançadas, a qual impõe procedimentos como: acabamento superficial dos corpos de provas e número mínimo de 30 espécimes que, diante da estrutura disponível para fabricação das amostras, torna inviável seu acompanhamento exato. Portanto, a análise será apenas baseada na norma ASTM-C1239, fazendo-se uso de suas formulações e cálculos.

A equação capaz de promover o tratamento de dados é dada por:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S} \right) = m \cdot \ln \sigma + \ln V - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (24)$$

Sendo:

S = probabilidade de sobrevivência;

σ = tensão de ruptura

V = volume da amostra

σ_0 = parâmetro de ajuste

m = módulo de Weibull

Esta, por sua vez, pode ser Comparada à uma equação de primeiro grau como:

$$Y = a.X + b$$

Onde “a” está representando o módulo de Weibull “m”, e “b” refere-se ao parâmetro de ajuste “ σ_0 ”. Dessa maneira, os dados de tensão serão linearizados em um gráfico sendo variáveis da confiança do produto, e a inclinação da curva corresponderá ao módulo de Weibull.

3.3.8 Influência do aditivo na microestrutura e nas propriedades mecânicas do dióxido de estanho

As propriedades mecânicas do dióxido de estanho podem ser alteradas por diversos fatores já citados, mas principalmente pela existência de defeitos na microestrutura do material, os quais normalmente são oriundos do processo de fabricação, mais especificamente de sua sinterização.

Neste estágio a porosidade será supostamente eliminada suprimindo concentradores de tensões. No entanto, a densificação do SnO₂ puro é dificultada devido à tendência de movimentação de partículas, durante a sinterização, por difusão de superfície, a qual promove apenas um rearranjo atômico do material. Portanto, se faz necessário o uso de técnicas alternativas, como a inserção de um aditivo que estimule a densificação do material, no caso o manganês, tendo como precursor o carbonato de manganês (MnCO₃).

Ao ser agregado ao dióxido de estanho em pequenas concentrações como 0,2% e 0,5% em mol, este aditivo poderá migrar para a superfície do material cerâmico. Assim sendo, a densificação do dióxido de estanho provocada pela presença do manganês pode ser entendida como uma consequência da alteração do equilíbrio energético entre energia superficial de partículas do SnO₂ e energia da interface sólido/sólido nos contornos de grãos.

Este fenômeno é capaz de promover a movimentação atômica partindo dos contornos com sentido à interface sólido/vapor, ampliando os contornos de grãos e preenchendo os poros existentes.

Embora seja um artifício eficiente para a densificação do SnO₂, não é conhecido o efeito da segregação do manganês na superfície do dióxido de estanho sobre as propriedades

mecânicas do material. Ainda, em referências como Lim, Kim, Kim (2014), cita-se o caso do carbetto de silício (SiC) dopado através de um precursor polimérico, que durante a sinterização proporciona a existência de carbonos livres na rede, os quais se tornam agravantes para a resistência mecânica do composto.

Fazendo-se uma relação com o manganês, não se pode eliminar a hipótese do aditivo não estar segregado à superfície do dióxido de estanho, podendo provocar a nucleação de uma segunda fase na rede cristalina, ou assim como os carbonos livres do carbetto de silício, prejudicarem a resistência mecânica do composto.

O tamanho de grãos médio existente no material policristalino também é fator importante nas propriedades mecânicas do dióxido de estanho. Sua diminuição promove aumento na resistência mecânica do material, uma vez que a fratura tende a ocorrer de maneira intergranular favorecendo, inclusive, os mecanismos de tenacificação por deflexão de trincas. (LIM; KIM; KIM, 2014).

O crescimento de grãos está relacionado com o tempo e a temperatura de sinterização do material pois, é no estágio final da sinterização que ocorre a remoção da porosidade remanescente. Consequentemente há o crescimento dos contornos através de uma cinética de movimentação muito acelerada, podendo não conceder tempo hábil para a eliminação total da porosidade remanescente e ainda, promover o crescimento exagerado de grãos. Isto dará origem a concentradores de tensões e prejudicará as propriedades mecânicas do material, uma vez que o mecanismo de tenacificação da trinca (deflexão de trincas) não será beneficiado pelo tamanho de grão exageradamente grande.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa tem como escopo a determinação das propriedades mecânicas do dióxido de estanho (SnO_2) puro e dopado, uma vez que estas são informações escassas na literatura por consequência da dificuldade de densificação do SnO_2 nestas condições.

Esta seção destina-se a relatar o procedimento experimental realizado juntamente com os equipamentos, ferramentas e materiais utilizados para o alcance deste objetivo.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do estudo foram o dióxido de estanho comercial (Minasolo), com densidade de $6,95\text{g/cm}^3$, massa molar de $150,69\text{g/mol}$ e tamanho de partícula predominantemente de $10\mu\text{m}$, o agente precursor carbonato de manganês (Vetec) com massa molar $114,95\text{g/mol}$, o último atuante como aditivo densificante do composto.

Além das matérias primas, o processamento e a caracterização destes materiais exigiram o uso de equipamentos e ferramentas que viabilizassem as análises e fabricação de peças de dióxido de estanho, assim como:

- a) Vibrador para peneiramento (Produtest);
- b) Tela de peneiramento mesh 70, abertura de $0,270\text{mm}$;
- c) Estufas para secagem;
- d) Molde de corpo de provas em formato de barras;
- e) Molde de corpo de provas em formato de pastilhas;
- f) Equipamento hidráulico de ensaios mecânicos “Losenhausenwerk” modelo UHS 40MP / EPZ 200 units;
- g) Forno Mufla modelo Q-318S24;
- h) Forno Carbolite modelo BLF 1800;
- i) Equipamento de corte à disco (Struers modelo Minitom);
- j) Picnômetro (Micromeritics modelo AccuPyc II 1340);
- k) Equipamento de análise de difração de raio-X (Shimadzu modelo Maxima XRD 7000);
- l) Analisador de calorimetria exploratória diferencial (DSC) (Setaram modelo Setsys evolution);
- m) Dilatômetro (Setaram modelo TMA evolution);

4.2 Métodos

A metodologia de processamento do material foi dividida em 5 etapas principais. Sendo elas a preparação e caracterização do pó, confecção dos corpos de provas, extração dos aditivos, ensaios mecânicos e por fim a análise estatística dos resultados.

4.2.1 Preparação do pó

Foram produzidas duas composições de dióxido de estanho distintas, a primeira consiste no SnO_2 com 0,2% em mol de manganês (usando o MnCO_3 como precursor) e a segunda com 0,5% em mol de manganês.

O pó foi produzido a partir de reação em estado sólido com moagem em via úmida, assim sendo, o material base (SnO_2) e o aditivo (MnCO_3) foram misturados em um moinho de bolas de maneira a promover homogeneidade do composto.

- Moagem por moinho de bolas

O processo de moagem é fator essencial para a remoção de porosidade de materiais cerâmicos. Sordelet (1988 apud WANG et al., 2014), comparou o comportamento de sinterização entre óxido de ítria dispersa e aglomerada, e afirmou que a taxa de densificação da primeira composição foi maior que a segunda. Fazendo deste processo uma etapa importante na síntese do dióxido de estanho.

Foram usadas esferas de alumina totalmente densas contendo dois diâmetros distintos (20mm e 10mm) com um arranjo 1:3, ou seja, três esferas pequenas para uma grande de modo a aumentar a área de contato entre os elementos de moagem e conseqüentemente elevar a eficiência do processo. Ainda, utilizou-se um frasco de material polimérico inerte ao pó de interesse, com diâmetro de 90mm submetido á uma rotação de 80rpm durante duas horas.

A fração sólida da dispersão criada foi mantida em até no máximo 10% em volume garantindo a baixa viscosidade do composto visando o melhor rendimento para o processamento.

- Decantação / Drenagem / Secagem

Deixado em repouso por pelo menos 6 horas, a solução passa a ser dividida em duas fases, uma líquida (água) e outra sólida (dióxido de estanho homogeneamente misturado com o carbonato de manganês).

Em seguida é feita a drenagem do líquido para então ser mantido em uma estufa a 120°C por pelo menos 24 horas. Trata-se do processo de secagem, que só é finalizado quando o sólido perder toda sua umidade para o ambiente, restando apenas um bloco de material sólido ($\text{SnO}_2 + \text{MnCO}_3$) totalmente seco.

- Trituração manual / Peneiramento

O bloco sólido cerâmico, resultado do processo de secagem, deve ser fragmentado de maneira a separar os aglomerados fracos aumentando o número de partículas.

O desenvolvimento do trabalho apontou que se o peneiramento fosse deixado para ser realizado somente após a calcinação, demandaria um esforço físico muito grande do operador, então optou-se por fazer um pré-peneiramento e após a calcinação repetir este processo.

Com o auxílio de um almofariz e um pistilo, foi executada a trituração manual. Em seguida usou-se uma peneira mesh 70, com abertura da malha de 212 μm para fazer o peneiramento. Desse modo obteve-se um pó fino e desaglomerado, o qual foi levado ao forno Mufla para ser calcinado.

- Calcinação

Trata-se de uma etapa capaz de promover alguns tipos de alterações no material, como coalescimento, decomposição, reações químicas e desidratação, envolvendo fenômenos como crescimento de partículas e conversão de carbonetos ou nitratos em óxidos (RICHERSON, 2006).

Este tratamento térmico tem por objetivo promover a reação de estado sólido, incorporando o cátion Mn^{3+} ao óxido de estanho. Consequentemente, há a decomposição de carbonatos e nitratos em óxidos, reação esta que promove a liberação de gases, os quais, se presentes em um pó compactado, poderiam originar uma fratura do material. Portanto, é muito interessante no caso do dióxido de estanho aditivado com carbonato de manganês, que se faça uma pré-reação do composto.

A calcinação permite outras mudanças nos materiais, no entanto são transformações que implicariam em um efeito desprezível para o foco deste trabalho. São modificações relacionadas com desidratação, as quais possuem grande destaque para preparação de cimentos hidráulicos e gesso.

Fisicamente, a calcinação consiste no aquecimento do pó sintetizado a uma temperatura de 600°C por um período de oito horas, com rampa de aquecimento constante de aproximadamente 8°C/min, como descrito na Figura 31.

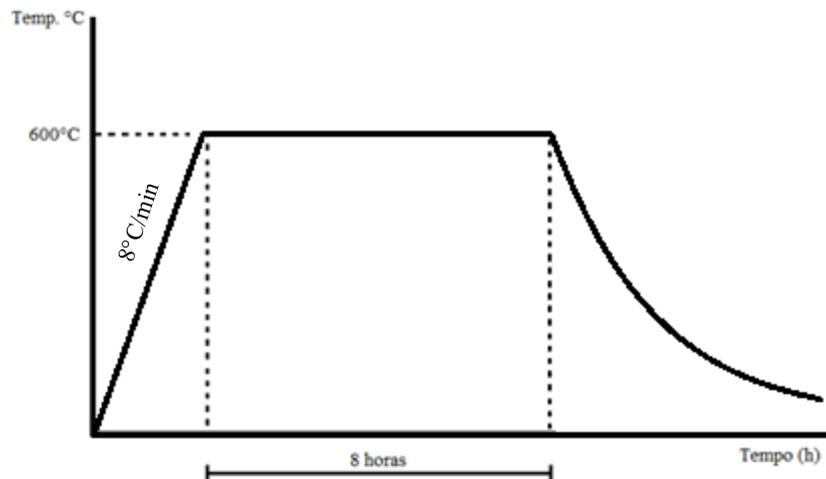


Figura 31 - Tratamento térmico de calcinação
Fonte: Autor

4.2.2 Caracterização do pó

- Picnometria

Seu objetivo é determinar a densidade real das amostras de SnO₂, com diferentes concentrações de MnCO₃, desconsiderando a porosidade existente.

O equipamento capaz de fazer essa caracterização denomina-se picnômetro e seu princípio de funcionamento consiste na inserção de um líquido ou gás no material em estudo, estando este confinado em um recipiente calibrado, próprio do equipamento e de volume conhecido.

A determinação do uso de líquido ou gás é feita de acordo com o tamanho das partículas da amostra em questão. Se o pó estiver muito aglomerado ou as partículas apresentarem tamanho médio maior que 10 µm, então opta-se pelo líquido. Caso contrário,

isto é, pós finos, ou partículas com tamanhos menores que 10 μm , faz-se uso de gás, assim como efetuado no trabalho em questão (RAHAMAN, 2003).

O hélio é o gás empregado no processo. Sua molécula de pequena dimensão lhe permite penetrar em poros de tamanhos muito reduzidos. Sendo assim, a massa de sólido (SnO_2) contida no recipiente é determinada em escala real de acordo com o volume de hélio que foi inserido no recipiente, uma vez que o volume do frasco é conhecido.

$$Vol_{sólido_{real}} = Vol_{frasco} - Vol_{hélio_{inserido}} \quad (25)$$

Sendo:

$$\rho_{real} = \frac{m_{sólido_{conhecida}}}{Vol_{sólido_{real}}} \quad (26)$$

Desse modo é possível obter a densidade real do pó cerâmico desconsiderando o volume ocupado pelos poros isolados entre suas partículas.

O ensaio de picnometria demanda alguns cuidados no manuseio do material, pois a umidade tem grande influência nos resultados. Assim sendo, o pó cerâmico já sintetizado permaneceu em estufa por quatro horas a 120°C , de maneira a eliminar a possível umidade nele presente. Em seguida, foi transportado por meio de um dessecador, munido de sílica gel, até o picnômetro, mantendo o produto distante o máximo possível de umidade.

Posteriormente, o recipiente de volume conhecido, fornecido pelo fabricante do equipamento, foi preenchido de pó até aproximadamente dois terços de seu volume. Mediu-se a massa do composto em uma balança de precisão e por fim foi inserido ao equipamento.

Repetiu-se o procedimento para as três composições de material (puro, 0,2% e 0,5% de manganês), variando-se o número de purgas do equipamento, até que as densidades encontradas convergissem para um valor comum.

- Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A calorimetria exploratória diferencial é uma análise que permite observar comportamentos endotérmicos ou exotérmicos possibilitando a identificação, caracterização ou quantificação de reações químicas ou comportamento térmicos do material.

O dióxido de estanho foi monitorado desde seu estado à verde até 800°C revelando reações de evaporação de água, eliminação de substâncias voláteis da rede SnO₂ e a decomposição do carbonato de manganês.

O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera controlada com ar sintético 80/20 (N₂:O₂) com fluxo de 20ml/min, estando as amostras acomodadas em cadinho de alumina totalmente densa.

- Difração de raio X – DRX

A difração de raio-x é uma caracterização muito relevante para a pesquisa pois com ela foi possível verificar a existência ou não de uma segunda fase na rede cristalina do dióxido de estanho. Esta impureza pode ser oriunda do aditivo utilizado para densificação do SnO₂, da alumina utilizada para promover a extração do aditivo em etapas futuras ou então evidenciando uma possível contaminação do material por parte de alguma etapa de processamento. O equipamento utilizado foi um difratômetro Shimadzu modelo Maxima XRD 7000, sendo as medidas efetuadas com passo de 0,02°/s em um intervalo de 22° < 2θ < 82° através de radiação Cu-Kα de 1,54Å.

4.2.3 Preparação de corpos de provas

Após a síntese e caracterização do pó, este servirá de matéria-prima para a produção dos corpos de provas que, adiante serão ensaiados mecanicamente.

- Trituração manual / peneiramento

Antes da compactação do dióxido de estanho conformando-o como corpo de prova, mais uma trituração seguida de peneiramento se faz necessária. Novamente com o objetivo de quebrar aglomerados fracos aumentando o número de partículas.

Da mesma maneira desenvolvida na etapa de síntese do pó cerâmico, foi feito o uso de um conjunto almofariz-pistilo, peneira com mesh 70 com abertura da malha de 212µm e um equipamento vibratório para auxiliar o peneiramento.

- Prensagem / Compactação

Estando o pó calcinado e peneirado, passa-se para a etapa de produção de corpos de provas por prensagem uniaxial, fazendo o uso de dois moldes metálicos onde poderiam ser produzidos corpos de prova em formatos de barras ou pastilhas.

O primeiro deles produz corpos de prova (CP) em formato retangular com dimensões de 80mm de comprimento por 20mm de largura e 4mm de espessura (espessura é função da quantidade de pó inserida). Já o segundo, conformava corpos de provas em formato de pastilhas, com diâmetro de 40mm e espessura de 4mm.

Tomando como referência o procedimento experimental de Gouvea et al. (1997), o pó foi compactado com pressão de 1ton/cm². Ainda, foi decidido por promover compactações de 0,5ton/cm² com o propósito de verificar a influência do carregamento na integridade física dos corpos de prova, na densidade do CP's a verde e na facilidade de extração do molde.

A espessura das amostras conformadas foi adotada como sendo de quatro milímetros. Com isso, deve-se calcular a massa de pó necessária para garantir esta dimensão em relação ao volume do molde.

