

Coalescência na Sinterização do SnO₂ Nanoparticulado

Paulo G. Mendes¹, Sergio M. Tebcherani¹, Nora Diaz Mora², Siara Silvestri¹,
Renata C. Olegario¹, Sidnei A. Pianaro¹, Sergio Cava¹

¹Universidade Estadual de Ponta Grossa/Laboratório Interdisciplinar de Materiais
Cerâmicos – Ponta Grossa – PR.

²Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade do Oeste do Paraná
Foz do Iguaçu – PR - Brazil.

pgede@ig.com.br, sergiomt@uepg.br, {noradiazmora,
siarinha@hotmail.com}, rcolegario@gmail.com, {sap, cava@uepg.br}

Abstract. *The sintering process of the nanoparticle oxides to the system SnO₂ doped 0.5% in mol of MnO₂ was investigate in this work. This nanoparticle sizes were between 2 and 10 nm, forming grains of oxides with a size close to 600 μm. The sintering process was investigated in different stage and due to the coalescence effects can be observed.*

Resumo. *Este trabalho teve como propósito investigar o processo de sinterização de um sistema de SnO₂ dopado com 0,5 % em mol de MnO₂ a partir de óxidos nanoparticulados. Essas nanopartículas estavam na ordem de 2 a 10 nm, compondo micro-esferas de grãos dos óxidos na casa de 600 μm. O processo de sinterização foi investigado nos diferentes estágios e com isso pode-se observar o efeito da coalescência.*

1. Introdução

Óxido de estanho (SnO₂) é um excelente material para opto-eletrônica por ser transparente no espectro visível (mesmo com diferentes dopagens). Além disso, uma das principais vantagens deste sistema é que embora a resistividade possa ser alterada, o material resultante continua transparente na região do espectro visível. Por isto, sistemas compostos de SnO₂ puro e dopados têm sido extensivamente estudados devido a sua ampla gama de possíveis aplicações tecnológicas, como, por exemplo, em *displays* eletrocromicos, células solares, varistores, sensores de gás e outros dispositivos eletro-ópticos.

Atualmente, grande atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de uma serie de estruturas nanoestruturadas monocristalinas baseadas em óxidos binários (ZnO, In₂O₃, CdO, Ga₂O₃, PbO₂, SnO₂, TiO₂, entre outros) [Quadir and Readey 1984, Varela 1985,]. Isto porque estudos nestes sistemas mostram que eles podem tornar-se partes de dispositivos eletrônicos ou constituir-se em novos dispositivos completos, com

propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas bem definidas e controláveis. Além disso, trabalhos recentes acerca de compostos de SnO₂ dopados com Mn, Fe, Cr e Co têm sido intensificados devidos as interessantes propriedades ferromagnéticas observadas para estes compostos a temperatura ambiente [Gouvea et al. 1993]

Neste contexto, este trabalho teve como propósito estudar a sinterização de sistema de SnO₂ dopado com 0,5% em mol de MnO₂ a partir de material nanoestruturado.

2. Procedimento Experimental

Os nanoóxidos que apresentavam tamanho médio de grãos na ordem de microsferas que foram gentilmente cedidos pela empresa incubada Nanoita.

As micro-esferas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura para determinação do tamanho médio de grãos.

Para se determinar o tamanho médio de partículas que estavam contidas nesses grãos utilizou-se da técnica de microscopia de transmissão eletrônica.

