

# Influência do zinco no estágio inicial de sinterização do SnO<sub>2</sub>

Paulo G. Mendes<sup>1</sup>, Nora Diaz Mora<sup>2</sup>, Sergio M. Tebcherani<sup>1</sup>, Sergio Lazaro<sup>1</sup>, Luiz A.M. Cury<sup>1</sup>, Danielle Berger<sup>1</sup>, Sergio Cava<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade do Oeste do Paraná  
Foz do Iguaçu – PR - Brazil

pgede@ig.com.br, [noradiazmora@hotmail.com](mailto:noradiazmora@hotmail.com), sergiomt@uepg.br,  
srlazaro@uepg.br, mcluiz86@hotmail.com, dani\_b9@hotmail.com,  
cava@uepg.br

**Abstract.** *For conformation of new ceramics materials, it's necessary knows the theoretical inquiries, to understand the ideal models and the simulation into materials transport during sintering. The aim of this work was to study the grain sintering kinetic in the initial stage of SnO<sub>2</sub> doped with 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0% in mol of ZnO. The powders were isostatically pressed with 210 MPa and sinterized up to 1500°C in dry air synthetic atmosphere with heating rate of 10°C/min. The kinetic parameters sintering were obtained throughout Dorn and Bannister methods. It was observed that the initial stage of sintering can be distributed in two other different stage, the first controlled by a mechanism of is rearrange structural of particles with characteristics of viscous flow. The discussion of the mechanisms diffusion controllers in the secound sintering stage isn't probably clear, due to existence of more than a predominant mechanism in the system.*

**Resumo.** *Para conformação de novos materiais cerâmicos, a ciência utiliza-se também de investigações teóricas, partindo de modelos ideais e simulações no transporte de material durante sinterização. O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de sinterização de grão nos estágios iniciais do sistema SnO<sub>2</sub> dopado com 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 mol% de ZnO. Os pós foram prensados isostaticamente a 210 MPa e sinterizados até 1500°C em atmosfera de ar sintético seco com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os parâmetros cinéticos de sinterização foram obtidos através do método de Dorn e Bannister. Verificou-se que o estágio inicial de sinterização pode ser dividido em dois outros estágios distintos, sendo o primeiro controlado por um mecanismo de rearranjo estrutural de partículas com características de fluxo viscoso. A discussão dos mecanismos controladores de difusão no 2º estágio de sinterização não está clara, devido provavelmente a existência de mais de um mecanismo predominante no sistema.*

## 1.Introdução

Tanto o dióxido de estanho como o óxido de zinco, são os dois óxidos mais utilizados como sensores de gases. Devido apresentar caráter covalente, o SnO<sub>2</sub>, é inerte

à maioria das corrosões químicas habilitando-o a aplicação em fornos de vidros. Associando esta característica a propriedade adquirida em presença de alguns aditivos como nióbio e antimônio, torna-o excelente material cerâmico para aplicação como varistor. As propriedades de cerâmicas varistoras também são conferidas ao ZnO que são comercializadas atualmente.

Pelo baixo custo que é encontrado, o dióxido de estanho faz com que as investigações quanto suas aplicabilidades sejam intensificadas.

Das formas de obtenção do dióxido de estanho, a rota química dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, é bastante eficaz quanto a incorporação de aditivos na rede do SnO<sub>2</sub>, apresentando uma distribuição homogênea mesmo que em quantidades ínfimas.

O processo de sinterização é o resultado da redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas seguidas ou não de densificação.

A sinterização é estudado em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução tanto na área superficial livre e da porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros.

No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais.

O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação quando ela ocorre, observa-se crescimento de grãos.