Para ambos os moldes tem-se:

Molde retangular

$$V_{CP_{retang.}} = Ab \cdot h = l \cdot b \cdot t = 8 \cdot 2 \cdot 0,4$$

$$V_{CP_{retang.}} = 6,4 \text{ cm}^3$$

Molde pastilhas

$$V_{CP_{pastilha}} = Ab \cdot h = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot t = \frac{\pi \cdot 4^2}{4} \cdot 0,4$$

$$V_{CP_{pastilha}} = 5,02 \text{ cm}^3$$

Ab = Área da base

h = altura

l = comprimento corpo prova (cavidade)

b = largura do corpo de prova (cavidade)

t = espessura do corpo de prova

Ab = Área da base

h = altura

D = Diâmetro da pastilha (cavidade)

t = espessura do corpo de prova

No entanto, assumindo que 50% deste volume era constituído por poros, foi necessário aplicar uma correção no volume calculado do corpo de prova.

Ainda, através da densidade do dióxido de estanho e do volume de material necessário para preencher a cavidade dos moldes, é possível calcular a massa de SnO₂ que deverá ser inserida na matriz.

$$\rho = \frac{m}{V_{CP_{poros}}} \rightarrow m_{SnO_2} = \rho \cdot V_{CP_{poros}} \quad (27)$$

Molde retangular	Molde pastilhas
$m_{SnO_2} = V_{CP_{retang.}} \cdot \rho \cdot 0,5$	$m_{SnO_2} = V_{CP_{pastilha.}} \cdot \rho \cdot 0,5$
$m_{SnO_2} = (l \cdot b \cdot t) \cdot \rho \cdot 0,5$	$m_{SnO_2} = \left(\frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot t \right) \cdot \rho \cdot 0,5$
$m_{SnO_2} = (8 \cdot 2 \cdot 0,4) \cdot 6,95 \cdot 0,5$	$m_{SnO_2} = \left(\frac{\pi \cdot 4^2}{4} \cdot 0,4 \right) \cdot 6,95 \cdot 0,5$
$m_{SnO_2} = 3,2 [cm^3] \cdot 6,95 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot 0,5$	$m_{SnO_2} = 2,51 [cm^3] \cdot 6,95 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot 0,5$
$m_{SnO_2} = 22,24 \frac{g \text{ de SnO}_2}{CP \text{ retang.}}$	$m_{SnO_2} = 17,44 \frac{g \text{ de SnO}_2}{CP \text{ pastilhas}}$

Com o objetivo de facilitar o processamento de produção dos corpos de prova (CP), o pó foi pré-dosado em quantidades exatas para a conformação dos CP's. Com isso, bastava preparar o molde e descarregar a carga de pó previamente separada.

Devidamente limpo e pronto para receber o pó, o molde recebeu uma lubrificação antecipada de óleo em spray, especificação WD40, com o objetivo de dificultar a aderência do material tanto no pistão de compactação quanto no colo da matriz, o que facilita a posterior extração do CP.

O pó foi depositado na cavidade, cuidando para que não impregnasse nas paredes do molde. Em seguida, gotejou-se aproximadamente 3ml de água destilada como aglomerante no intuito de atenuar o gradiente de pressão de compactação, que posteriormente poderia criar empenamentos nas peças compactadas e sinterizadas.

Então o molde é fechado e submetido a um carregamento de uma tonelada por centímetro quadrado, mantendo a carga constante por um minuto. Em seguida, o carregamento é retirado e o corpo de prova destacado.

Estando conformados à verde, a próxima etapa para a síntese de CP's sólidos e rígidos é a sinterização.

- Pré-sinterização das pastilhas e corte dos corpos de provas

Os corpos de prova seriam inicialmente conformados em um molde retangular que produziria barras de dióxido de estanho com dimensões de 80mm de comprimento por 20mm de largura e 4mm de espessura. No entanto, o surgimento de complicações na fabricação como: complexidade de manuseio do molde, falta de paralelismo das amostras, empenamento pós sinterização e baixa produtividade (1 peça por compactação), inviabilizaram o procedimento.

Portanto, uma nova rota de produção de corpos de provas se fez necessária para dar prosseguimento ao trabalho. O novo método para fabricação de corpos de provas consistiu em extrair barras de SnO_2 a partir de pastilhas prensadas, sendo necessários dois cortes para se obter uma barra com 10mm de largura e aproximadamente 38mm de comprimento (a espessura é a mesma das pastilhas - 4mm). Processo esquematizado na Figura 32.

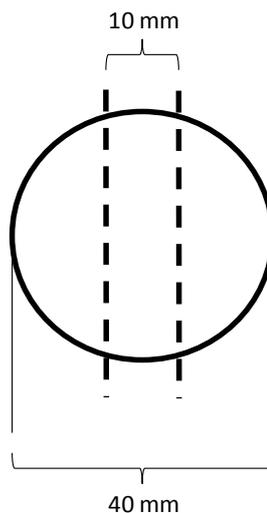


Figura 32 – Esquema de corte da pastilha
Fonte: Autor

A diminuição nas dimensões possibilita a existência de maior homogeneidade dentro do sólido sem lesar a integridade do ensaio de flexão. Consequentemente, tais dimensões

acabam não atendendo as medidas impostas pela norma ASTM-C1161 - Método de ensaio de flexão para cerâmicas avançadas em temperatura ambiente. Os ensaios foram, portanto, apenas baseados na referência respeitando parâmetros dos dispositivos, condições físicas do corpo de prova e condições de ensaio, tais como taxa de carregamento, deformações, cargas, formulações e cálculos.

No entanto, o corte das pastilhas não pôde ser feito com elas à verde, em razão de não possuírem resistência mecânica suficiente para serem manuseadas. Conseqüentemente, uma etapa foi adicionada à fabricação dos CP's: a pré-sinterização. Esta se resumiu em aquecer as pastilhas de dióxido de estanho (puras ou dopadas) em um forno a 800°C por 30 minutos com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Em seguida, os corpos de prova com maior resistência mecânica foram submetidos a um corte a disco, do qual foram extraídas as pequenas barras de SnO₂, Figura 33.

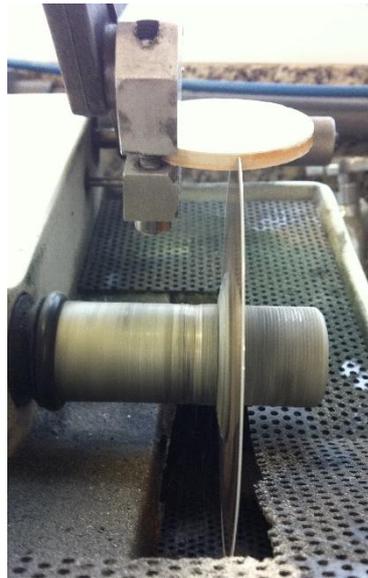


Figura 33 – Corte à disco das pastilhas para obtenção do corpo de prova em formato de barra
Fonte: Autor

- Sinterização

O processo de sinterização foi realizado em um forno modelo *bottom-loading*, o qual demanda uma taxa de aquecimento lenta (5°C/min) até atingir a temperatura de 500°C mantida constante por 10 minutos, respeitando a integridade dos isolantes refratários do forno. Em seguida, eleva-se a temperatura até 1300°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e mantendo-a constante por duas horas.

As barras foram dispostas em uma base cerâmica, no caso alumina (Al_2CO_3), a qual exigiu a preparação de um “berço” de dióxido de estanho, uma vez que sem ele os corpos de prova foram sinterizados e apresentaram a migração do manganês para a base. Por conta da afinidade revelada entre estes elementos, tal fato tornou-se de alto interesse para a pesquisa, pois adiante a alumina poderia ser utilizada como um possível extrator do dióxido de estanho dos corpos de provas.

Os “berços” foram dispostos em duas camadas, a primeira contendo dióxido de estanho em pó puro, estabelecendo contato entre a base e a uma segunda camada dióxido de estanho dopado com a mesma concentração dos “CP's”, ou seja: 0,2 e 0,5% em mol de manganês (exibido nas Figura 34 e Figura 35). A segunda camada acomodou os CP's determinando seu isolamento do dióxido de estanho puro da primeira camada, evitando assim a possível migração do manganês para a alumina da base – elemento de grande afinidade com o manganês - e sua migração para uma concentração menor de dióxido de estanho.



Figura 34 – Cobertura de dióxido de estanho aplicada à base de alumina
Fonte: Autor



Figura 35 – Corpos de prova em pastilhas acomodados na camada de dióxido de estanho puro e dopado com concentração igual as do Cp's
Fonte: Autor

O diagrama do tratamento térmico é apresentado pela Figura 36.

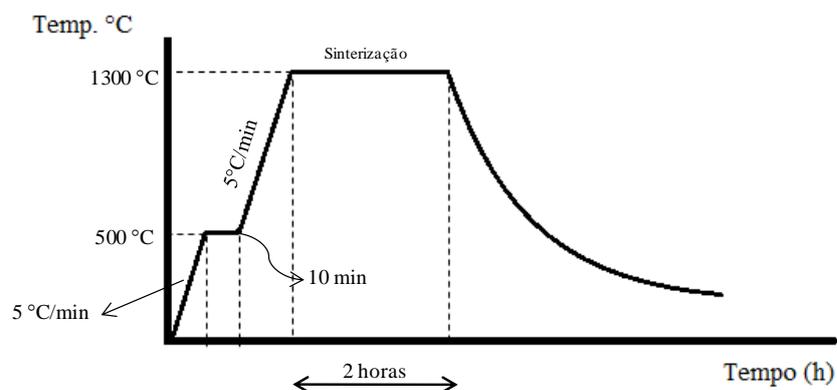


Figura 36 - Diagrama do tratamento térmico de sinterização
Fonte: Autor

- Extração do aditivo

Uma vez presenciado o fenômeno de migração de manganês para a base de alumina, durante a sinterização do dióxido de estanho e, seguindo o trabalho desenvolvido por Gouvea (1997) no qual, corpos de prova de SnO_2 dopados com manganês eram purificados através de um tratamento térmico com imersão em alumina, ou seja, havia um potencial químico para o manganês apenas adsorvido na superfície do dióxido de estanho, migrar para a alumina. Assim sendo, optou-se por seguir a rota de processamento adotada por Gouvea (1997).

Os corpos de provas sinterizados com manganês, foram imersos em alumina com malha #325 em pó e de fabricante desconhecido, dentro de um recipiente refratário (cadinhos de alumina CT-3000) sendo reaquecidos a 1500°C por 30 minutos.

Segundo Gouvea (1997), após a repetição de 4 ciclos do tratamento térmico, era possível notar que a alumina em contato com o CP não sofria mudança em sua coloração, sendo este um indicativo de que não havia mais manganês para sofrer migração. Portanto, foi aplicada a repetição de 5 ciclos de extração, visualizando a expressiva atenuação na coloração da alumina em pó, isto é, a diminuição considerável da migração de manganês para a alumina.

- Choque térmico

Devido a impossibilidade ferramental de se efetuar ensaios mecânicos em altas temperaturas (800°C), idealizou-se a possibilidade de se fazer um choque térmico nos corpos de prova almejando estagnar alguma possível mudança na microestrutura do SnO_2 decorrente das diversas possibilidades de estados de oxidação que o manganês pode assumir conforme a temperatura atuante. Dependendo de seu número de oxidação, o manganês pode diminuir seu raio iônico facilitando sua migração para dentro do volume principal do dióxido de estanho.

O choque térmico consistiu em aquecer as amostras a 800°C por 4 horas em um forno Mufla e em seguida fazer um resfriamento rápido em água à temperatura ambiente.

4.2.4 Ensaaios mecânicos

As amostras de dióxido de estanho foram inicialmente separadas em 5 grupos. Sendo eles:

- a) $\text{SnO}_2 + 0,2\% \text{ Mn}$;
- b) $\text{SnO}_2 + 0,2\% \text{ Mn}$ – submetido a extração do aditivo;
- c) $\text{SnO}_2 + 0,5\% \text{ Mn}$;
- d) $\text{SnO}_2 + 0,5\% \text{ Mn}$ – submetido a extração do aditivo;
- e) $\text{SnO}_2 + 0,5\% \text{ Mn}$ – submetido a um choque térmico;

Devido à grande possibilidade de existência de defeitos provenientes do processo de fabricação da cerâmica, o ensaio mecânico escolhido para ser executado é o ensaio de flexão em quatro pontos, pois este aumenta a probabilidade da tensão máxima atuante na amostra coincidir com o defeito crítico ali existente.

Os testes foram baseados na norma ASTM C1161 – Método de ensaio de flexão para cerâmicas avançadas em temperatura ambiente, os quais não respeitaram integralmente a norma, pois as dimensões dos corpos de prova fogem da especificação. Para atendê-las seria necessária a elaboração de um novo molde de prensagem, o que demandaria muito tempo de fabricação, dispersando-se do escopo do trabalho. Com o objetivo de não alongar o tempo do estudo, foram produzidos corpos de provas com moldes já existentes na instituição de ensino.

Parâmetros de ensaio como taxa de deformação, cargas, relação entre distâncias de apoios (span), são critérios que foram respeitados e seguidos de acordo com a norma.

O ensaio foi realizado com um dispositivo dedicado munido de duas articulações em cada base de atuação de carga. Essa característica permite compensar qualquer tipo de desalinhamento dos cabeçotes da máquina, protegendo os corpos de provas de algum momento proveniente desta descentralização, restando apenas cargas axiais.

Com isso, pode-se simular uma viga bi-apoiada sendo solicitada por outros dois pontos (ensaio de 4 pontos), visualizado na Figura 37. A distância entre os apoios de carregamento era de 10mm e entre os apoios fixos de 20mm, fazendo-se uso de uma relação de span de 1:2. e taxa de carregamento de 0,5mm/min.



Figura 37 – Dispositivo utilizado para o ensaio de flexão em 4 pontos.
Fonte: Autor

Outra investigação efetuada foi a realização de um choque térmico no material e seguidamente testá-lo mecanicamente, com isso, seria possível manter, em temperatura ambiente, alguma possível mudança desenvolvida pelo material a 800°C, uma vez que o aditivo utilizado pode variar seu estado de oxidação e conseqüentemente migrar para o volume principal do material.

Assim sendo, as amostras sofreram um aquecimento à 800°C em um forno Mufla por uma hora. Em seguida foram retiradas e instantaneamente resfriadas em um recipiente com água em temperatura ambiente, para posteriormente poderem ser testadas mecanicamente acompanhando os mesmos parâmetros dos ensaios anteriores.

4.2.5 Análise estatística dos resultados – Weibull

É razoável que para dadas condições de processo utilizadas neste trabalho, a aplicação de Weibull é impraticável, pois esta análise estatística inclui o processamento do material como uma das variáveis do processo. Se a rota de processamento adotada for susceptível à inclusão de falhas, a estatística de Weibull condenará a resistência do produto em decorrência do método de fabricação. Ao passo que se este material tiver um potencial relevante de resistência, outra rota de processamento poderia ser aplicada e resistências consideráveis

poderiam ser obtidas. Em síntese, o comportamento mecânico do dióxido de estanho seria ofuscado em decorrência da rota de processamento adotada.

Assim sendo, optou-se por realizar duas análises de Weibull, uma para todos os resultados outra para os corpos de prova que apresentaram melhor desempenho, sem ignorar os valores de tensões máximas obtidas durante os ensaios, pois estes talvez representem a capacidade de resistência mecânica do material caso outro método de fabricação seja adotado.

Os resultados foram registrados em um gráfico de tensão em função da deformação, como segue na Figura 38, a qual exemplifica o caso do dióxido de estanho com 0,2% em mol de manganês.

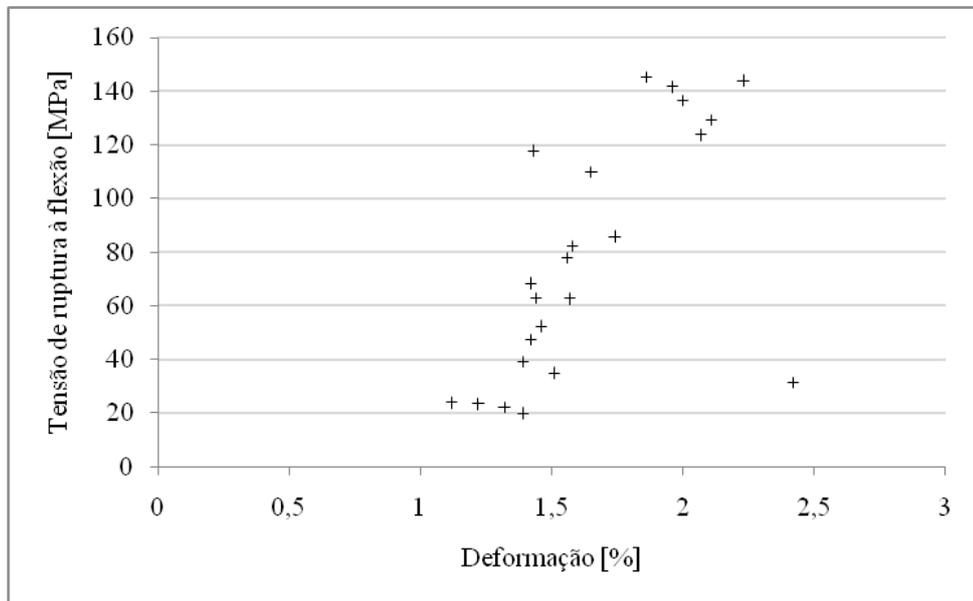


Figura 38 – Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,2% em mol de manganês.