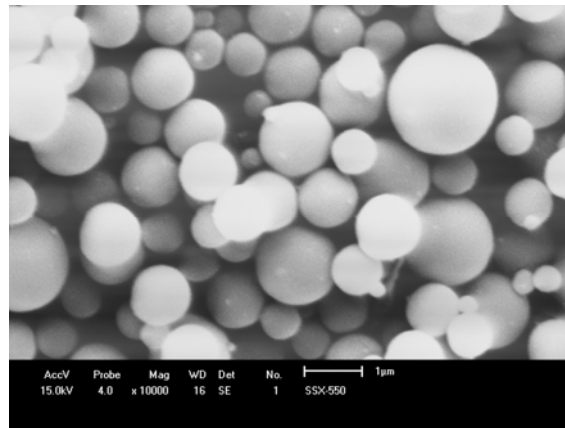
Os óxidos puros foram cominuidos em moinho de bolas durante duas horas em presença de álcool isopropílico. Em seguida o material foi seco em estufa e compactado cilíndricamente em amostras de 6 mm de diâmetro por 7 mm de altura.

Os compactos foram prensados isostaticamente até uma pressão final de 210 MPa e seguido de sinterização desde a temperatura ambiente até os estágios: inicial, intermediário e final de sinterização.

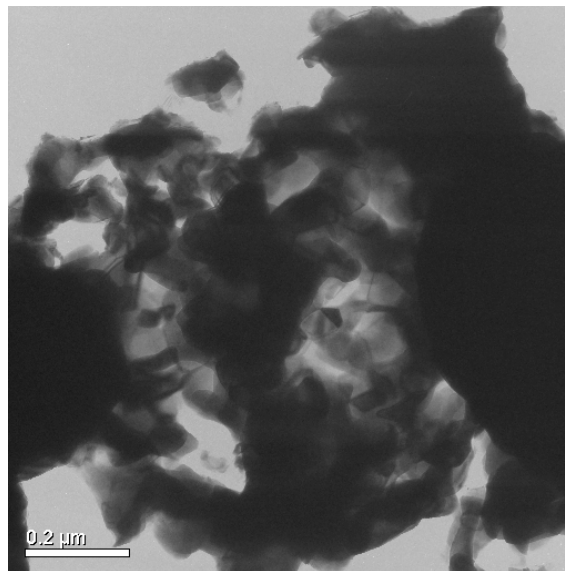
Os compactos foram sinterizados parcialmente até a temperatura de 985°C e o material foi analisado por microscopia eletrônica de varredura onde se pode perceber o efeito de coalescência durante o estágio inicial de sinterização.

3. Resultados e Discussão

O óxido de estanho puro e o óxido de manganês foram dispersos em um porta-amostra e analisados por técnica de microscopia eletrônica de varredura para determinação do tamanho médio de grãos. Através de software específico, chegou-se a um tamanho médio de grãos na ordem de 600 μm. O pó de SnO₂ está ilustrado na Figura 1(a).



(a)



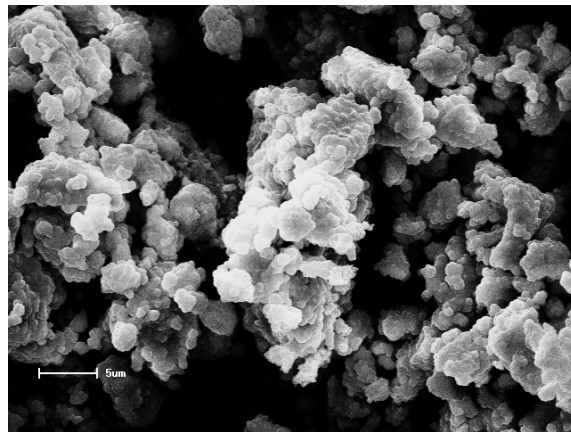
(b)

Figura 1. Em (a) tem-se a microscopia eletrônica de varredura das micro-esferas do óxido de estanho puro e em (b) a microscopia eletrônica de transmissão da superfície de uma destas micro-esferas com magnitude de 120Kx.