Sabe-se que, o óxido de estanho quando puro não densifica durante a sinterização tem sido encontrado que, a adição de cátions como: Mn, Fe, Cu, Co, Zn dentre outros levam a um aumento na superfície específica do SnO<sub>2</sub>, criando defeitos pontuais ativando a densificação da cerâmica. Acredita-se que a incorporação desses aditivos produz defeitos na superfície do SnO<sub>2</sub> correspondentes a espécies de estanho ou oxigênio que levam a uma maior mobilidade na rede resultando em densificação. Entretanto se torna mais possível quando os defeitos estão relacionados à deficiência de oxigênio na superfície dos grãos de SnO<sub>2</sub>.

Azad e colaboradores (2000) estabeleceram uma correlação entre o processamento e a microestrutura de cerâmicas obtidas a partir da mistura de estanho metálico com nitratos de cálcio, estrôncio e bário calcinado na proporção 1:1 propondo uma fórmula geral resultante como sendo MSnO<sub>3</sub>, onde M representa o cátion alcalino-terroso. Para esses compostos observou uma transição gradual nas condições de sinterização, onde a diferença do tamanho iônico afeta a cinética de sinterização via difusão no estado sólido e é capaz de formar com o estanho um composto secundário de grande estabilidade química.

A adição do óxido de zinco ao dióxido de estanho pode superar a 98% da densidade teórica.

## 2. Procedimento Experimental

Para a realização deste estudo utilizou-se SnO<sub>2</sub> (Merck) 99% puro, com área superficial de 9,22m<sup>2</sup>/g, e ZnO (Royalox Unimauá) 99,9% puro, com área superficial de 5m<sup>2</sup>/g. Por meio de moagem de alta energia em moinho Atritor, realizou-se a dopagem do SnO<sub>2</sub> com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em mol de ZnO. Os óxidos foram misturados e homogeneizados em meio de álcool isopropílico por 30 minutos, a 600 RPM.

Após a dopagem, os pós foram compactados por prensagem uniaxial à 15MPa seguida por prensagem isostática a 210MPa. Os compostos obtidos foram sinterizados em dilatômetro computadorizado até 1500°C com taxa de aquecimento 10°C/min em atmosfera de ar sintético seco.

Foi feito um estudo dilatométrico do material, em seguida foi aplicado o Modelo de Woolfrey e Bannister (1972) modelo teórico usado para determinar os possíveis mecanismos de sinterização. Aplicando a Equação de Dorn

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

onde tendo a retração linear num primeiro estágio (Y<sub>1</sub>), num segundo estágio (Y<sub>2</sub>) e as temperaturas absolutas (T<sub>1</sub>) e (T<sub>2</sub>) referentes às retrações, torna-se possível calcular a energia de ativação (Q) nos estágios iniciais de sinterização.

Tendo Q conhecido, aplica-se o Modelo de Woolfrey e Bannister para determinar o mecanismo de sinterização (n):

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

em que,  $T^2 \frac{DY}{DT}$  representa o valor da taxa de retração linear em função da temperatura T referente a Y que é a retração linear compreendida entre Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>. Q é a energia de ativação e R a constante dos gases perfeitos. O valor n, a ser determinado, está associado ao mecanismo dominante de sinterização no estágio inicial e pode assumir valor zero para fluxo viscoso, um para difusão através da estrutura cristalina e dois quando a difusão é através do contorno de grão.

Os gráficos plotados segundo a equação (B) apresentam a vantagem de obter o mecanismo de sinterização correto. Porém, há a necessidade de se estabelecer uma taxa de aquecimento constante, pois deve-se identificar muito bem a taxa de retração durante a sinterização.

### 3. Resultados e Discussão

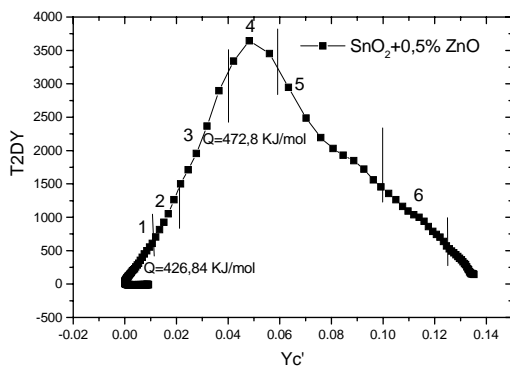
O Modelo de Woolfrey e Bannister (1972) foi obtido a partir da equação geral de sinterização em estágio inicial (Equação B).

