

RESUMOS DE TESES DE DOUTORADO

ABSTRACTS OF DOCTORATE THESES

Candidato: Douglas Gouvêa * (Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos)

Comissão Examinadora: Dr. J. A. Varela (Orientador), Dr. Edson R. Leite (DQ-UFSCar), Dr. J. C. Bressiani (IPEN), Dr. Michel A. Aegerter (USP-S. Carlos), Dr. M. Jafelici Jr. (UNESP, Araraquara)

Data: 07/06/95

Título: Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na densificação do SnO₂.

Title: The influence of manganese segregation in the morphology and densification of SnO₂ based powders.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estabelecer a influência da distribuição do manganês na morfologia e na sinterização de pós à base de SnO₂. O estudo foi realizado em dois pós de origens diferentes; um preparado por síntese química derivada do método Pechini e outro preparado pela mistura mecânica de pós comerciais. A superfície específica dos pós à base de SnO₂ durante a síntese química é controlada pela concentração de manganês segregado na superfície dos grãos e das vacâncias de oxigênio associadas. Estes apresentam-se na interfase sólido-gás de espessura constante na superfície dos grãos. Dois comportamentos podem ser distinguidos durante a calcinação destes pós. O primeiro quando a concentração de manganês na interfase de espessura constante, X_{Mn}^{δ} , inferior a uma concentração crítica e a superfície específica dos pós é controlada por uma concentração constante de vacâncias de oxigênio na interfase. A segunda quando X_{Mn}^{δ} é superior a concentração crítica e observa-se um início de densificação. A sinterização destes pós foi estudada e comparada com pós obtidos por mistura de SnO₂ e MnO₂. Para a mistura de pós comerciais observa-se, nos momentos iniciais da sinterização, o mesmo comportamento que para o dióxido estanho puro, ou seja, crescimento de grãos e de poros sem densificação. Quando o manganês se distribui na superfície do SnO₂ e atinge uma concentração crítica uma densificação rápida seguida de um forte crescimento de grãos é observada e os dois pós apresentam comportamento semelhante. Uma relação entre tamanho de grãos e densidade foi encontrada e um modelo fenomenológico proposto supondo que o mesmo transporte de matéria que ocasiona o crescimento de grãos leva também a eliminação do volume poroso. Este modelo inédito permite interpretar a evolução de tamanho de grãos e volume poroso para diversos sistemas onde a segregação de aditivos tem um papel fundamental na sinterização tais como SnO₂-Fe₂O₃, Al₂O₃-MgO ou ainda Y₂O₃-TiO₂. A propriedade de segregação e difusão rápida do manganês nas interfaces do SnO₂ permitiu a proposição de um método para a preparação de SnO₂ denso e translúcido.

ABSTRACT

The influence of manganese distribution in the morphology and sintering of SnO₂ based powders was verified. Two different powders have been studied, the first one prepared by a chemical route derived from Pechini's method and the second one prepared by a mechanical mixture of commercial powders. The specific surface area of SnO₂ based powders prepared by a chemical method is highly controlled by manganese and the associated oxygen vacancies present in the constant thickness interphase layer between the solid and gas phases on the particles. Two different behaviors could be verified during powder calcination. When the manganese concentration in the interphase layer, X_{Mn}^{δ} , is lower than a critical value, the specific surface area is controlled by the constant oxygen concentration in the interphase layer. For X_{Mn}^{δ} , higher than a critical value, the behavior is characterized by a beginning of densification. The sintering behavior of this materials is studied and compared with the powders obtained by mechanical mixtures of commercial SnO₂ and MnO₂. The initial sintering of commercial powders presents the same characteristic of pure SnO₂ sintering, i. e. grain and pore growth without densification, and a manganese diffusion on the SnO₂ surface arrive. When manganese concentration on tin dioxide surface is higher than a critical value, a fast densification and grain growth is observed and two different powders present a similar behavior. A relationship between average grain size and density is observed and a phenomenological model is proposed. The present model suppose that grain growth and pore elimination arrive by the same mechanism of material transfer. This inedited model allows to understand the evolution of grain size versus density for several systems where the additive segregation plays a fundamental role in the sintering like SnO₂-FeO₃, Al₂O₃-MgO or Y₂O₃-TiO₂. The segregation and the fast diffusion of manganese in the grain boundary of SnO₂ based ceramics allows to propose a preparation method of dense and translucent SnO₂ material with a very low manganese content.

* Endereço atual: Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da USP.

Candidato: Samuel M. Toffoli * (Departamento de Engenharia Cerâmica, Rutgers University, Piscataway, N.J., Estados Unidos)

Comissão Examinadora: Profs. Richard E. Lehman (Orientador), George H. Sigel, Daniel J. Shanefield, Vítor A. Greenhut e Pêrsio Sousa Santos

Data: 05/09/96

Title: "Direct Measurement of fiber failure in fiber bundles and in fiber reinforced composite materials".