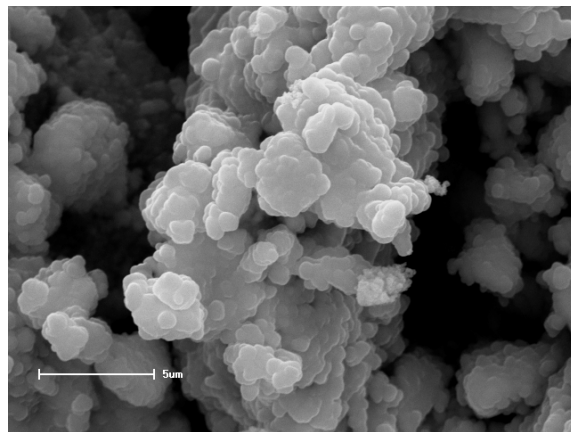
Para determinação do tamanho de partículas utilizou-se a técnica de microscopia de transmissão eletrônica chegando-se a um tamanho médio de partícula que variou na ordem de 2 até 10 nm, o qual está ilustrado na Figura 1(b).

Durante o processo de sinterização pode-se observar o comportamento dos grãos nos estágios envolvidos.

No estágio inicial de sinterização que vai de 0 até 10% da retração linear pode ser verificado nas micrografias da Figura 2.



(a)



(b)

Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura durante estágio inicial de sinterização para sistema de SnO_2 com 0,5 % em mol de MnO_2 com magnitude de 2 Kx em (a) e 4 Kx em (b).

As imagens geradas na Figura 2(a) e 2(b) são sugestivas a imaginar que as micro-esferas já iniciaram o processo de interação onde o tamanho médio de grãos está na ordem de $2,3 \mu\text{m}$.

Porém, elevando-se a magnitude das micrografias para 8.000 vezes (Figura 3), verifica-se a permanência das micro-esferas originais.

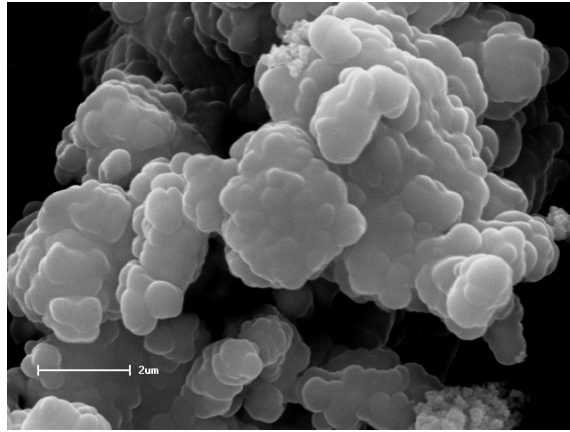
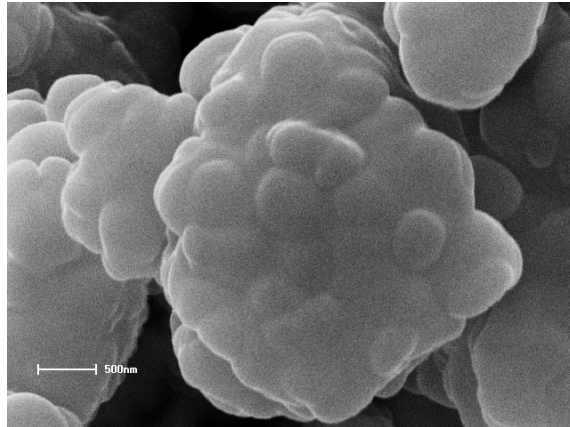


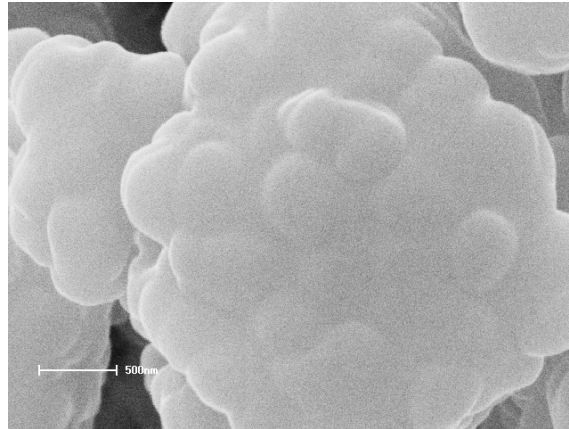
Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura durante estagio inicial de sinterização para sistema de SnO₂ com 0,5 % em mol de MnO₂ com magnitude de 8 Kx.