A Figura (1) mostra o gráfico de  $T^2d(Y)/dT$  em função de Y para todas as concentrações consideradas. A energia de ativação aparente (Q) foi determinada pelo Método de Dorn (1968) em cada estágio de sinterização. Pela inspeção da Figura (1) pode-se identificar quatro estágios de sinterização antes do ponto de máxima taxa de retração linear ser atingido. A primeira aparece nos primeiros instantes de sinterização, em que tem-se os processos de dilatação térmica e de retração linear atuando conjuntamente, esta região estende-se desde o início da retração até aproximadamente 0,4% de retração.

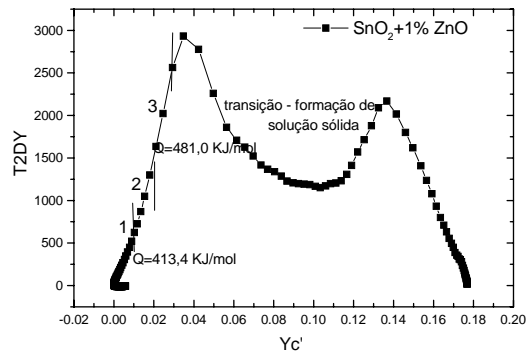
A segunda região corresponde a retração linear de 0,4 a 1,0%, na Figura (1) uma linha reta pode ser traçada para todas as taxas de aquecimento. Considera-se que nesta região a energia de ativação calculada pelo Método de Dorn é  $\cong 420$  kJ/mol para concentrações de 0,5 mol% e 1,0 mol%; e  $\cong 270$  kJ/mol para concentrações de 2,0 mol% e 5,0 mol%. Determinou-se através do Modelo de Woolfrey e Bannister um coeficiente de sinterização próximo a zero para as concentrações 0,5 mol%, 1,0 mol% e 2,0 mol%. Assim, nota-se que para o primeiro estágio de sinterização, a dopagem de ZnO até 2,0 mol% não altera o mecanismo de sinterização. O valor obtido ( $n=0$ ) é consistente com um mecanismo controlador de sinterização por fluxo viscoso. Acredita-se que para concentrações maiores que 2,0 mol% ocorra influência nos mecanismos devido ao precipitado de  $ZnSnO_3$  nos contornos de grãos, conforme Tabela III. Verifica-se que os mecanismos de sinterização são mantidos constantes, diminuindo a energia de ativação com o aumento da concentração de ZnO. No segundo estágio de transição ocorre uma concorrência entre os mecanismos de difusão e de “coarsening”. Esta transição não ocorre abruptamente e sim paulatinamente, conforme é indicado pela continuidade das curvas experimentais obtidas para a sinterização por taxa de aquecimento constante do  $SnO_2$ -ZnO em atmosferas de ASS.

**Tabela 1. Valores de Q e n obtidos pelo Modelo de Woolfrey e Bannister**

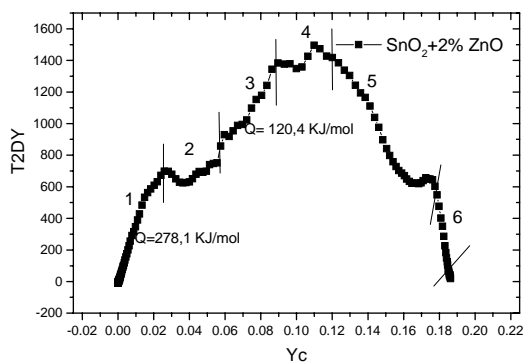
Concentração de ZNO (%)	Estágio pré-inicial		Estágio inicial	
	Q(kJ/mol)	n	Q(kJ/mol)	n
0,5	426,8	0	472,8	0,5
1,0	413,4	0	481,0	0,5
2,0	278,1	0	120,4	0,5
5,0	272,1	0,5	114,2	0,5