ABSTRACT

The mechanical failure behavior of individual reinforcing fibers is an important performance aspect of fiber reinforced composite systems. This is particularly true of ceramic matrix fiber composites in which the majority of the work of failure occurs during fiber failure and pullout in the post-matrix cracking and post-ultimate strength region. This dissertation seeks to understand the statistical behavior of fiber failure in brittle matrix composites and to develop methods for determining the onset of fiber failure as a signal for the onset of irreversible failure of the reinforcing structure. Fiber failure in aligned fiber bundles, both free and in model composites, was tested under tensile loading to determine the onset of fiber failure and the statistical distribution of fiber failures by direct interrogation of the continuity of model fibers. Fiber interrogation monitored in real time the electrical continuity of aluminum metal coated glass fibers. A model composite consisting of the aluminum-coated glass fiber in an epoxy resin matrix was studied to determine the failure behavior of individual fibers in a composite environment. Glass fibers in an epoxy matrix was selected as a composite model due to the high E_f/E_m , high σ_f/σ_m and nearly brittle behavior of the epoxy matrix selected. An electronic high speed analog/digital interface was used to monitor the electrical, and hence mechanical, continuity of the fibers under test. These data were used to assess the onset of the individual fibers failure, the calculation of apparent fiber strengths, and the determination of Weibull distribution of the apparent fiber strength values. The procedure developed in this work for assessing fiber failure in bundles and composites has been shown to be sufficiently sensitive to resolve the onset of fiber failure in bundles and in model composites prior to measurable reductions in load carrying capacity, thus providing a means for early detection of fiber failure. The procedure is also a means by which the failure mode of fibers in composites can be compared to classical bundle theory failure, thus supporting or refuting a popular model.

* Endereço atual: Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP.

Candidato: Augusto Celso Antunes

Comissão Examinadora: Dr. Elson Longo (Orientador), Dr. J. A. Eiras (DF-UFSCar), Dr. C. O. Paiva Santos (UNESP/Arar.), Dr. J. C. Bressiani (IPEN-SP) e Dra. M. P. F. de Souza (DEMa-UFSCar)

Data: 25/04/97

Título: "Influência de dopantes nas características varistoras do SnO_2 ".

Title: "The influence of dopants on the varistor characteristics of SnO_2 ".

RESUMO

A utilização do SnO_2 como cerâmica densa, tem sido limitada devido ao seu comportamento na sinterização. Quando este óxido é sinterizado pelos métodos convencionais e sem dopantes apresenta mínima ou nenhuma densificação. Porém, o SnO_2 quando adequadamente dopado com outros óxidos metálicos, pode densificar e ainda exibir comportamento elétrico altamente não linear, similar a de varistores de ZnO multicomponentes. Os varistores de dióxido de estanho são uma alternativa viável para a substituição de varistores de ZnO multicomponentes. Neste trabalho estudou-se o sistema binário $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; os ternários $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$; os quaternários $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$, obtidos por mistura de óxidos. Todos os sistemas descritos acima, foram sinterizados a 1300°C por 2 horas. As caracterizações foram realizadas por medidas de campo elétrico em função da densidade de corrente, MEV e difração de raios X. Verificou-se densificações dos compactos cerâmicos acima de 95% da densidade teórica. Todos os sistemas apresentam padrões de difração de raios X de sistema monofásico. Dentre os sistemas estudados, os dopados com óxido de cobalto apresentam comportamento elétrico não linear. A composição $\text{SnO}_2 \cdot 1,0\% \text{CoO} \cdot 0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ (% em mol) foi a que representou comportamento elétrico mais próximo dos varistores de ZnO, com coeficiente de não linearidade (α) de 32,5 e tensão de ruptura (Er) de 2241V/cm. Este comportamento não linear foi explicado pela formação de defeitos microestruturais, que são responsáveis pela formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno de grão.

ABSTRACT

The SnO_2 utilization as high density ceramic has been limited by its behavior in the sintering process. That oxide presents a minimum or no densification when it is sintered without dopants by conventional methods. However, when SnO_2 is properly doped with other metal-oxides it may densify, as well as exhibit highly nonlinear current-voltage behavior, which is a characteristic of ZnO multicomponent varistors. The SnO_2 varistors are viable alternative for those last ones. This work studied $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ binary system, $\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ ternary systems $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ and $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ quaternary systems obtained by oxides mixtures. All the systems described above were sintered at 1330°C for 2 hours. Their characterization was done by electrical field as a function of current density SEM and X-ray diffraction measurements. Densifications above 95% of the theoretical density were achieved. All systems showed X-ray diffraction patterns of monophase system. The systems doped with cobalt oxide showed nonlinear current-voltage behavior, among the systems studied. The composition $\text{SnO}_2 \cdot 1,0\% \text{CoO} \cdot 0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ (mol %) showed electrical behavior similar to ZnO varistors, with 32.5 nonlinearity coefficient (α) and 2241 V/cm rupture (E_r). That nonlinear behavior was explained by microstructure defect formation, which are responsible for

Candidato: Kleber Franke Portella * - (IPEN - USP)

Comissão Examinadora: Dr. R. Muccillo (Orientador), Dr. J. A. Varela (UNESP, Araraquara), Dr. C. M. Garcia (U. Fed. Paraná), Dr. D. Gouvêa (Escola Politécnica da USP), Dra. Elisabete J. Pessine (IPEN)

Data: não tem

Título: "Projeto, montagem e caracterização de um sensor de Flúor com eletrólito sólido cerâmico de PbF_2 ".