Fonte: Autor

Do gráfico nota-se a dispersão dos resultados com tensões mínimas de 20MPa e máximas de 150MPa, aproximadamente. O motivo desse espalhamento está diretamente relacionado com a natureza frágil do material cerâmico que não contribui para a repetibilidade do comportamento.

Aplicando-se a metodologia de Weibull para estes resultados de tensão de ruptura, plotou-se um segundo gráfico da probabilidade de sobrevivência determinada pelo estudo (0,95%), em função da tensão aplicada, ambos em escalas logarítmicas (Figura 39).

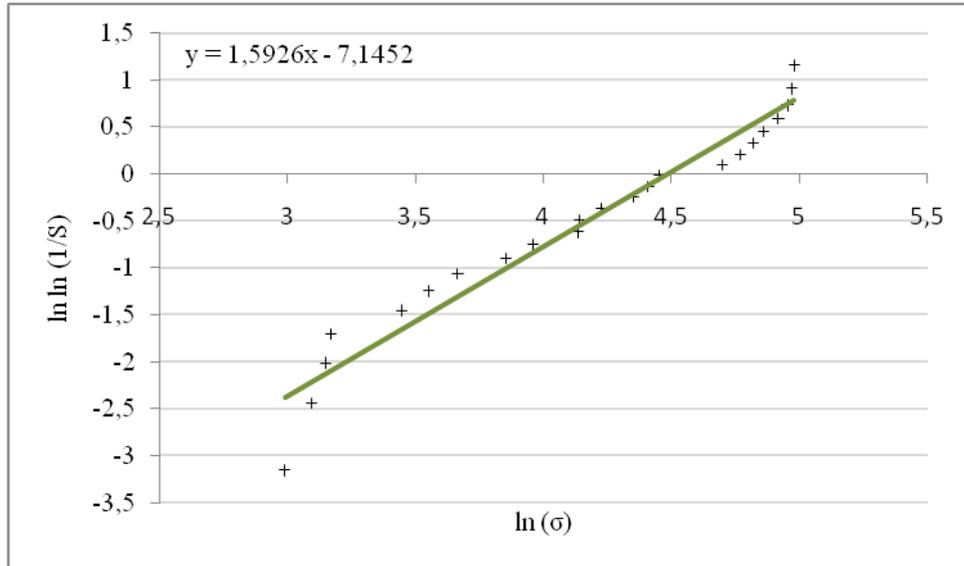


Figura 39 – Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO₂ dopado com 0,2% de manganês.

Fonte: Autor

Dessa forma, é possível obter o módulo de Weibull, correspondente ao coeficiente angular da reta apresentada, que consequentemente indicará qual será a tensão máxima de resistência a ruptura do material para uma confiança de 95%, isto é, tensão na qual 5% das amostras irão falhar. Para isso têm-se:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S} \right) = m \cdot \ln(\sigma) + \ln(V) - m \cdot \ln(\sigma_0)$$

Onde:

S = probabilidade de sobrevivência

σ = tensão aplicada

V = volume da amostra

σ₀ = parâmetro de ajuste

m = módulo de Weibull

Analogamente:

$$Y = a \cdot X + b$$

Sendo a equação da reta exibida no gráfico:

$$Y = 1,5926 \cdot X - 7,1452$$

Portando o módulo de Weibull é $m = 1,5926$, através dele é possível obter a tensão máxima de ruptura para uma probabilidade de falha de 5%.

$$\ln \ln \left(\frac{1}{S} \right) = m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_0)$$

$$\ln \ln \left(\frac{1}{0,95} \right) = 1,5926 \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln(\sigma_0)$$

$$\sigma_{rup_{5\%}} = 13,75 \text{ MPa}$$

Esta é a tensão de ruptura dos corpos de prova de dióxido de estanho com 0,2% em mol de manganês, em formato de barras com as dimensões já descritas, para se obter uma confiança de 95%. Em um projeto, deve-se ainda analisar a influência do volume, pois o objeto a ser fabricado terá dimensões maiores que os corpos de prova utilizados em laboratório e, conseqüentemente, terá maior probabilidade de inclusão de defeitos.

No entanto, sendo o enfoque do estudo o comportamento mecânico do dióxido de estanho, um material de propriedades mecânicas não divulgadas ou desconhecidas, não é pertinente incluir na análise as limitações do processamento.

Portanto, nova análise estatística foi realizada, abrangendo apenas as amostras que apresentaram melhores desempenhos, ou seja, os espécimes que apontaram resistência de ruptura à flexão maior que 100MPa, pois assim, o efeito do processamento é minimizado, possibilitando uma avaliação do material por si só, isto é, efeitos de sinterização e dopantes ou diferenças na microestrutura (Figura 40).

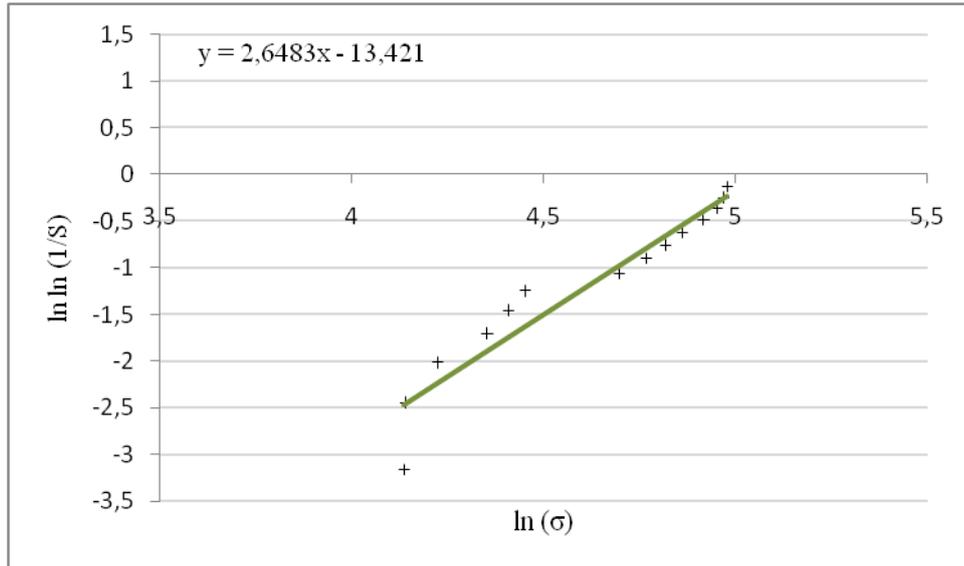


Figura 40 – Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa (todas referentes a $\text{SnO}_2 + 0,2\%$ em mol de Mn)

Fonte: Autor

A mesma prática de cálculo realizada na primeira análise (para todos os corpos de provas) foi utilizada neste segundo tratamento de dados, sendo assim, outro gráfico da probabilidade de sobrevivência em função da tensão aplicada teve de ser criado. O coeficiente angular da reta obtida do gráfico gerou o módulo de Weibull, que aplicado à equação (24) define uma tensão de ruptura de 51,74MPa para a confiança de 0,95% .

Esta rotina de cálculos foi repetida para os outros dois grupos de composições de SnO_2 , os dopados com 0,5% em mol de manganês submetido e não submetido à choque térmico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Elaborada a confecção dos corpos de provas e executados os ensaios mecânicos, resta fazer a interpretação e discussão dos resultados encontrados. Este segmento será dividido em três tópicos principais, os resultados da caracterização do pó, da extração do aditivo e dos ensaios mecânicos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

A etapa de caracterização do pó consistiu em realizar análises físicas ao material como picnometria, calorimetria exploratória diferencial, difração de raio X e dilatométrica. Tendo como objetivo investigar a identidade do material disponível em laboratório com o desejado pelo estudo e também fazer uma pré-avaliação de seu comportamento físico, validar e determinar parâmetros de ensaios como temperatura de calcinação, existência ou não de segunda fase, densidades dos pós e dos sólidos.

5.1.1 Análise por Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nesta seção está apresentada a análise do dióxido de estanho por calorimetria exploratória diferencial (DSC). O material em observação é o dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês a verde.

Este ensaio teve como objetivo a determinação da temperatura de decomposição do carbonato de manganês, uma vez que é de interesse do estudo utilizar apenas o cátion Mn^{n+} como elemento dopante.

O gráfico da Figura 41 exibe as curvas de termogravimetria e fluxo de calor em função da temperatura do forno.

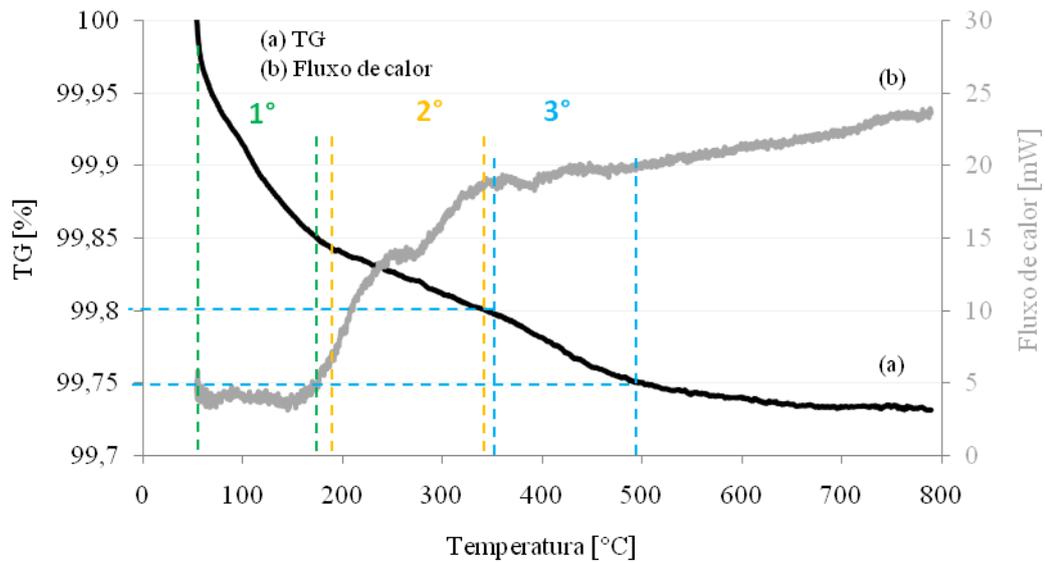


Figura 41 – Análise de calorimetria exploratória diferencial do dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês. Em preto está presente a termogravimetria em função da temperatura do forno. Em cinza encontra-se a curva de fluxo de calor em função da temperatura.

Fonte: Autor

A curva termogravimétrica apresenta três intervalos distintos de perda de massa, ao passo que a curva de fluxo de calor revela três rampas de aumento da taxa de fluxo de calor.

Na termogravimetria, o primeiro intervalo encontra-se entre 50°C e 180°C. Este fenômeno é decorrente da evaporação de água presente em forma de umidade, gerando como resultado um aumento consecutivo do fluxo de calor (CHI-HSIU, et al., 2013).

Um segundo estágio de perda de massa é notado entre 190°C e 380°C, provavelmente devido à eliminação de alguma substância volátil, água aprisionada nos aglomerados ou material orgânico remanescente da preparação do pó. Não diferente do primeiro intervalo, este também é acompanhado de um processo endotérmico, isto é, aumento na taxa de fluxo de calor exibida pela curva cinza do gráfico.

Já entre 390°C e 450°C, uma terceira perda de massa, e de maior interesse, é observada, provavelmente fruto da decomposição do carbonato com a consequente formação do óxido de manganês, uma vez que a variação de massa corresponde praticamente à concentração de carbono do composto (0,5%). Em seguida, o aumento da taxa de fluxo de calor aponta para uma estabilização, indicando que nenhum outro material presente está sofrendo decomposição.

Portanto, as evidências apontadas pelo gráfico da calorimetria exploratória diferencial determinam a temperatura de calcinação do dióxido de estanho dopado, posto que a 600°C o carbonato de manganês já foi decomposto e apenas o cátion Mn^{n+} está atuando como aditivo.

5.2.2 Análise de fases por difração de raio X (DRX)

O pó cerâmico foi submetido a uma análise por difração de raios X de modo a verificar o comportamento do agente dopante e sua influência na rede cristalina do dióxido de estanho.

Os difratogramas relacionados a cada pó especificamente, encontram-se no apêndice A, sendo estes: dióxido de estanho puro, dióxido de estanho dopado com 0,2% e 0,5% em mol de manganês.

Na Figura 42 e Figura 43, são apresentadas as comparações de difratogramas do dióxido de estanho dopado com 0,2% e 0,5% em mol de manganês (curvas em cinza) em relação ao dióxido de estanho puro (curvas em preto), exibindo curvas típicas de estruturas cristalinas da cassiterita.

Quando comparados com a carta ICCD 00-041-1445 referente ao comportamento padrão da cassiterita (anexo A), pode-se inferir do gráfico que, dentro dos limites de detecção do equipamento, não houve modificações relevantes na rede cristalina do SnO_2 , estando presente somente a fase tetragonal (cassiterita) do dióxido de estanho e, portanto, sem a presença de possíveis fases de manganês.

Este é um indício de que o manganês não se cristaliza e não solubiliza na rede cristalina do SnO_2 . Provavelmente está segregado na superfície dos cristais de SnO_2 como indica a literatura. (GOUVEA et al., 1997).

Apesar da baixa concentração do manganês no dióxido de estanho, duas concentrações diferentes foram ensaiadas e ambas apresentaram o mesmo comportamento. De fato pequenas concentrações já são suficientes para promover a densificação deste material e por não influenciarem na cristalinidade do dióxido de estanho, tornam-se concentrações atrativas para um dos escopos deste trabalho, no qual futuramente o agente dopante será retirado do SnO_2 através de imersão em alumina. Ou seja, a menor concentração possível beneficiará a eficiência desta etapa futura.

Gouvea et al. (1997) produziram corpos de provas translúcidos com SnO_2 sintetizado e nanométrico, a partir do método dos precursores poliméricos. A interação do manganês com a estrutura cristalina do dióxido de estanho neste caso deve ser mais forte uma vez que o aditivo foi introduzido na fase líquida do precursor.

Dessa maneira, é esperado que a extração do Mn seja mais eficaz neste material que é produzido por reação de estado sólido, o qual apresenta menor área superficial em relação aos materiais nanosestruturados sintetizados anteriormente.

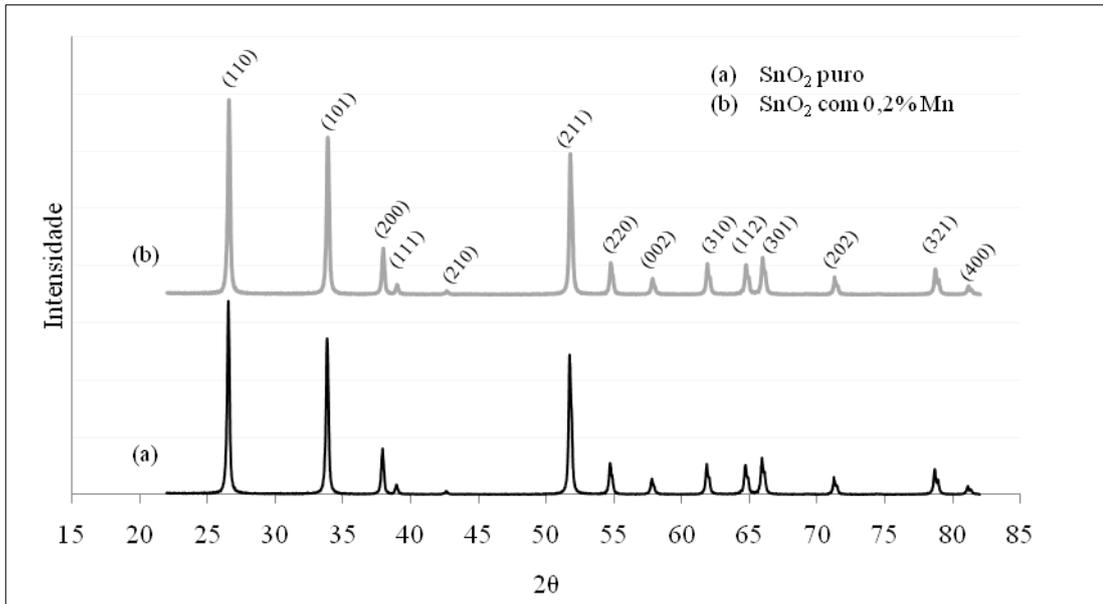


Figura 42 – Difratoograma comparativo entre dióxido de estanho puro (em preto) e dopado com 0,2% de manganês (em cinza), ambos calcinados a 600°C.