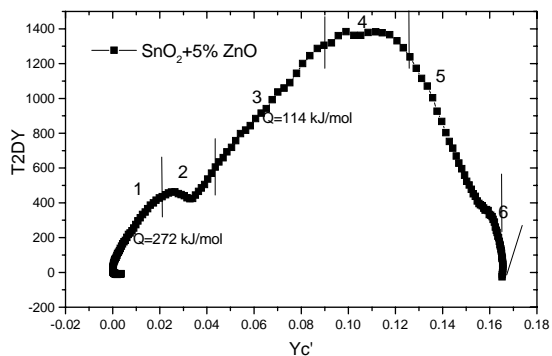
(a)



(b)



(c)



(d)

- |  |  |
|--|--|
| 1- estágio pré-inicial de sinterização | 4- segundo estágio de transição          |
| 2- primeiro estágio de transição       | 5- estágio intermediário de sinterização |
| 3- estágio inicial desinterização      | 6- estágio final de sinterização         |

**Figura 1. Gráfico de Woolfrey e Bannister para o SnO<sub>2</sub> dopado com ZnO em diferentes concentrações, em atmosfera de ASS.**

Propõe-se chamar o estágio 1 de *Estágio pré-inicial de sinterização* sendo que para temperaturas abaixo de 1000°C, ( $Y < 1,0\%$ ), um mecanismo não difusional de densificação com características de fluxo viscoso está controlando a sinterização. A distribuição granulométrica inicial das partículas gera uma distribuição de tamanhos de pescoços, nesta etapa da sinterização. Considerando um empacotamento tridimensional das partículas, obtém-se um sistema com uma distribuição de intensidade de tensões capilares atrativas e uma distribuição de resistência mecânica dos pescoços. Então, considerando a distribuição de diâmetros dos pescoços devido a distribuição de tamanhos de partículas, a tensão capilar atrativa gerada nas regiões dos pescoços é suficiente para quebrar as ligações dos pescoços no empacotamento tridimensional.

Na faixa de 3 a 6% tem-se a quarta região de sinterização. Um segmento de reta pode ser traçado e mediu-se uma energia de ativação de  $\cong 475$  kJ/mol para 0,5 mol% e 1,0 mol% e  $\cong 120$  kJ/mol para 2,0 mol% e 5,0 mol%. Utilizando este valor de energia de

ativação, o valor médio do coeficiente de sinterização obtido na Figura (1) foi de  $0,5 \pm 0,1$ . Acredita-se que esteja ocorrendo um mecanismo de difusão via retículo cristalino, porém ocorrendo concorrência de um segundo mecanismo, provavelmente de evaporação/condensação de  $\text{SnO}_2$ , por isso a obtenção de tal valor intermediário, no entanto o mecanismo manteve-se constante para todas as composições estudadas.

Definiu-se neste trabalho como *Estágio inicial* o intervalo entre  $Y=1,5\%$  e  $Y=8\%$ . O intervalo de  $Y=1\%$  até  $Y=1,5\%$ , terceira região de sinterização, foi definido como *primeiro estágio de transição*. Para temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  o crescimento de grão tem início passando pelo *segundo estágio de transição*, quinta região de sinterização, e depois tem-se os *estágios intermediário e final de sinterização*, sexta região de sinterização, no qual os mecanismos de “coarsening” e crescimento de grão dominam o processo de sinterização respectivamente. Nos estágios intermediários e final, devido a ocorrência de crescimento de grão o Modelo de Woolfrey e Bannister não pode ser aplicado. No segundo estágio de transição, ocorre a transição entre os mecanismos densificantes, difusão via contorno de grão para o  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ , para os mecanismos não densificantes, ou seja, “coarsening” que passa a controlar a sinterização.