Title: "Design, setup and characterization of a fluorine sensor using lead fluoride solid electrolytes".

RESUMO

Foram desenvolvidos sensores eletroquímicos potenciométricos de F_2 e HF a partir da síntese do eletrólito sólido de chumbo, PbF_2 , até a montagem, teste e caracterização dos eletrólitos. Um composto PbF_2 -*ptfe* (politetrafluoroetileno) foi formulado, permitindo a conformação de pastilhas, tubos fechados e fitas do eletrólito sólido, convenientes para o uso como transdutores eletroquímicos em dispositivos sensores. Calorimetria diferencial de varredura, dilatométrica e análise termogravimétrica mostraram a transformação de fase de 1º ordem α (ortorrômbica) $\Rightarrow \beta$ (cúbica), variação volumétrica de 9% e decomposição térmica acima de 400 °C, respectivamente. Análise por difração de raios X foi usada para seguir a transformação de fase $\alpha \Rightarrow \beta$. Espectroscopia de impedância foi usada simultaneamente com análise dilatométrica mostrando um aumento na condutividade elétrica antes e após a transformação de fase, e a coexistência de ambas as fases na faixa de temperatura 306 °C - 337 °C. Usou-se espectroscopia de impedância em conjunto com difração de raios X (DRX) e determinação da massa específica no estudo da transformação de fase que ocorre sob pressão. Os principais resultados mostram que as fases estão presentes a pressões maiores que 400 MPa, o limiar determinado por DRX sendo 148 MPa, e que a transição não é difusional. O eletrólito sólido foi então caracterizado do ponto de vista do desempenho elétrico. Diversas células eletroquímicas foram projetadas, montadas e testadas em ambientes com diferentes gases. O composto PbF_2 -*ptfe* foi usado como transdutor eletroquímico. Grafite coloidal, prata, platina e tela de aço inoxidável foram usados como eletrodos. Fios de cobre, prata e platina foram usados como terminais elétricos. Após o projeto, montagem e testes de desempenho de diversos protótipos, um sensor otimizado foi construído com o seguinte desempenho: a) nenhuma resposta à atmosfera ambiente e a SF_6 ; b) altamente seletivo em magnitude a F_2 e HF. O projeto, montagem e caracterização deste sensor estão descritos em detalhes aqui e é proposto o seu uso como dispositivo sensor para detectar produtos da degradação em equipamentos isolados a SF_6 .

ABSTRACT

*Potentiometric electrochemical sensors for F_2 and HF have been developed from the synthesis of PbF_2 solid electrolytes up to the setup, testing and overall characterization of the electrolytes. PbF_2 -*ptfe* (polytetrafluoroethylene) composites were formulated, allowing for the conformation at the solid electrolyte as pellets, closed-ended tubes and tapes, suitable for use as electrochemical transducers in sensing devices. Differential Scanning Calorimetry, Dilatometry and Thermogravimetric analyses showed α (orthorhombic) $\Rightarrow \beta$ (cubic), 1st order phase transformation, 9% volume variation, and thermal decomposition above 400 °C, respectively. X-ray diffraction analysis has been used for following $\alpha \Rightarrow \beta$ transformation. Simultaneous Impedance Spectroscopy and Dilatometric analyses showed an increase in electrical conductivity upon upwards phase transformation and a coexistence of both phases in the 306 °C - 337 °C temperature range. Impedance Spectroscopy, X-ray diffraction and Apparent Specific Mass determination have been carried out to study phase transformation known to occur upon pressing. The main results show that both phases are present for pressures higher than 400 MPa, the threshold determined by XRD being 148 MPa, and that the transition is not diffusionless. The solid electrolyte has been then fully characterized from the electrical performance point of view. Several electrochemical cells have been designed, setup and tested in different gas environments. The PbF_2 -*ptfe* composites have been used as electrochemical transducer. Colloidal graphite, Pt meshes and steel meshes have been tested as electrodes. Copper, silver and platinum wires have been used as electrical leads. After setup and performance testings of several prototypes, an optimized sensor has been built up with the following performances: a) no response to ambiente atmosphere and to SF_6 ; b) highly seletive in amplitude to F_2 and HF. The design, setup and characterization of this sensor are here described in detail leading to propose this device to be used as sensing device to detect degradation in SF_6 gas-insulated equipment.*

*LAC, COPEL, Curitiba, Paraná.