Fonte: Autor

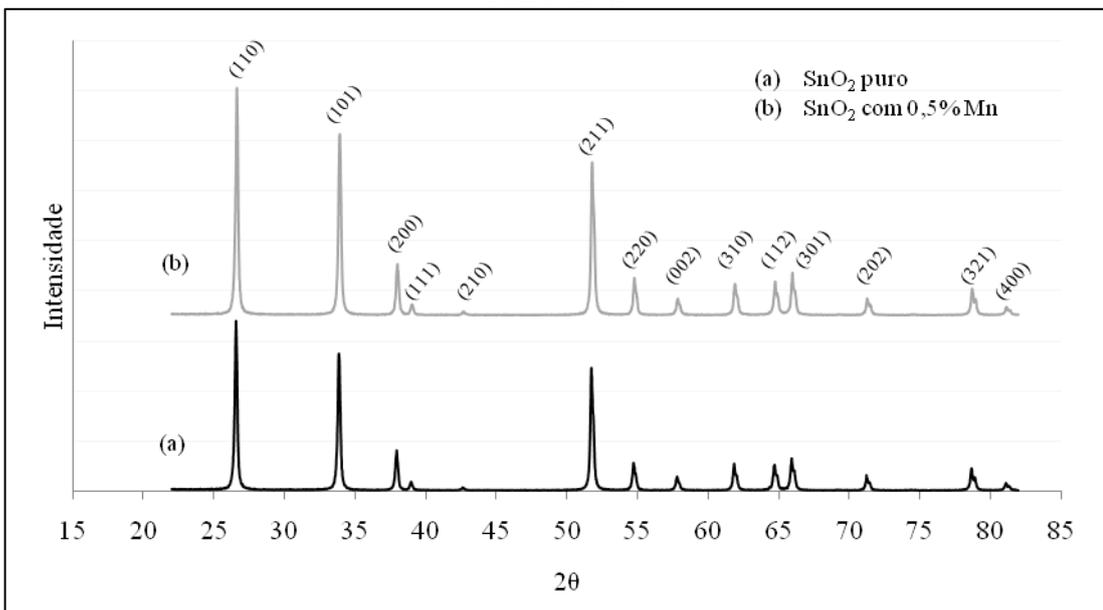


Figura 43 – Difratoograma comparativo entre dióxido de estanho puro (em preto) e dopado com 0,5% de manganês (em cinza), ambos calcinados a 600°C.

Fonte: Autor

A Figura 44 exibe a influência da extração do aditivo estabelecendo comparações dos difratogramas do dióxido de estanho dopado e sinterizado a 1500°C com 0,5% em mol de manganês submetido ou não à etapa de extração. A curva em preto refere-se ao sólido sem extração de manganês, já a curva cinza representa o material submetido a uma etapa de extração do dopante.

Com o difratograma é possível concluir que a microestrutura do material não é afetada pela suposta nucleação de segunda fase do agente dopante e, portanto, a cristalinidade do SnO₂ dopado, sinterizado e submetido à extração do aditivo, permanece correspondente a cristalinidade do SnO₂ puro, exibindo picos de intensidade em angulações muito próximas e sem a presença de fases extras.

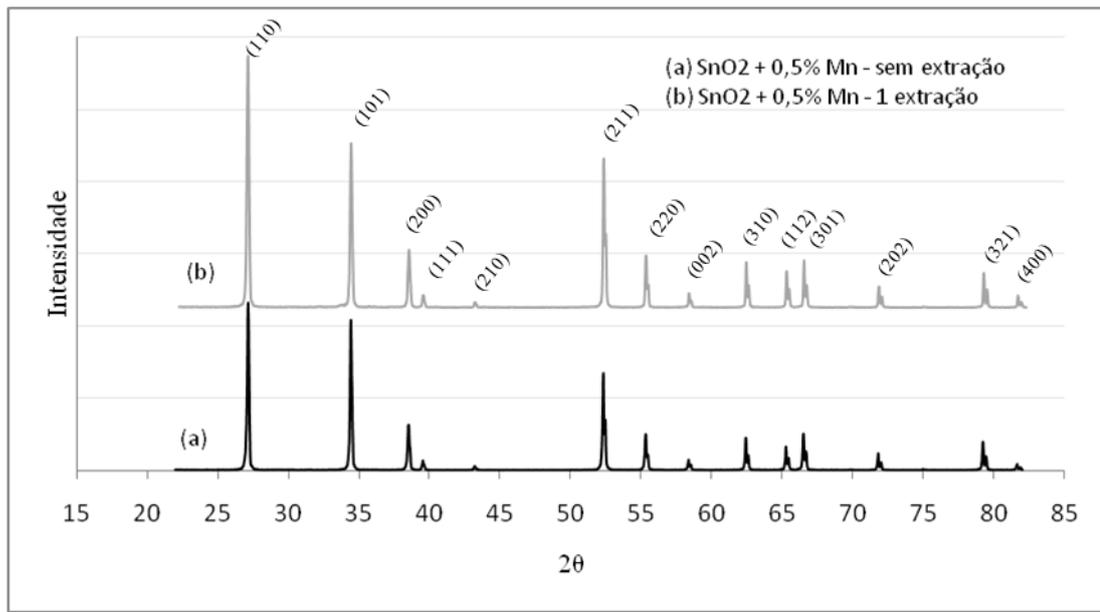


Figura 44 – Difratograma comparativo entre dióxido de estanho sinterizado e dopado com 0,5% de manganês sem extração de dopante (preto) e submetido a uma extração em alumina (cinza).

Fonte: Autor

5.2.3 Densidade por picnometria

A densidade do dióxido de estanho em pó foi determinada por picnometria a gás hélio. Os resultados das análises estão exibidos no gráfico da Figura 45, sendo que a eles foi atribuído um desvio padrão de 0,5% considerando a precisão dos equipamentos utilizados e do processo realizado. Percebe-se que ao aumentar o número de purgas do ensaio, a análise torna-se mais precisa e, portanto, os valores de densidade convergem a uma constante, sendo esse, o valor de densidade desejado. Estabeleceu-se 200 purgas como sendo a quantidade de purgas padrão para a determinação dos valores de densidade.

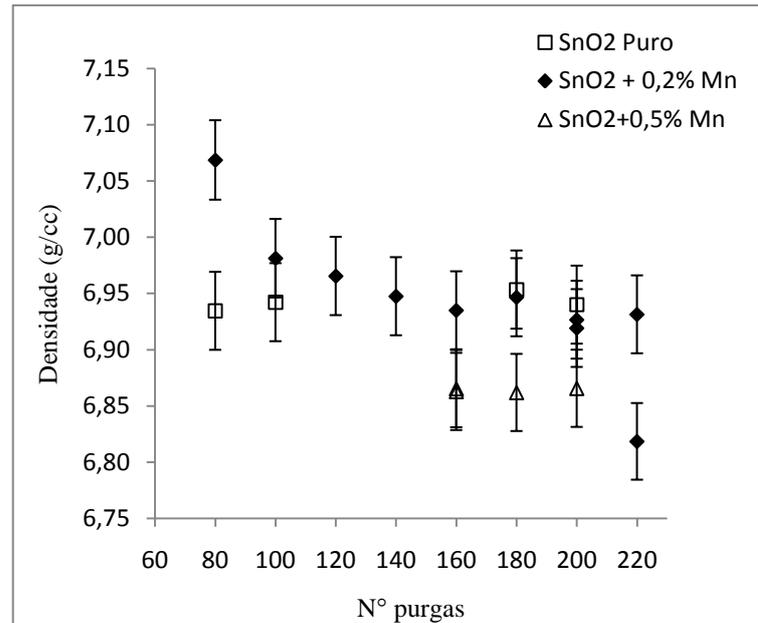


Figura 45 – Análise da densidade do dióxido de estanho com diferentes concentrações por picnometria
Fonte: Autor

Pode-se inferir do gráfico, valores aproximados de densidade como $6,95\text{g/cm}^3$ para o dióxido de estanho puro, $6,94\text{g/cm}^3$ para o dióxido de estanho com 0,2% em mol de manganês e $6,87\text{g/cm}^3$ para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês. Em uma análise rápida da solução sólida, torna-se coerente um menor resultado da densidade do dióxido de estanho dopado em relação ao mesmo quando puro, pois a densidade do óxido de manganês é próximo a $5,00\text{g/cm}^3$, menor que os $6,95\text{g/cm}^3$ do SnO_2 puro. Sendo estas as densidades para o pó à verde apenas calcinado a 600°C , listados nas Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de densidade por picnometria para o dióxido de estanho em pó com diferentes concentrações

Composição do pó	Densidade
SnO2 puro	6,95
SnO2+0,2%	6,94
SnO2+0,5%	6,87

Fonte: Autor

Os corpos de provas dopados com 0,2 e 0,5% em mol de manganês, pré-sinterizados e sinterizados a 1300°C , foram expostos ao mesmo ensaio e apresentaram as densidades descritas pela Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de densidade por picnometria para os corpos de prova já sinterizados

	Massa [g]	Volume [cm ³]	Densidade [g/cm ³]	Densificação [%]
SnO₂+0,2%	4,951	0,725	6,83	98,0
SnO₂+0,5%	6,485	0,949	6,83	98,0

Fonte: Autor

Os resultados apresentam uma densificação do dióxido de estanho dopado com 0,2% e 0,5% em mol de manganês de 98% em relação à densidade do SnO₂ puro (teórica), 6,95g/cm², fenômeno este possibilitado pela presença do aditivo na superfície do material.

5.2.4 Obtenção de corpos de prova

O processo de fabricação dos corpos de prova sofreu alterações com o desenvolvimento do trabalho. Os motivos foram as dificuldades encontradas em moldes, na compactação, na extração e no dimensional obtido.

Inicialmente, projetava-se conformar corpos de provas de modelo “barra” por compactação através de um molde já existente na instituição. No entanto, ao conduzir os primeiros trabalhos práticos com a matriz, os corpos de prova eram extraídos com sua integridade prejudicada como ilustrado na Figura 46.



Figura 46 – Corpos de provas retangulares de diferentes concentrações (puro, 0,2% e 0,5%) de aditivo (manganês), obtidos através do molde metálico existente na instituição de ensino.

Fonte: Autor

Inicialmente percebeu-se uma dificuldade em sua extração, pois suas superfícies aderiam às faces do molde. Conjuntamente, quando extraídas, as barras apresentavam um formato não prismático, ou seja, a superfície superior do corpo de prova não era paralela com a inferior. Isto inviabilizaria o ensaio de flexão, no qual o corpo de prova deve possuir dimensões pré-definidas e ter caráter prismático.

Ao analisar esta anomalia, percebeu-se uma folga exagerada entre as dimensões do pistão e da cavidade do molde, a qual era responsável pela não perpendicularidade do pistão no momento da compactação.

A primeira iniciativa consistiu na elaboração de uma retífica seguida de um polimento das superfícies da matriz que possuíam maior aderência ao sólido. Logo após este procedimento, fez-se a instalação de pinos de travamento do corpo do molde de modo a diminuir a diferença de dimensões entre pistão e cavidade, medidas estas que solucionaram este problema.

Quando à verde, os corpos de prova em barras tornaram-se prismáticos, além de que sua extração ficou muito mais facilitada com as superfícies polidas e com o auxílio de óleo em spray.

Estando os corpos de provas compactados à verde, a próxima etapa é sua sinterização. O tratamento consistiu em aquecê-lo em forno com uma temperatura de 1300°C por duas horas, sendo a taxa de aquecimento de 10°C/min. Eis que o resultado são barras densas, porém empenadas. Este empenamento poderia ter sido fruto da taxa de aquecimento, julgando ser alta o suficiente para dificultar a extinção de gases ou vapor.

Foi então que optou-se por diminuir a taxa de aquecimento e fazer uma nova sinterização, nos mesmos valores de temperatura e tempo de patamar, porém com taxa de 5°C/min. Isso, no entanto, não foi suficiente, uma vez que as barras continuaram empenadas, talvez por consequência da existência de um gradiente de compactação.

Em paralelo, corpos de provas em formato de pastilhas eram produzidos meramente a título de testes. No entanto percebia-se que seu empenamento era inferior ao das barras, desse modo decidiu-se por sinterizar pastilhas e delas obter um corpo de prova em barra. No entanto, o corte das pastilhas em jato de água exigiu a construção de dispositivos que auxiliassem a fixação das pastilhas no equipamento. Por fim o equipamento não respondeu como o esperado, as pastilhas eram quebradas na medida em que o jato de água encaminhava-se para o corte final.

A Figura 47 ilustra as pastilhas conformadas à verde com concentrações de 0,2 e 0,5% em mol de manganês.



Figura 47 – Corpos de prova à verde conformados em formato e pastilhas.
Fonte: Autor

Conseqüentemente, outra etapa teve de ser incorporada ao processamento, as pastilhas foram pré-sinterizadas a 800°C por duas horas, de modo a concedê-las maior resistência à verde permitindo seu manuseio e corte a disco. Com isso, barras de menores dimensões (10mm x 38mm x 4mm) ilustradas na Figura 48 e Figura 49 foram retiradas das pastilhas.

Suas dimensões reduzidas auxiliam também na garantia da homogeneidade do material, dificultando os empenamentos registrados no início do processo. No entanto, um novo dispositivo para a execução de ensaios mecânicos teve de ser explorado.



Figura 48 – Corpos de prova em barras de menores dimensões cortados de pastilhas de SnO₂ com diferentes concentrações de manganês (0,2% e 0,5%).
Fonte: Autor



Figura 49 – Corpos de prova em barras de menores dimensões cortados de pastilhas de SnO₂ 0,5% de manganês.
Fonte: Autor

5.2.5 Dilatometria

Uma das análises elaboradas através da dilatometria consistiu na sinterização do dióxido de estanho puro, Figura 50. Esta, por sua vez, possibilitou a visualização de uma retração linear (em %) muito pequena em comparação com o material dopado, indicando a não densificação do mesmo.

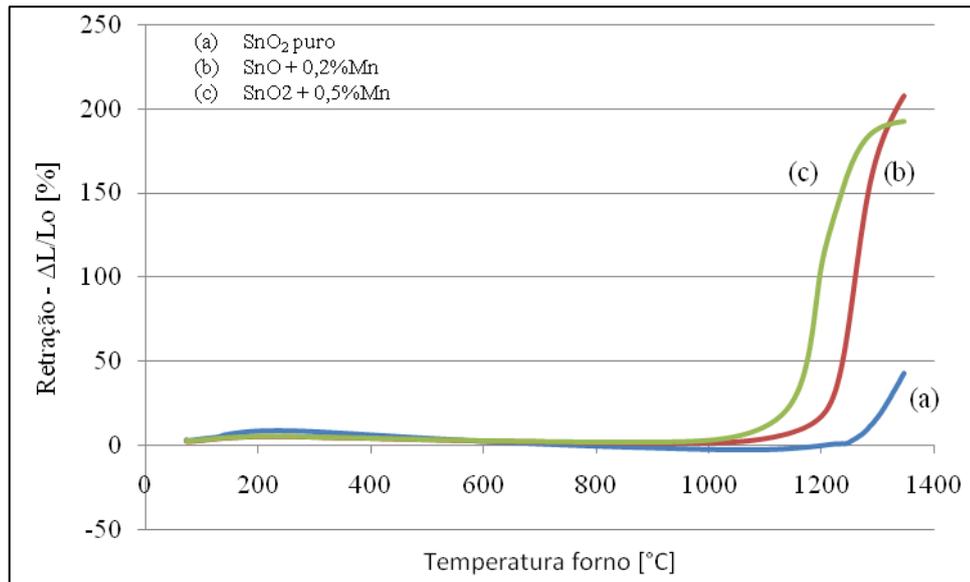


Figura 50 – Ensaio de dilatometria de pós compactados: (a) SnO₂ puro; (b) SnO₂ dopado com 0,2% de manganês; (c) SnO₂ dopado com 0,5% de manganês; As três amostras foram sinterizadas à 1300°C.

Fonte: Autor

Uma vez que, a rota de processamento dos corpos de prova foi alterada, inserindo-se uma etapa de pré-sinterização, se fez necessário a verificação do comportamento macroscópico do dióxido de estanho, relacionando o composto à verde com a amostra pré-sinterizada. Esta pré-sinterização teve o objetivo de conceder à pastilha maior resistência mecânica à verde possibilitando o corte e extração de um corpo de prova retangular.

A Figura 51 compara o dióxido de estanho dopado com 0,2% de manganês à verde e o SnO₂ de mesma concentração pré-sinterizado. Deste gráfico pode-se inferir que a contração de ambos materiais ocorreu de maneira similar nas duas situações, sendo esta a garantia de que a pré-sinterização a 800°C não promove nenhuma alteração que possa prejudicar o comportamento macroscópico do material, e ainda, não apresenta nenhum tipo de densificação prévia.

Este resultado descreve a preservação da natureza e integridade do material à verde mesmo este tendo passado por um tratamento térmico prematuro, validando a etapa adicionada ao processo de fabricação dos corpos de provas, possibilitando a obtenção de uma

pastilha com maior resistência mecânica sem influenciar suas características durante a sinterização.