Na concentração  $1,0 \text{ mol\%}$  de  $\text{ZnO}$  (Figura 1b) não se torna possível a análise do estudo da cinética de sinterização pelo Modelo de Woolfrey e Bannister devido a esta concentração estar na proximidade do limite de solução sólida. Este fato justifica a ocorrência das alterações observadas, conforme figura.

#### 4. Conclusões

Quanto aos mecanismos de sinterização, pôde-se observar para o primeiro estágio de sinterização o mecanismo de rearranjo estrutural com características de fluxo viscoso. No segundo estágio de sinterização, acredita-se que esteja ocorrendo um mecanismo de difusão via retículo cristalino, porém ocorrendo concorrência de um segundo mecanismo, provavelmente de evaporação/condensação de  $\text{SnO}_2$ . Na concentração  $1 \text{ mol\%}$  de  $\text{ZnO}$  não se torna possível à análise do estudo da cinética de sinterização devido a esta concentração estar nas proximidades do limite de solução sólida.

O sistema  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  apresenta boas possibilidades de utilização em aplicações tecnológicas onde necessita-se de  $\text{SnO}_2$  na sua forma densa.

#### 5. Agradecimentos

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

## Referências

- Thornton, E. W., Macavoy, P. G. (1961). "Growth of Stannic Oxide Crystals from the Vapor Phase", in *Journal of Applied Physics*, 32, 12, p. 2504.
- Besso, M. M., US Patent nº 3123120, 19-10-65.
- Bacmann, J.J.; Cizeron, G. (1968). "Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering", in *Journal of American Ceramic Society*, 51(4), p. 209-212.
- Wollfrey, J.L. and Bannister, M.J. (1972). "Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering", in *Journal of American Ceramic Society*, 55(8), p. 390-394.
- Yamazoe, N., Fughigami, J., Kishikama, M. and Seiyama, T. (1979). "Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>", in *Surface Science*, 86, p. 335-344.
- Duvigneaud, P. H. and Reighard, D. (1980). "Activated sintering of tin oxide", in *Science of Sintering*, 12, ed. P. Vincenzini. Ceramurgia Srl, Italy, p. 287-292.
- Levinson, L. M. and Philipp, H. R. (1986). "Zinc-Oxide Varistors - A Review", in *American Ceramic Society Bulletin*, 65 (4), p. 639-646.
- Nowotny, J. and Defour, L. C. (1988). "Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials", in *Materials Science Monographs*, 47, p. 194.
- Ogbuji, L. U. J. T. (1990). "Sintering Stress in Alumina: Finite Element Analysis", in *Ceramics International*, 16 (4), p. 195-200.
- Xu, C., Tamaki, J., Miura M. and Yamazoe, N. (1992). "Stabilization of SnO<sub>2</sub> Ultrafine Particles by Additives", in *Journal of Materials Science*, 27(4), p. 963-971.
- Gouvêa, D.(1995), Tese (Doutorado em Físico-Química) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 142 f.
- Chiang, Y., Birnie III, D., Kingery, W. D. (1997). "Physical Ceramics". John Wiley & Sons Inc., New York, p. 522.
- Azad, A. M., Shyan, L. L. W., Pang, T. Y., Nee, C. H. (2000). "Microstructural evolution in MSnO<sub>3</sub> ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique", in *Ceramics International*, 26 (7), p. 685-692.
- Bueno, P. R., Oliveira, M. M., Cassia-Santos, M. R., Longo, E., Tebcherani, S. M. e Varela, J. A. (2000). "Varistores à Base de SnO<sub>2</sub>: Estado da Arte e Perspectivas", em *Cerâmica*, 299 (46), p. 124-130.