Ampliando-se as imagens para 20.000 vezes na Figura 4(a) e 27.000 vezes na Figura 4(b), é possível identificar que as micro-esferas que foram compactadas para a sinterização permanecem com as dimensões inalteradas, porém, pode-se perceber que a Figura 4(a) e 4(b) tem o efeito da coalescência dominando o processo.

Este processo está associando a formação dos pescoços ao reduzido diâmetro dos mesmos, tem-se a geração de uma tensão capilar no sentido de aproximar as partículas adjacentes, conforme analisado através de cálculos por elementos finitos, por [Ogbuji 1990].



(a)



(b)

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura durante estagio inicial de sinterização para sistema de SnO_2 com 0,5 % em mol de MnO_2 com magnitude de 20 Kx em (a), 27 Kx em (b).

Elevando-se mais a temperatura de sinterização, como por exemplo 1125°C , representado na Figura 5, pode-se verificar que a coalescência já consumiu toda energia necessária para gerar os grãos e que inicia-se um novo processo de formação de pescoço e crescimento de grãos.

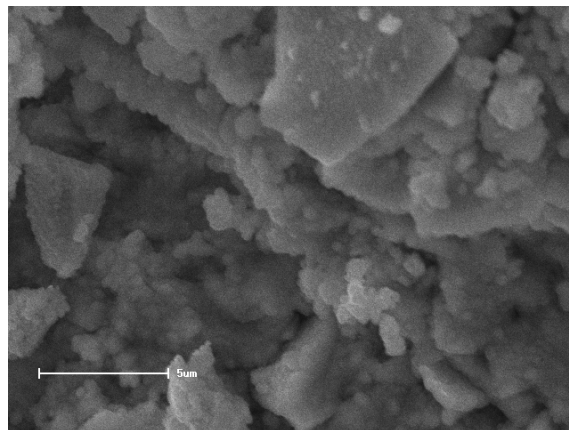


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura durante estagio inicial de sinterização para sistema de SnO_2 com 0,5 % em mol de MnO_2 com magnitude de 4,5 Kx a temperatura de 1125°C .

4. Conclusões

Pode-se perceber que no início do processo de sinterização do dióxido de estanho, os grãos das microesferas, foram afetadas pelas elevadas energias no sistema. Isso fez com que a distribuição de massa, dos referidos grãos, fossem percebidos até a formação de um grão de dimensão maior através do efeito da coalescência e, após a

difusão completa é que iniciou o processo de sinterização propriamente dito, mesmo que em estágio inicial de sinterização.

5. Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a NanoITA, CNPq, FINEP, Paraná Tecnologia e ao FPTI pelo apoio financeiro.

Referências

- Quadir, T. and Readey, D. W. (1984) In: Sintering and heterogeneous catalysis. Edited. by G.C. Kuczinski, A.E. Miller, E. Albert, G.A. Sargent and A. Gordon, Plenum Press, p. 159-169 (12), New York.
- Varela, J. A. Whittemore, J. O. and Ball, M. J.(1985) “Structural Evolution During Sintering the of SnO₂ and SnO₂-2 mol% CuO”, in Sintering 85, Edited by G.C.Kuczinski, D.P. Uskokovic, H. Palmour and M.M. Ristic, Plenum Press, p. 259-268, New York.
- Ogbuji, L. U. J. T. (1990). “Sintering Stress in Alumina: Finite Element Analysis”, in *Ceramics International*, 16 (4), p. 195-200.
- Gouvea, D., Varela, J. A., Longo, E., Smith, A. and Bonnet, J. P. (1993). “Chemical Synthesis of Homogeneous SnO₂ Powders Doped With Manganese”, in *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 30 (9), p. 915-927.