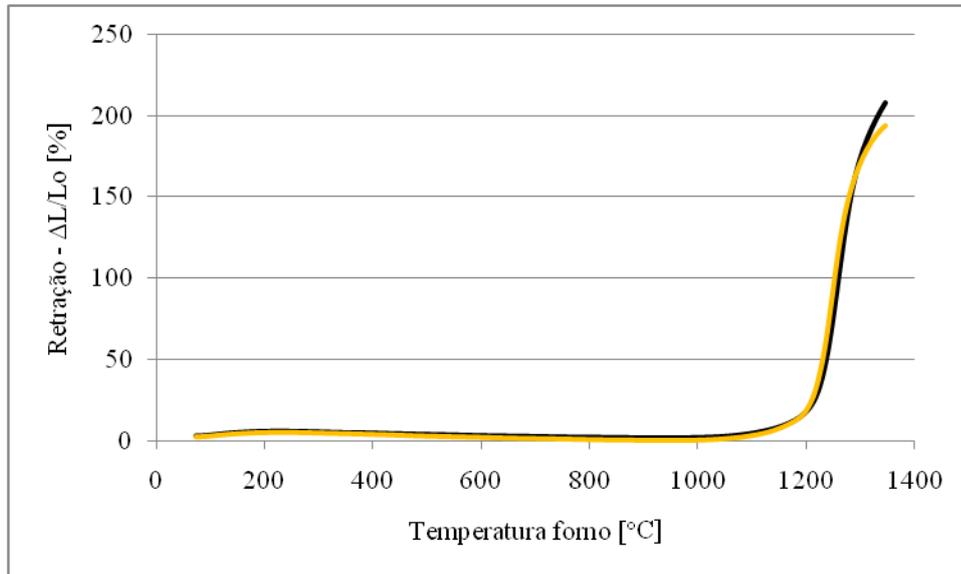


Figura 51 – Dilatometria do dióxido de estanho com 0,2% de manganês à verde (preto) e pré-sinterizado (laranja)

Fonte: Autor

A Figura 52 ilustra a dilatométria do dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês à verde e pré-sinterizado a 800°C por duas horas.

As curvas exibem novamente a repetibilidade de comportamento entre as amostras, ou seja, a pré-sinterização não afetou o comportamento do material e nem ao menos gerou uma densificação prematura.

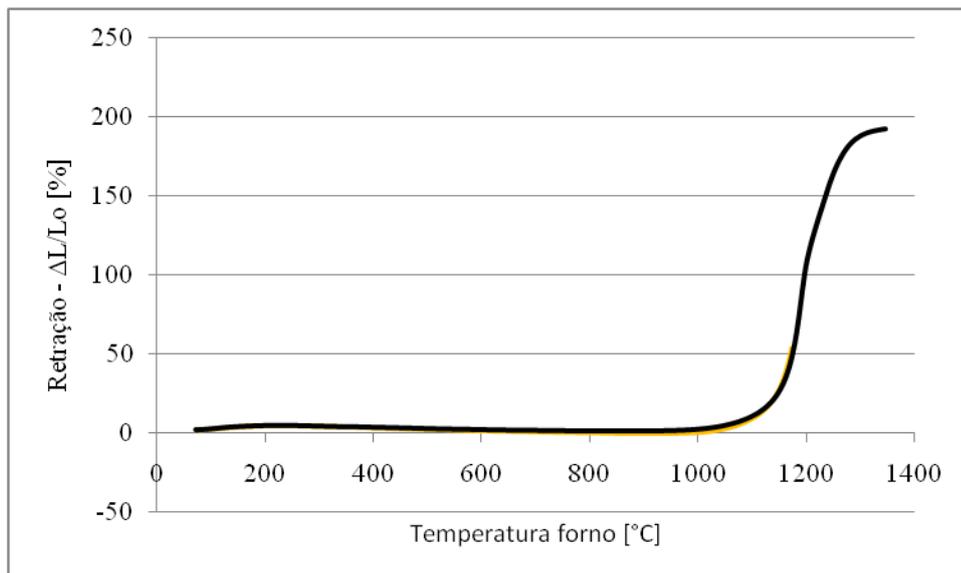


Figura 52 – Dilatometria do dióxido de estanho com 0,5% de manganês à verde (preto) e pré-sinterizado (laranja)

Fonte: Autor

5.2 Extração do aditivo

Esta etapa do processamento foi embasada no plano de pesquisa desenvolvido por Gouvea et. Al (1997), no qual corpos de provas de SnO₂ dopado com manganês eram imersos em Alumina (Altech Pecney P172SB 97%) em uma temperatura de 1500°C por 30 minutos.

O objetivo desse tratamento térmico era a retirada total do aditivo das amostras tendo como meta a determinação das propriedades mecânicas do SnO₂ puro e denso, no entanto, os corpos de provas utilizados por Gouvea et.al. eram pastilhas com 10mm de diâmetro por 2mm de espessura, diferente dos utilizados na presente pesquisa, os quais são barras com 38mm de comprimento, 10mm de largura e 4mm de espessura, ou seja, são consideravelmente maiores que os utilizados na pesquisa anterior.

A coloração das amostras após cinco ciclos de 30 minutos imersas em alumina a 1500°C demonstrou a ineficácia desta operação, muito provavelmente consequência das dimensões dos corpos de provas. Na Figura 53, pode-se notar uma cor mais clara na superfície do espécime e outra mais escura ao centro, evidenciando a extração do aditivo apenas da superfície.

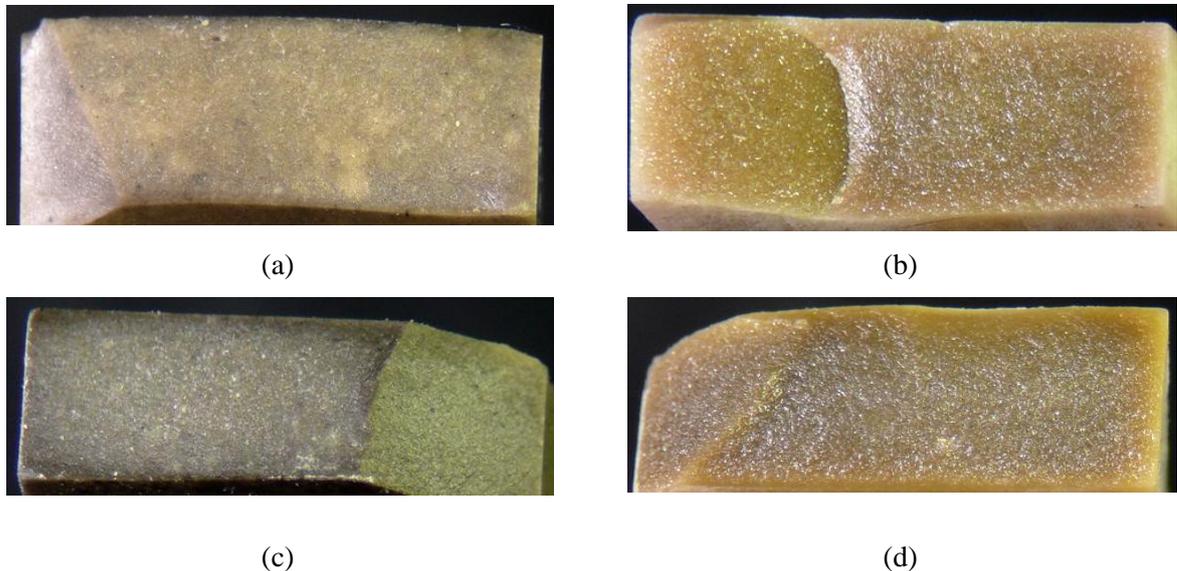


Figura 53 – Comparativo das secções transversais dos CP's dopados e sinterizados com CP's submetidos à extração de aditivo: (a) SnO₂ + 0,2% Mn; (b) SnO₂+0,2% Mn submetido à extração de aditivo; (c) SnO₂ + 0,5% Mn; (d) SnO₂+0,5% Mn submetido à extração de aditivo;

Fonte: Autor

Sendo assim, a única expectativa acerca da resistência mecânica destas amostras, estariam baseadas em alguma mudança física e macroscópica na superfície das barras, como vazios criados, imperfeições superficiais ou diferenças de coeficientes de dilatação entre

núcleo e superfície, criando uma zona de concentração de tensões que prejudicaria o comportamento mecânico.

5.3 Ensaios mecânicos de flexão

Os corpos de prova de dióxido de estanho dopados com manganês foram submetidos a ensaios de flexão em quatro pontos com o objetivo de determinar a tensão de flexão de ruptura e o módulo elástico para cada composição, possibilitando traçar um comparativo entre as diferentes concentrações.

As amostras foram divididas em três grupos, uma vez que não se obteve êxito na extração dos aditivos, e seus resultados estão dispostos na Tabela 9.

1. SnO₂ + 0,2% em mol de manganês;
2. SnO₂ + 0,5% em mol de manganês;
3. SnO₂ + 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C;

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos para todos os grupos de amostras

Composição	Resistência de ruptura à flexão [Mpa]		Máx tensão de ruptura à flexão	Módulo de Young
	$\sigma_{95\%}$	$\sigma_{95\% > 100MPa}$	[Mpa]	[Mpa]
SnO ₂ + 0,2% Mn	13,76	51,74	145,33	231
SnO ₂ + 0,5% Mn	13,01	72,96	171,32	312
SnO ₂ + 0,5% Mn - choque térmico	14,47	21,13	44,56	221

Fonte: Autor

Da Tabela 9, algumas comparações são possíveis de serem realizadas, iniciando pela aplicação do método de Weibull para todos os Cp's ($\sigma_{95\%}$) nas concentrações de 0,2% e 0,5% em mol de manganês, percebe-se uma semelhança ou proximidade de valores de tensão de ruptura, mas quando o critério de Weibull é aplicado apenas para os CP's que apresentaram resistências acima de 100MPa ($\sigma_{95\% > 100MPa}$), há uma disparidade entre os resultados, indicando que o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês possui uma resistência à flexão maior que o SnO₂ aditivado com 0,2%.

Provavelmente, os defeitos e entalhes macroscópicos já presentes nas amostras antes do ensaio criou a dispersão dos resultados, prejudicando a resistência de ambos os materiais quando analisados estatisticamente por Weibull. Talvez este seja o fator que contribuiu para a aproximação dos valores de tensões de ruptura, porém, quando a análise estatística de weibull

foi aplicada somente para os espécimes que apresentaram tensões de ruptura maiores que 100MPa, o dióxido de estanho com maior concentração de aditivos apresentou melhor comportamento.

Os corpos de prova com 0,5% em mol de manganês que foram submetidos ao choque térmico de 800°C com resfriamento em água, demonstraram uma sensibilidade relevante ao tratamento térmico, uma vez que sua tensão de ruptura passou de 72MPa aproximadamente ($\text{SnO}_2 + 0,5\%\text{Mn}$ – sem choque térmico) para 21,13Mpa, indicando que este tratamento térmico possa ter sido muito severo para o material podendo ter sido criadas zonas de tensões residuais decorrentes da alta taxa de resfriamento do material.

- Microscopia eletrônica do SnO_2 com 0,2% e 0,5% em mol de manganês

As imagens retiradas de uma microscopia eletrônica de varredura, Figura 54 e Figura 55, exibem maior presença de poros na amostra dopada com 0,2% em mol de manganês, quando comparada com a imagem do dióxido de estanho dopado com 0,5%. Este é um indicativo de que a amostra com menor concentração de aditivo teve maior dificuldade para o desenvolvimento do processo de densificação durante a sinterização, resultando em um maior número de concentradores de tensão, de modo a prejudicar sua resistência mecânica.

Estas imagens confrontam os resultados obtidos pela picnometria, a qual apresentou densidades iguais ($6,83\text{g/cm}^3$), para ambas as concentrações (0,2% e 0,5% em mol de manganês). No entanto, tal discrepância pode ser explicada pelo baixo módulo de Weibull exposto pelos materiais, podendo ter sido escolhida uma amostra com boa integridade microestrutural para a análise de picnometria e um espécime com menor integridade microestrutural para a análise por microscopia eletrônica.

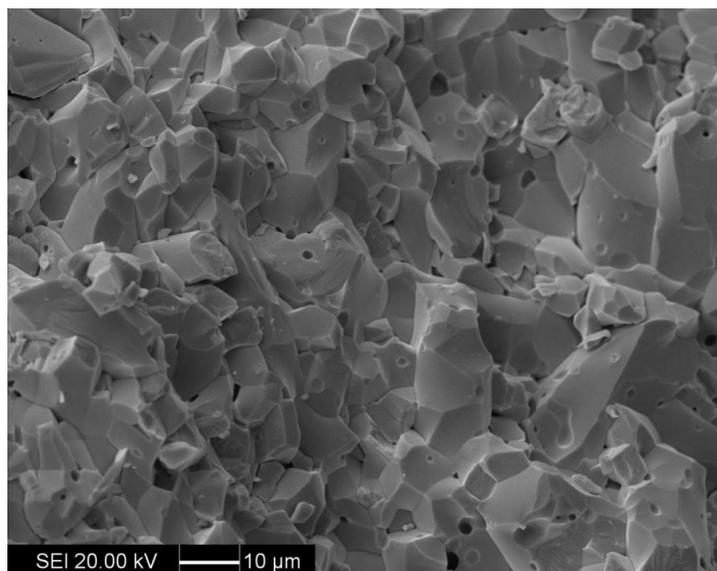


Figura 54 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês.

Fonte: Autor

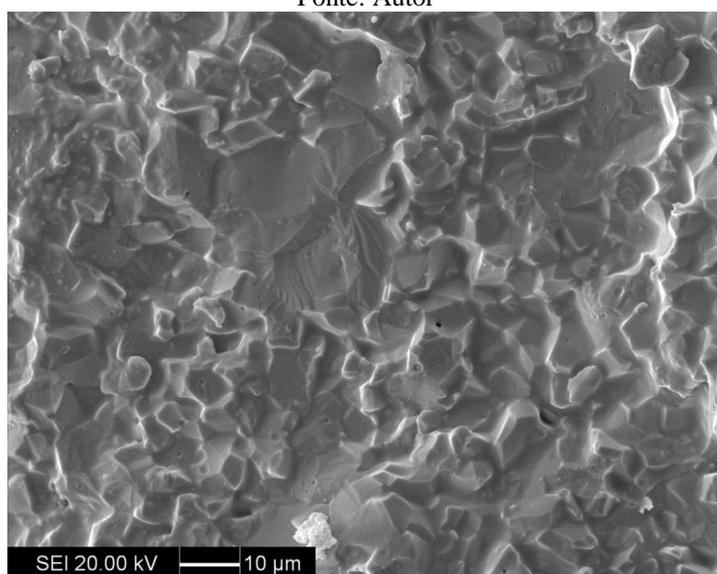


Figura 55 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês.

Fonte: Autor

Ainda assim, em níveis macroscópicos, foi possível visualizar uma heterogeneidade nas amostras com 0,2% em mol de aditivo, diferentemente do que ocorreu com as amostras de 0,5%. A heterogeneidade pode imputar diferentes coeficientes de dilatação no material, prejudicando o comportamento mecânico do mesmo e tornando-se outro fator impactante no efeito de ruptura prematura.

- Choque térmico

A Figura 56 exhibe a estrutura granular do dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido ao choque térmico. É possível verificar falhas presentes nos contornos de grãos, talvez provenientes mudança abrupta na temperatura, criando tensões residuais. Estas falhas são fatores de extrema relevância para a deterioração do comportamento mecânico do material.

Ainda, vê-se um tipo de fratura totalmente intergranular, possibilitando a suposição de que os contornos de grãos tornaram-se uma região com grande concentração de tensão após o tratamento térmico. Como em 800°C a difusão atômica é mais facilitada do que em temperatura ambiente, uma suspeita é a de que o aditivo tenha se solubilizado nos contornos de grãos, criando uma zona de tensões de modo a promover a fratura intergranular.

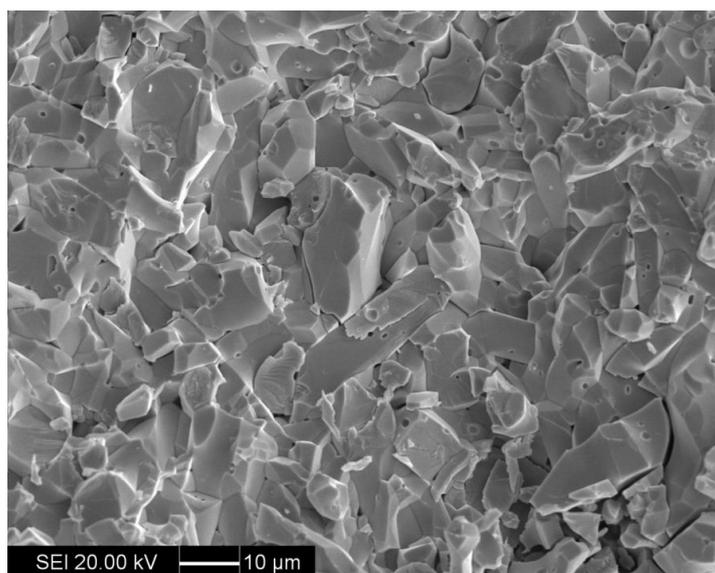


Figura 56 – Microscopia eletrônica de varredura do dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C/s com resfriamento em água.

Fonte: Autor

- Tensões máximas

Embora tenham sido feitos tratamentos estatísticos para a obtenção de um valor único de tensão de ruptura para as amostras com diversas concentrações, não se pode ignorar a capacidade que cada composição demonstrou nos ensaios mecânicos, como por exemplo, o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês que apresentou tensão máxima de

ruptura de 170MPa aproximadamente. É um valor relevante em termos mecânicos para a aplicação de uma cerâmica.

Com o valor máximo de ruptura, é possível admitir qual resistência o material será capaz de atingir, caso haja um controle rigoroso de sua preparação e seu processamento. A tensão máxima de ruptura, juntamente com as resistências à flexão estatisticamente filtradas por Weibull, aponta para uma influência positiva do manganês na resistência mecânica do material, uma vez que a maior concentração apontou melhores resultados em todas as avaliações, inclusive para o módulo de Young.

6 CONCLUSÕES

Com os ensaios mecânicos realizados, nota-se que há um espalhamento muito grande dos resultados que, conseqüentemente influenciam pejorativamente nas tensões de resistência obtidas através do critério estatístico de Weibull. Este espalhamento é influenciado pela rota de processamento adotada na pesquisa, a qual é passiva da inclusão de defeitos no material, e também pela dificuldade de densificação do dióxido de estanho em baixas concentrações de aditivos.

Ao selecionar as amostras que apresentaram melhores comportamentos mecânicos, mesmo com a aplicação do critério de Weibull, os corpos de prova com maior concentração de manganês despontaram para maiores valores de tensões de rupturas e maior módulo elástico, confirmando a tendência de eliminação de porosidade ou concentradores de tensão, em relação à composição com menor concentração de aditivos. Isto é, o manganês contribui positivamente para o incremento da resistência à flexão e rigidez dióxido de estanho, no entanto, é necessária uma avaliação mais criteriosa de maneira a certificar se sua influência positiva no comportamento mecânico ocorre apenas por maior densificação do SnO₂ ou se a sua presença na microestrutura promove algum benefício para as ligações químicas do material.

O choque térmico aplicado ao dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês influenciou de maneira negativa o comportamento mecânico do mesmo. Através das ilustrações de microscopia eletrônica, verificou-se uma fratura intergranular que possibilita a suspeita da existência de grande concentração de tensão nos contornos de grãos. A causa desta instabilidade nos contornos pode estar relacionada com a solubilização do manganês nos contornos em 800°C.

Verificou-se também que a etapa de pré-sinterização adicionada ao processo com o objetivo de conceder maior resistência à verde ao dióxido de estanho dopado, não interfere na posterior etapa de sinterização, garantindo a cinética de difusão por estado sólido do material em questão e melhor possibilidade de manuseio. Em contrapartida, a extração de aditivo do corpo de prova foi uma etapa inviabilizada pela espessura da amostra, que mesmo submetida a cinco ciclos de aquecimento, reteve o manganês em seu interior, extraindo apenas o manganês superficial.

7 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados dos ensaios de flexão dos corpos de prova submetidos ao choque térmico indicaram a fragilização do material, permitindo concluir que o mesmo possui alta sensibilidade a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água à temperatura ambiente.

Por outro lado é interessante uma investigação *in situ* do seu comportamento mecânico a quente, sendo esta uma das propostas para trabalhos futuros: o ensaio de flexão do dióxido de estanho dopado e sintetizado por via química para temperaturas abaixo de 800°C.

Outra proposta é o ensaio de flexão do dióxido de estanho dopado, tendo este passado por um choque térmico menos rigoroso, fazendo-se uso de temperaturas menores ou resfriamentos mais lentos.

Ainda, é possível investigar as propriedades mecânicas a frio utilizando corpos de prova obtidos a partir de uma rota que esteja menos sujeita à inserção de falhas ou defeitos como, por exemplo, a conformação fluída.

E também verificar a o modo como a presença do manganês beneficia o comportamento do dióxido de estanho, se por promover maior densificação ou por ocorrer alguma possível modificação química no material.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics Fundamentals and Applications**. 2 ed. Florida: CRC Press LLC, 1995

ASHBY, Michael F; JONES, David R. H. **Engineering Materials 2: an introduction to microstructures, processing and design**. 2 ed. Inglaterra: Butterworth Heinemann, 1998.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature – ASTM C1161**. Disponível em <<http://www.astm.org/Standards/C1161.htm>>. Acesso em: 11 Jul. 2014

BECKER, Paul. F. Microstructural Design of Toughened Ceramics. **Journal American Ceramic Society**, Tennessee, 1991, n.74, p.255-269, Nov. 1990.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002

CARTER, Barry C; NORTON, Grant M. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Nova Iorque: Springer Science, 2007.

CHI-HSIU, Chang. et. al. Design of Desintering in Tin Dioxide Nanoparticles. **Chemistry of Materials**. California, 2013, n. 25, p. 4262-4268, 2013.

COBLE, R. L., Effects of particle size distribution in initial stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, USA, v. 56, n. 9, p. 461-466, 1973.

CUSACK, Dr. Paul. Tin oxide: an abundance of uses, **TIN International**, v. 72, n.7, p. 6-8, Disponível em: <https://www.iri.co.uk/index.php?option=com_mtree&task=viewlink&link_id=49901&Itemid=11>. Acesso em: 03. Abril 2014.

DOWLING, Norman E. **Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture and Fatigue**. 3 ed. New Jersey: Pearson Education, 2007.

EVANS, Anthony G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics. **Journal American Ceramic Society**, California, 1990, n.73, p.187-206, Dez. 1989.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, Bauru – SP, Brasil, v. 55, p. 88-93, 2009.

GOUVEA, D. et al. Densification and Coarsening of SnO₂-based Materials Containing Manganese Oxide. **Journal of the European Ceramic Society**, São Paulo, 1998, n.18. p. 345-351, Junho 1998.

_____. et al. Translucent Tin Dioxide Ceramics Obtained by Natural Sintering. **Journal American Ceramic Society**, São Paulo, 1997, n.80. p. 2735-2736. Junho 1997.

_____; LAS, W.C; SANO, W. EPR of Mn as densifying agent in SnO₂ powders. **Solid State Science**, São Paulo, 1999, n.1, p. 331-337, Junho 1999.

KORETSKY, Milo D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

LEITE, E. R. et al. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder. **Journal of the European Ceramic Society**, São Paulo, 2001, n. 21, p. 169-675, Agosto 2000.

_____. et al. Sintering of undoped SnO₂. **Cerâmica**, São Paulo, 2003, n. 49. p. 87-91. 2003.

MAÎTRE, A. BEYSSEN, D.; PODOR, R. Modelling of the grain growth and the densification of SnO₂ – based ceramics. **Ceramics International**, França, 2008, n.34, p. 27-35. Jul. 2006.

MORAIS, E. A. de. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos.

PARK, S. J.; HIROTA, K.; YAMAMURA, H. Densification of Nonadditive SnO₂ by Hot Isostatic Pressing. **Ceramics International**, Coréia, 1984, v.10, n.3, p.115-116, 1984.

PERAZOLLI, Leinig Antonio. SnO₂ Dense Ceramic Microwave Sintered with Low Resistivity. **Materials Sciences and Applications**, São Paulo, 2012, n. 3, p. 272-280, Maio. 2002.

PEREIRA, G. J. **Efeitos da segregação dos íons magnésio ou ferro nas características de superfície e na sinterização SnO₂**. 2002. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

_____. et al. Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties. **Applied Surface Science**, São Paulo, 2002, n.195, p. 277-283, Maio 2002.

_____; GOUVEA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO₂. **Cerâmica**, São Paulo, 2003, n.49, p. 116-119. 2003.

_____. _____.; CASTRO, Ricardo. H. R. Surface Modification of SnO₂ nanoparticles containing Mg of Fe Effects on sintering. **Applied Surface Science**, São Paulo, 2007, n.253, p.4581-4585, Out. 2003.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2 ed. Missouri: CRC Press, 2003.

REED, James S. **Principles of Ceramic Processing**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 1995.

RICHERSON, David W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design**. 3 ed. Florida: CRC Press, 2006.

RIVERA, Teodoro. **Synthesis and thermoluminescent characterization of ceramics materials**. Cap. 6. México: Intech, 2011.

RÖDEL, Jürgen. Interaction between Crack Deflection and Crack Bridging. **Journal of the European Ceramic Society**, Hamburgo, 1992, n.10, p.143-150, Maio. 1992.

SILVA, Ayrton Senna da. **Mensagens 10**. Disponível em: <<http://www.mensagens10.com.br/mensagem/6397>>. Acesso em: 11 maio 2015.

STEINBRECH, R. W. Toughening Mechanisms for Ceramic Materials. **Journal of the European Ceramic Society**, Alemanha, 1992, n.10. p.131-142, junho 1992.

XU, C. et al. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives. **Journal of Materials Science**, Japão, 1992, n.27, p.963-971, 1992.

APÊNDICE A – Análises de difração de raio-x do SnO₂

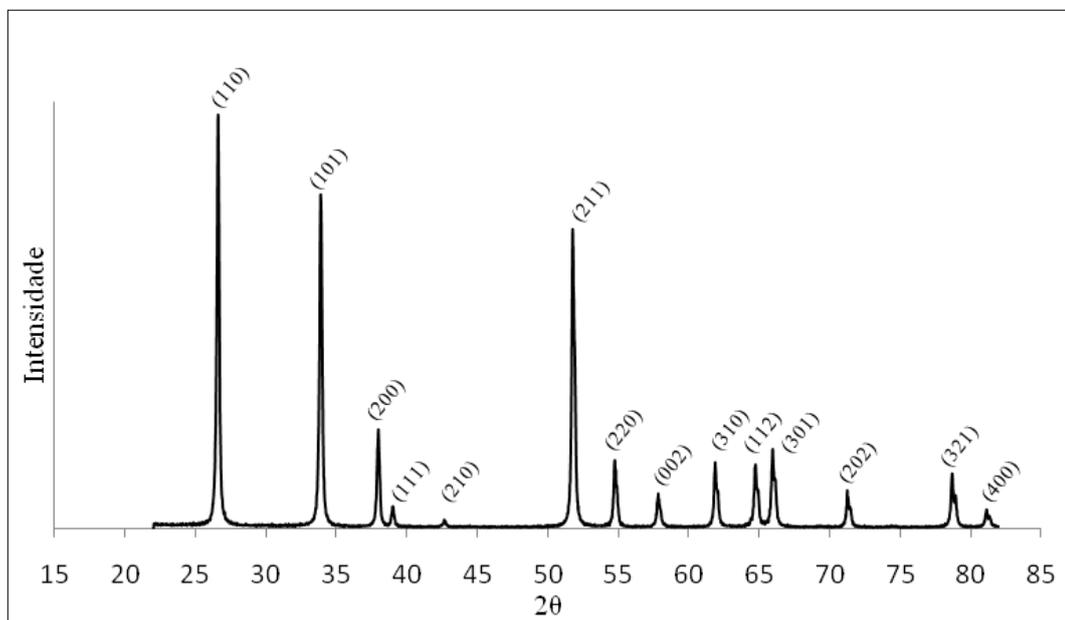


Figura 57 – Difratoograma do dióxido de estanho puro calcinado a 600°C.
Fonte: Autor

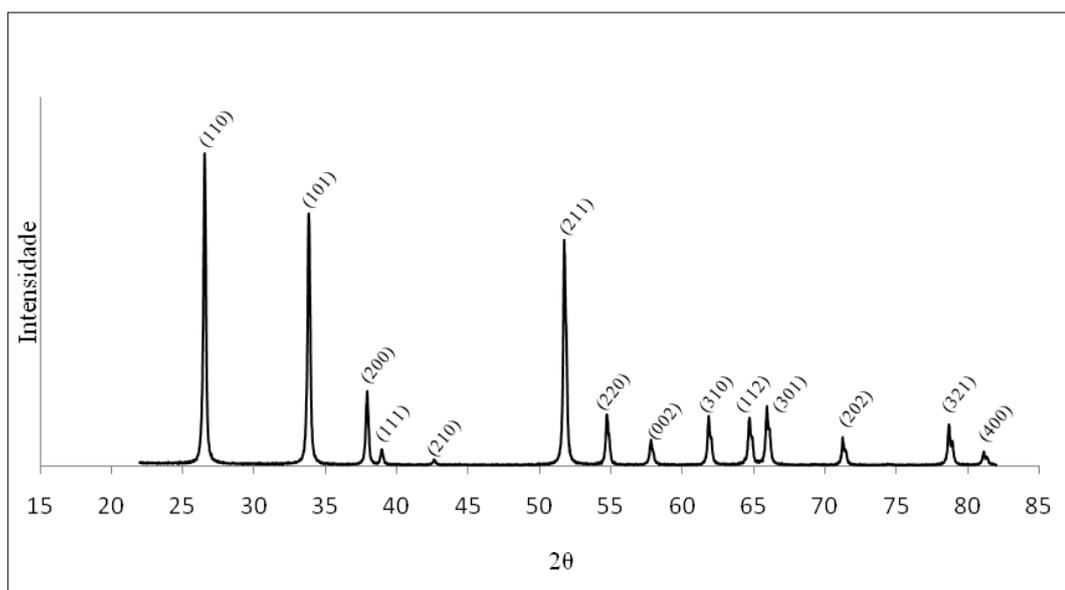


Figura 58 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês e calcinado a 600°C.
Fonte: Autor

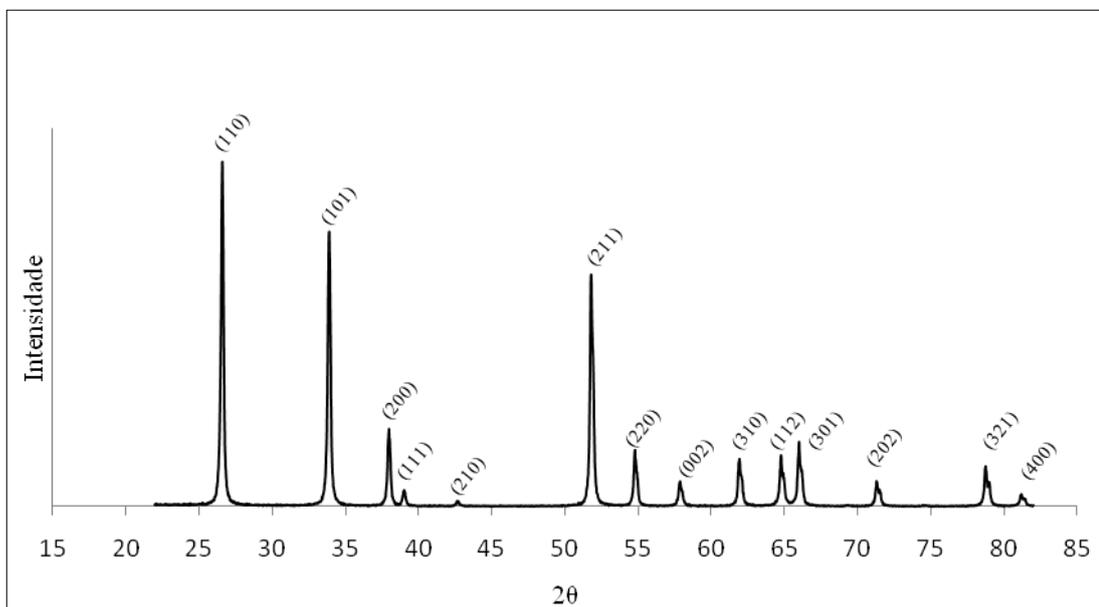


Figura 59 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês e calcinado a 600°C.
Fonte: Autor

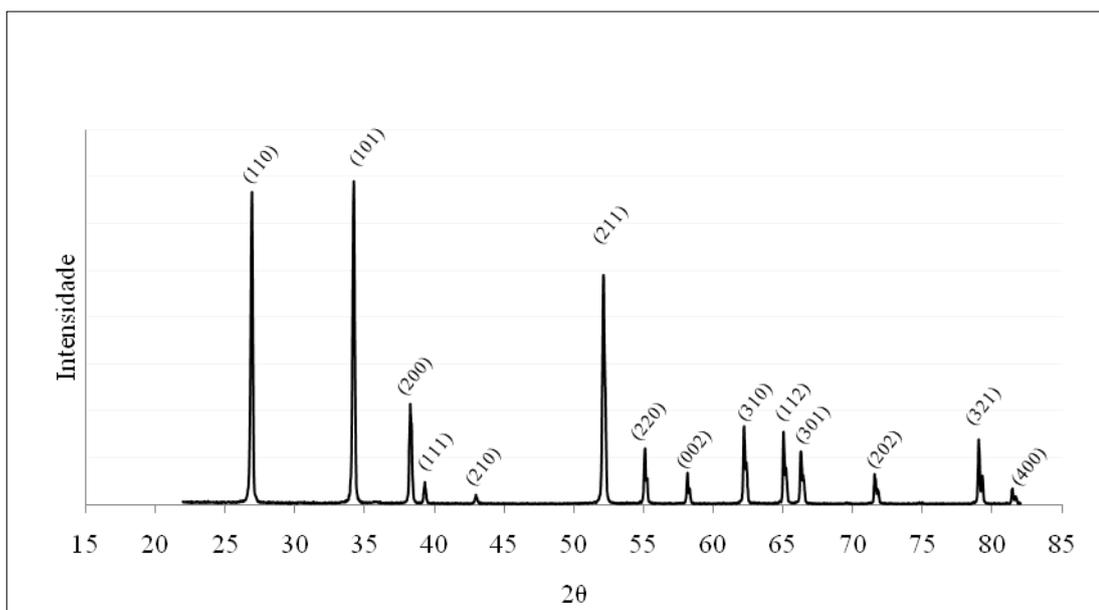


Figura 60 – Difratoograma do dióxido de estanho dopado e sinterizado a 1300°C com 0,5% de manganês sem ser submetido à extração do aditivo.
Fonte: Autor

APÊNDICE B – Resultados dos ensaios de flexão das amostras com dióxido de estanho dopado com 0,5% de manganês, 0,2% em mol de manganês submetido à extração e 0,5% em mol de manganês submetido à extração.

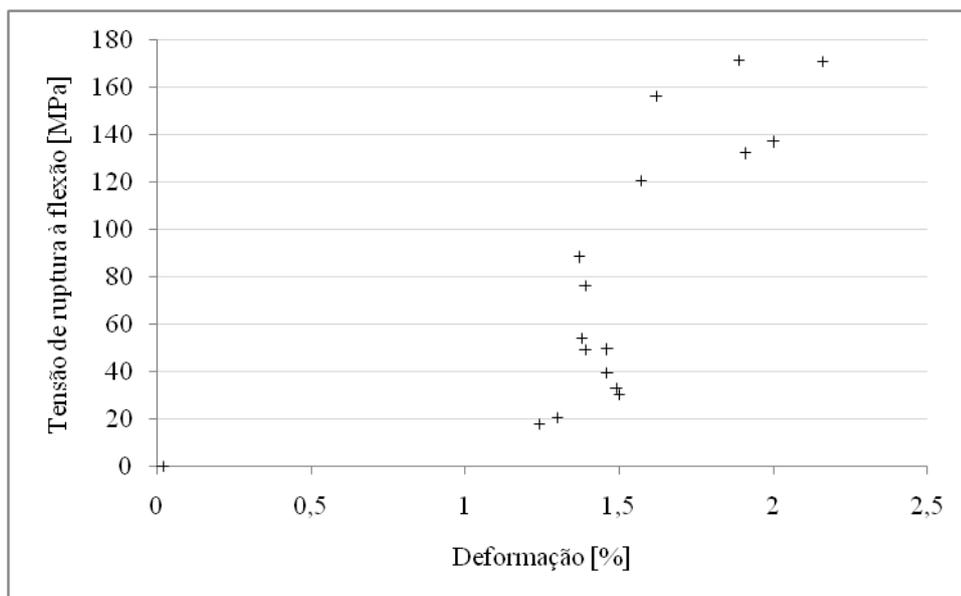


Figura 61 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês.

Fonte: Autor

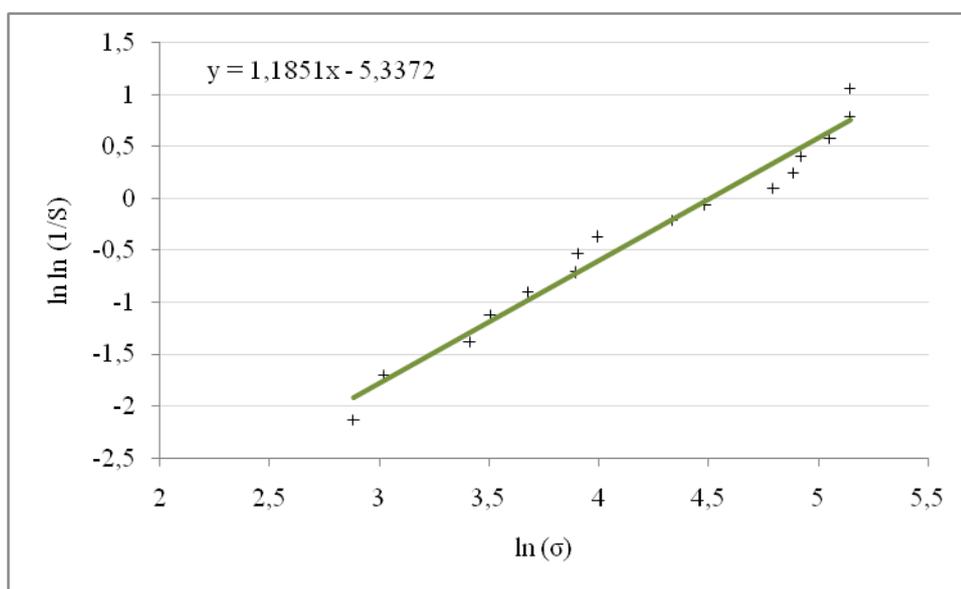


Figura 62 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO₂ dopado com 0,5% em mol de manganês.

Fonte: Autor

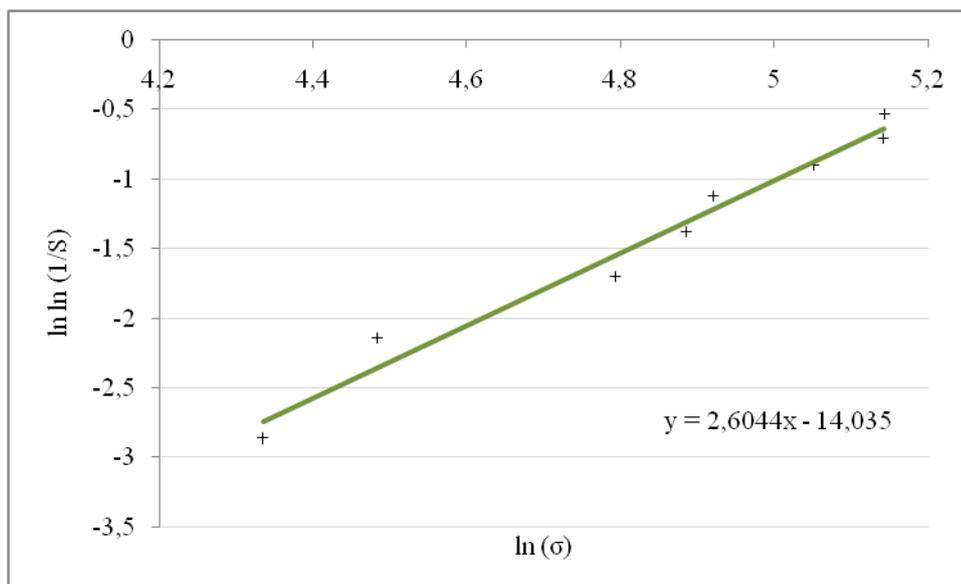


Figura 63 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês.

Fonte: Autor

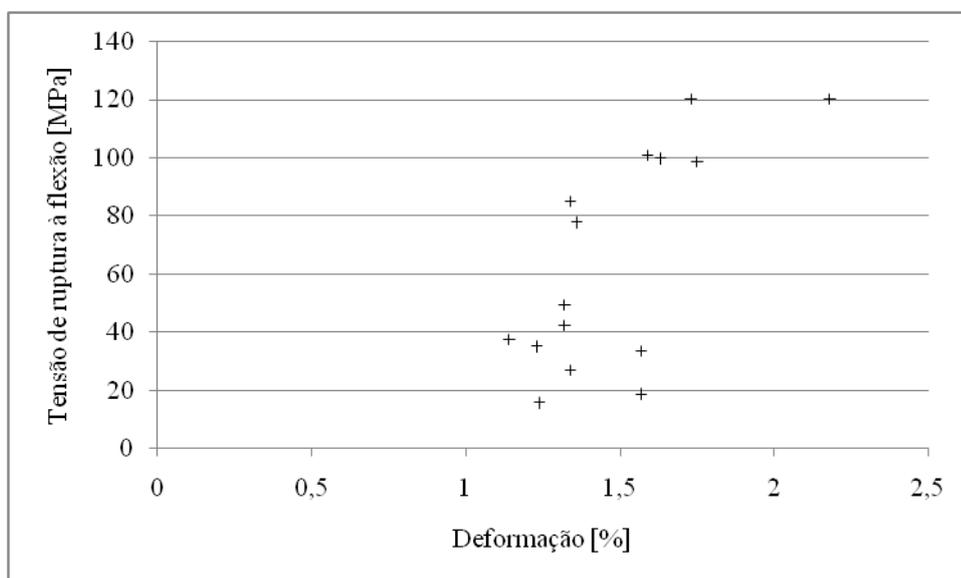


Figura 64 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês submetido à extração do aditivo.

Fonte: Autor

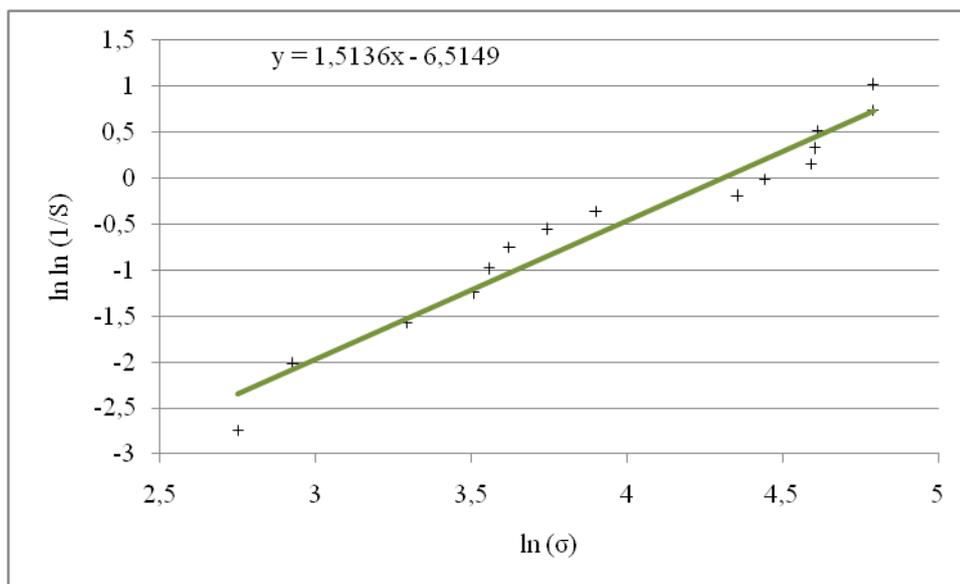


Figura 65 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO₂ dopado com 0,2% em mol de manganês submetidos à extração do aditivo.
Fonte: Autor

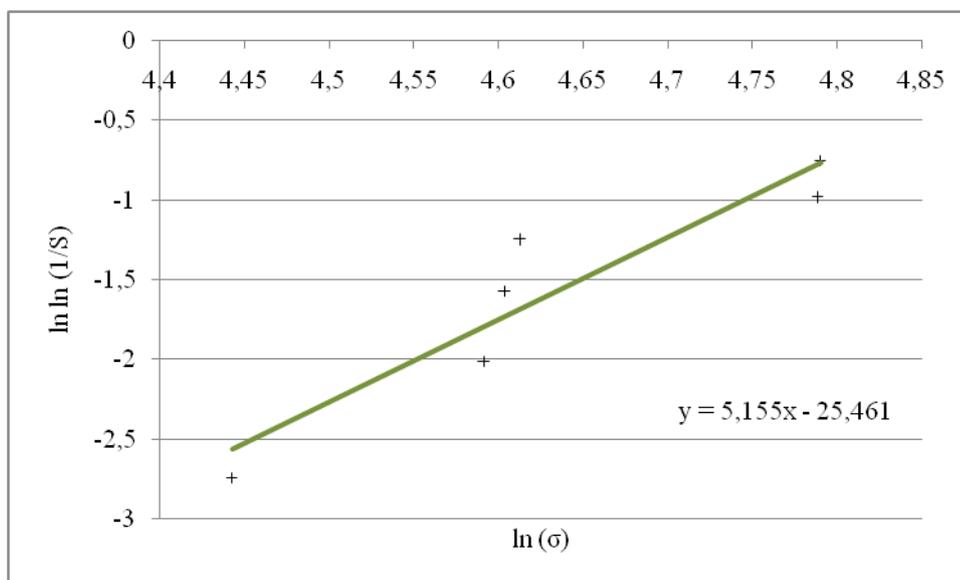


Figura 66 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,2% em mol de manganês submetidas à extração do aditivo.
Fonte: Autor

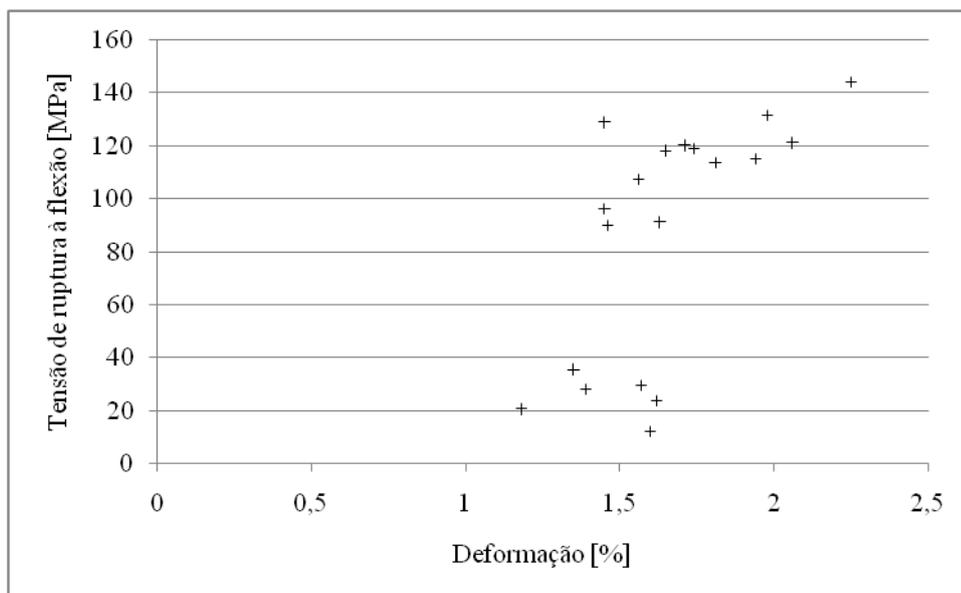


Figura 67 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido à extração do aditivo.

Fonte: Autor

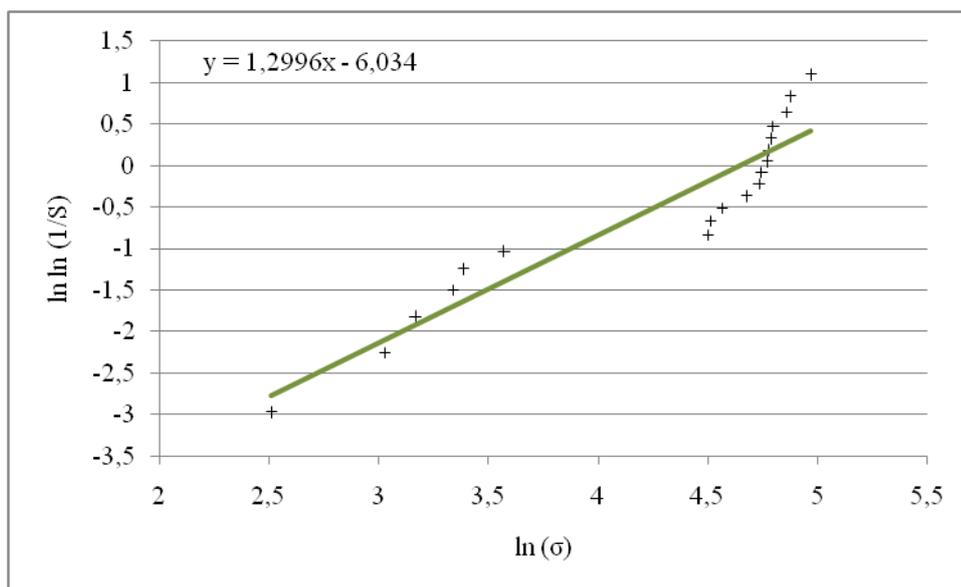


Figura 68 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO₂ dopado com 0,5% em mol de manganês submetidos à extração do aditivo.

Fonte: Autor

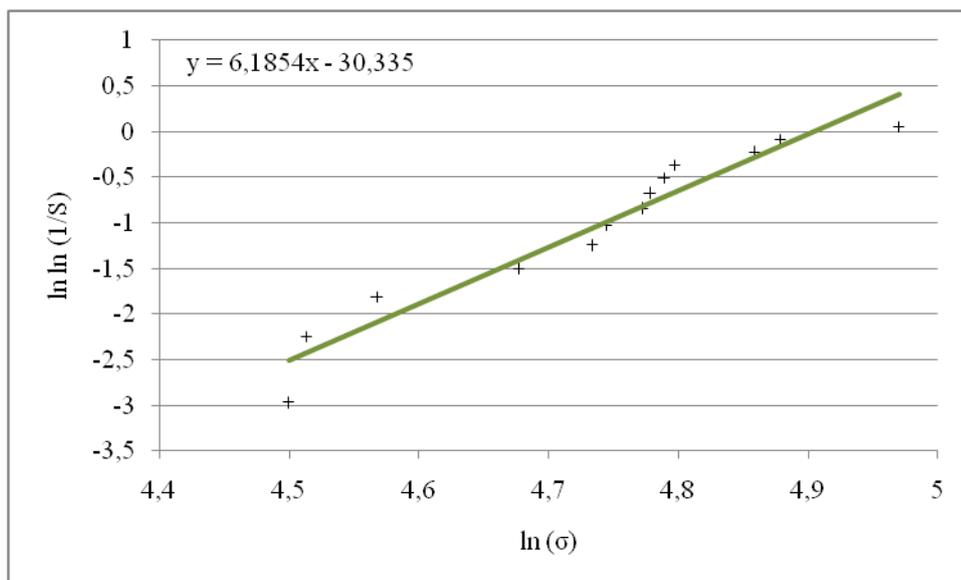


Figura 69 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês submetidas à extração do aditivo.

Fonte: Autor

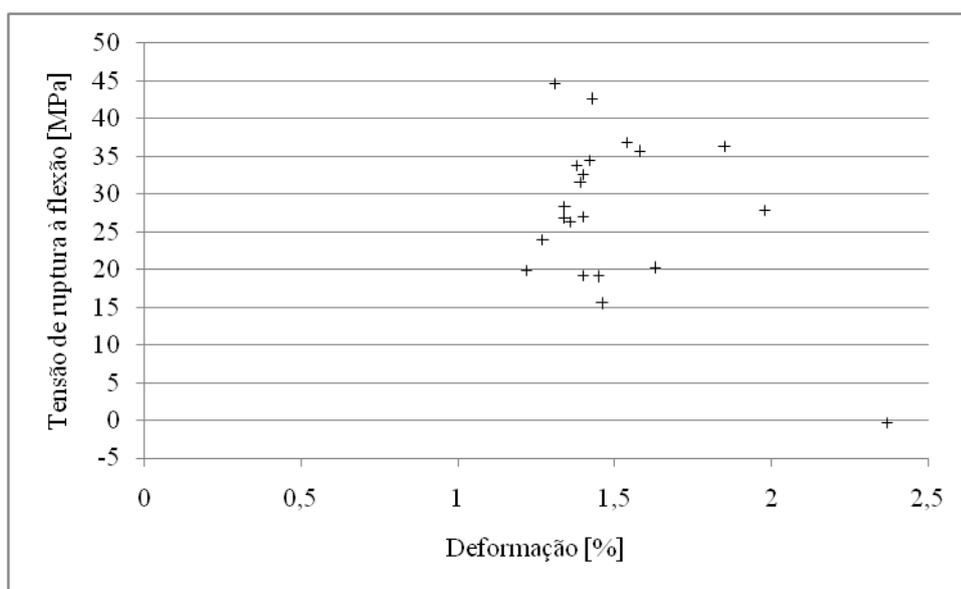


Figura 70 - Gráfico da tensão de ruptura à flexão em função da deformação para o dióxido de estanho com 0,5% em mol de manganês submetido a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água.

Fonte: Autor

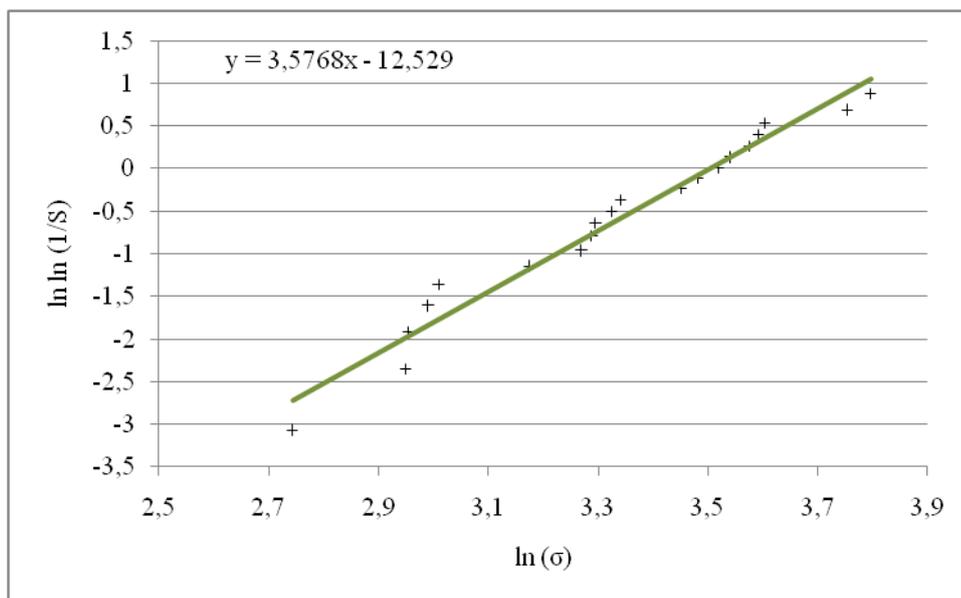


Figura 71 - Análise estatística de Weibull dos resultados de ensaios de flexão dos corpos de prova de SnO₂ dopado com 0,5% em mol de manganês submetidos a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água
Fonte: Autor

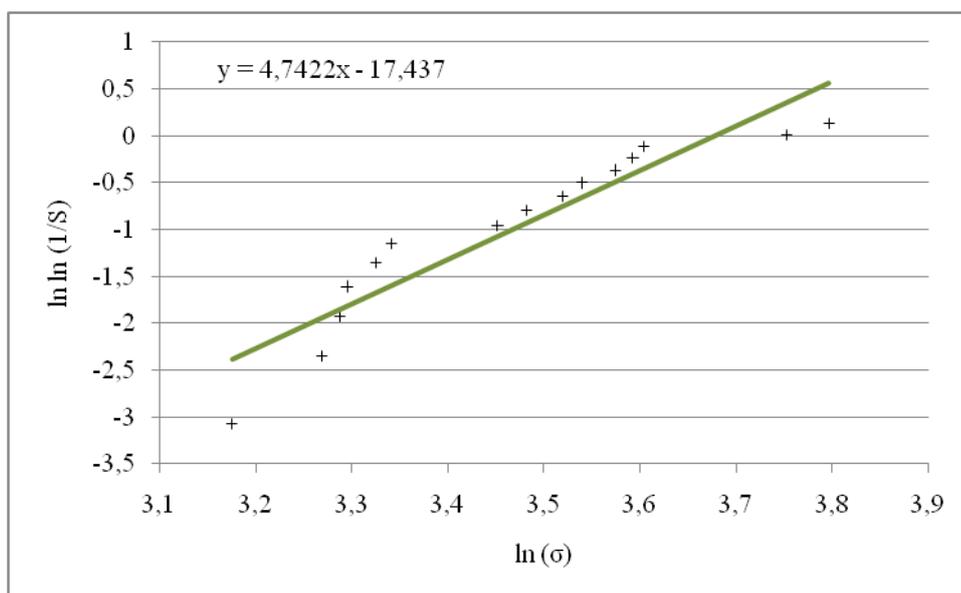


Figura 72 - Análise estatística de Weibull apenas para amostras que apresentaram resistência maior que 100MPa para o dióxido de estanho dopado com 0,5% em mol de manganês submetidas a um choque térmico de 800°C com resfriamento em água.
Fonte: Autor

ANEXO A – Carta referência de difração de raio-x do comportamento microestrutural
do SnO₂ ICCD 00-041-1445

00-041-1445

Nov 20, 2014 2:24 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: SnO₂
 Weight %: O21.23 Sn78.77 Atomic %: O66.67 Sn33.33 Compound Name: Tin Oxide
 Mineral Name: Cassiterite, syn Common Name: tin stone, wood tin

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 15.0
 Intensity: Diffractometer Ilc: 1.9 Reference: McCarthy, G., Welton, J. Powder Diffraction 4, 156 (1989).

SYS: Tetragonal SPGR: P42/mnm (136) AuthCellVol: 71.55 Z: 2.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 4.7382(4)Å AuthCell-b: 4.738Å AuthCell-c: 3.1871(1)Å AuthCellVol: 71.55Å³]
 Dcalc: 6.994g/cm³ Dmeas: 7.02g/cm³ SSIFOM: F(30) = 105.3(0.0095, 30) Reference: Ibid.

Space Group: P42/mnm (136) Z: 2.00 Molecular Weight: 150.69
 Crystal Data [XtlCell-a: 4.738Å XtlCell-b: 4.738Å XtlCell-c: 3.187Å XtlCell.α: 90.00° XtlCell.β: 90.00°
 XtlCell.γ: 90.00° XtlCellVol: 71.55Å³] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.6726]
 Reduced Cell [RedCell-a: 3.187Å RedCell-b: 4.738Å RedCell-c: 4.738Å RedCell.α: 90.00°
 RedCell.β: 90.00° RedCell.γ: 90.00° RedCellVol: 71.55Å³]

μ_B: =2.006 ε_γ: =2.0972 Sign: += Reference: Winchell, A., Winchell, H. 69 (1964)

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP6.00 Prototype Structure: TiO₂ Prototype Structure (Alpha Order): O2 Ti

Mineral Classification: Rutile (Supergroup), 1Q (Group)

Subfile(s): Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic),
 Primary Pattern

Entry Date: 08/31/1990 Last Modification Date: 01/29/2008

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-0657 (Deleted), 00-014-0567 (Deleted), 00-021-1250 (Alternate), 01-072-1147 (Alternate), 01-077

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-001-0657, 00-014-0567 and 00-021-1250. See PDF 01-077-0447.
 Color: White. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-041-1445 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
26.6107	3.347000	100	1	1	0		69.2293	1.358000	<1	3	1	1		93.9215	1.053900	<1	3	3	1	
33.8925	2.642700	75	1	0	1		71.2759	1.322000	6	2	0	2		95.9773	1.036700	3	1	0	3	
37.9493	2.389000	21	2	0	0		71.7710	1.314100	<1	3	2	0		98.8919	1.013800	<1	3	2	2	
38.9677	2.309400	4	1	1	1		74.4501	1.273300	<1	2	1	2		99.0380	1.012700	<1	1	1	3	
42.6341	2.118900	1	2	1	0		78.7112	1.214700	9	3	2	1		100.0040	1.005500	<1	4	2	1	
51.7796	1.764100	57	2	1	1		81.1366	1.184400	3	4	0	0		108.2520	0.950600	4	4	0	2	
54.7573	1.675000	14	2	2	0		83.7114	1.154400	6	2	2	2		108.4020	0.949700	7	2	1	3	
57.8177	1.593400	6	0	0	2		84.1767	1.149200	<1	4	1	0		111.4600	0.932100	<1	4	1	2	
61.8703	1.498400	11	3	1	0		87.2259	1.116700	3	3	3	0		111.9680	0.929300	3	5	1	0	
62.5893	1.482900	<1	2	2	1		89.7630	1.091600	7	3	1	2		114.7470	0.914600	3	3	3	2	
64.7167	1.439200	12	1	1	2		90.8877	1.081000	8	4	1	1		115.9790	0.908400	8	5	0	1	
65.9366	1.415500	14	3	0	1		93.2632	1.059600	3	4	2	0		118.3050	0.897200	<1	2	2	3	

ANEXO B – Norma ASTM C1161-02c – Standar test Method for Flexural Strength of
Advanced Ceramics at Ambient Temperatures



Designation: C1161 – 02c (Reapproved 2008)¹

Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature¹

This standard is issued under the fixed designation C1161; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

¹ NOTE—Added research report footnote to Sections 11.3, 11.4, and 11.5 editorially in September 2008.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of flexural strength of advanced ceramic materials at ambient temperature. Four-point- $\frac{1}{4}$ point and three-point loadings with prescribed spans are the standard. Rectangular specimens of prescribed cross-section sizes are used with specified features in prescribed specimen-fixture combinations.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- E4 Practice for Force Verification of Testing Machines
- C1239 Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics
- C1322 Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics
- C1368 Test Method for Determination of Slow Crack Growth Parameters of Advanced Ceramics by Constant Stress-Rate Strength Testing at Ambient Temperature
- E837 Test Method for Measuring Humidity with a Psychrometer (the Measurement of Wet- and Dry-Bulb Temperatures)

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Mechanical Properties and Performance.

Current edition approved Jan. 1, 2008. Published January 2008. Originally approved in 1990. Last previous edition approved in 2002 as C1161–02c¹. DOI: 10.1520/C1161-02C108100.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

2.2 Military Standard:

MIL-STD-1942 (MR) Flexural Strength of High Performance Ceramics at Ambient Temperature³

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *complete gage section, n*—the portion of the specimen between the two outer bearings in four-point flexure and three-point flexure fixtures.

NOTE 1—In this standard, the complete four-point flexure gage section is twice the size of the inner gage section. Weibull statistical analysis only includes portions of the specimen volume or surface which experience tensile stresses.

3.1.2 *flexural strength*—a measure of the ultimate strength of a specified beam in bending.

3.1.3 *four-point- $\frac{1}{4}$ point flexure*—configuration of flexural strength testing where a specimen is symmetrically loaded at two locations that are situated one quarter of the overall span, away from the outer two support bearings (see Fig. 1).

3.1.4 *Fully-articulating fixture, n*—a flexure fixture designed to be used either with flat and parallel specimens or with uneven or nonparallel specimens. The fixture allows full independent articulation, or pivoting, of all rollers about the specimen long axis to match the specimen surface. In addition, the upper or lower pairs are free to pivot to distribute force evenly to the bearing cylinders on either side.

NOTE 2—See Annex A1 for schematic illustrations of the required pivoting movements.

NOTE 3—A three-point fixture has the inner pair of bearing cylinders replaced by a single bearing cylinder.

3.1.5 *inert flexural strength, n*—a measure of the strength of specified beam in bending as determined in an appropriate inert condition whereby no slow crack growth occurs.

NOTE 4—An inert condition may be obtained by using vacuum, low temperatures, very fast test rates, or any inert media.

³ Available from Standardization Documents Order Desk, DODDSSD, Hqg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111-5098, <http://www.dodspubs.mil>.

**ANEXO C – Norma ASTM C1239-13 – Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength
Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics**



Designation: C1239 – 13

Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics¹

This standard is issued under the fixed designation C1239; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or approval.

1. Scope

1.1 This practice covers the evaluation and reporting of uniaxial strength data and the estimation of Weibull probability distribution parameters for advanced ceramics that fail in a brittle fashion (see Fig. 1). The estimated Weibull distribution parameters are used for statistical comparison of the relative quality of two or more test data sets and for the prediction of the probability of failure (or, alternatively, the fracture strength) for a structure of interest. In addition, this practice encourages the integration of mechanical property data and fractographic analysis.

1.2 The failure strength of advanced ceramics is treated as a continuous random variable determined by the flaw population. Typically, a number of test specimens with well-defined geometry are failed under isothermal, well-defined displacement and/or force-application conditions. The force at which each test specimen fails is recorded. The resulting failure stress data are used to obtain Weibull parameter estimates associated with the underlying flaw population distribution.

1.3 This practice is restricted to the assumption that the distribution underlying the failure strengths is the two-parameter Weibull distribution with size scaling. Furthermore, this practice is restricted to test specimens (tensile, flexural, pressurized ring, etc.) that are primarily subjected to uniaxial stress states. The practice also assumes that the flaw population is stable with time and that no slow crack growth is occurring.

1.4 The practice outlines methods to correct for bias errors in the estimated Weibull parameters and to calculate confidence bounds on those estimates from data sets where all failures originate from a single flaw population (that is, a single failure mode). In samples where failures originate from multiple independent flaw populations (for example, competing failure modes), the methods outlined in Section 9 for bias correction and confidence bounds are not applicable.

1.5 This practice includes the following:

	Section
Scope	1
Referenced Documents	2
Terminology	3
Summary of Practice	4
Significance and Use	5
Inferences	6
Outlying Observations	7
Maximum Likelihood Parameter Estimation for Competing Flaw Distributions	8
Unbiasing Factors and Confidence Bounds	9
Fractography	10
Examples	11
Keywords	12
Computer Algorithm MAXL	Appendix X1
Test Specimens with Unidentified Fracture Origins	Appendix X2

1.6 The values stated in SI units are to be regarded as the standard per [IEEE/ASTM SI 10](#).

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- C1145 Terminology of Advanced Ceramics
- C1322 Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics
- E6 Terminology Relating to Methods of Mechanical Testing
- E178 Practice for Dealing With Outlying Observations
- E456 Terminology Relating to Quality and Statistics
- IEEE/ASTM SI 10 American National Standard for Use of the International System of Units (SI): The Modern Metric System

3. Terminology

3.1 Proper use of the following terms and equations will alleviate misunderstanding in the presentation of data and in the calculation of strength distribution parameters.

3.1.1 *censored strength data*—strength measurements (that is, a sample) containing suspended observations such as that produced by multiple competing or concurrent flaw populations.

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee C28 on Advanced Ceramics and is the direct responsibility of Subcommittee C28.01 on Mechanical Properties and Performance.

Current edition approved Aug. 1, 2013. Published September 2013. Originally approved in 1993. Last previous edition approved in 2007 as C1239–07. DOI: 10.1520/C1239-13.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.