

Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO₂-ZnO

(Sintering and second phase assignments in the SnO₂-ZnO system)

T. Sequinel¹, S. M. Tebcherani¹, A. V. C. Andrade¹, J. C. Z. Silva¹, P. D. Spagno², S. Cava¹, S. A. Pianaro¹

¹CIPP - LIMAC - DEQUIM, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR

²LIEC - Instituto de Química - UNESP, Araraquara, SP

sergiomt@uepg.br

Resumo

A adição de ZnO em sistemas de SnO₂ faz com que estas cerâmicas atinjam elevada densificação quando adicionadas em baixas concentrações. Neste trabalho estudou-se o comportamento da adição do óxido de zinco desde 0,5 até 2,0 mol%. Desta forma, pode-se verificar que na sinterização em dilatômetro até 1365 °C a adição de até 1,5 mol% favorece a densificação da cerâmica e, quando a adição do ZnO é superior a essa concentração o efeito densificante passa a ter um caráter reduzido em 14% da retração linear. Tal comportamento justificou-se pela formação de uma segunda fase de estannato de zinco em quantidade próxima a 2 mol% de ZnO quando analisado por difração de raios X.

Palavras-chave: sinterização, SnO₂, difração de raios X.

Abstract

Small ZnO additions in SnO₂ systems result in ceramics with high densification. The aim of this work is to study the behavior of zinc addition ranging from 0.5 to 2 mol% SnO₂ obtained by the Pechini method. The addition of 1.5 mol% ZnO assisted in the densification of the ceramic. However, further additions inhibited the process reducing the linear shrinkage by 14%. This behavior is justified by the formation of a second phase of zinc stannate in quantities close to 2 mol% as estimated by X-ray diffraction determining the lattice parameters of the SnO₂-ZnO system.

Keywords: sintering, SnO₂, X-ray diffraction.

INTRODUÇÃO

Tanto o dióxido de estanho como o óxido de zinco são os dois óxidos mais utilizados como sensores de gases [1]. Devido apresentar caráter covalente, o SnO₂ 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 [2, 3]. 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 [4], é bastante eficaz quanto a incorporação de aditivos na rede do SnO₂, apresentando uma distribuição homogênea mesmo que em quantidades ínfimas [5].

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 estudada em três estágios distintos [6]: 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 o crescimento de grãos.

Sabe-se que, o óxido de estanho quando puro não densifica durante a sinterização [7]. Tem sido encontrado que a adição de cátions como: Mn, Fe, Cu, Co, Zn, dentre outros, que levam a um aumento da superfície específica do SnO₂, criando defeitos pontuais ativando a densificação da cerâmica [8]. Acredita-se que a incorporação desses aditivos produz defeitos na superfície do SnO₂ 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 [9,10] de SnO_2 . Azad [11] estabeleceu 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_3 , onde M representa o cátion alcalino-terroso. Para esses compostos observou uma transição gradual nas condições de sinterização, onde a diferença do raio iônico dos cátions 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 [11].

A adição do óxido de zinco ao dióxido de estanho pode superar a 98% da densidade teórica, prevista para este sistema.

Desta forma, procurou-se investigar neste trabalho o processo de sinterização do SnO_2 via método Pechini, dopado com concentrações que variaram de 0,5 até 2,0 % em mol de ZnO. As sinterizações foram realizadas em dilatômetro desde a temperatura ambiente até 1350 °C com taxa constante de aquecimento em temperatura ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Através da mistura de cloreto de estanho, ácido cítrico e etilenoglicol obteve-se o citrato de estanho que é insolúvel em água. O citrato de estanho foi submetido a sucessivas lavagens com água para eliminação de todo o cloreto. A análise da presença de cloreto foi feita com adição de nitrato de prata sobre o filtrado indicando teste negativo para a presença de precipitado branco de cloreto de prata. Ao citrato de estanho foram acrescentadas quantidades estequiométricas de ácido cítrico dissolvido em etilenoglicol até obtenção de solução Pechini de citrato de estanho.

Desta solução realizou-se análise gravimétrica para adição de nitrato de zinco em concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol%. Após a adição dos densificantes a solução foi aquecida para a formação do poliéster de estanho. Em seguida o material foi calcinado na temperatura de 700 °C durante 180 minutos para formação do dióxido de estanho dopado. A área de superfície específica do pó foi determinada a partir do método B.E.T. (Quantachrome, Nova 1200).

O óxido foi compactado cilíndricamente até a pressão de 210 MPa. Os compactos foram medidos geometricamente para determinação da densidade à verde.

As sinterizações dos compactos foram realizadas em dilatômetro horizontal (Netzsch, 402 EP) com taxa de aquecimento constante de 5,0 °C/min. desde a temperatura ambiente até 1365 °C.

O óxido dopado também foi caracterizado por difração de raios X. Os dados de difração de raios X foram obtidos num difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando geometria Bragg-Brentano, de 22° to 120° com passo de 0,02°, tempo de 4 s por passo, fenda de divergência igual a 0,5° e fenda

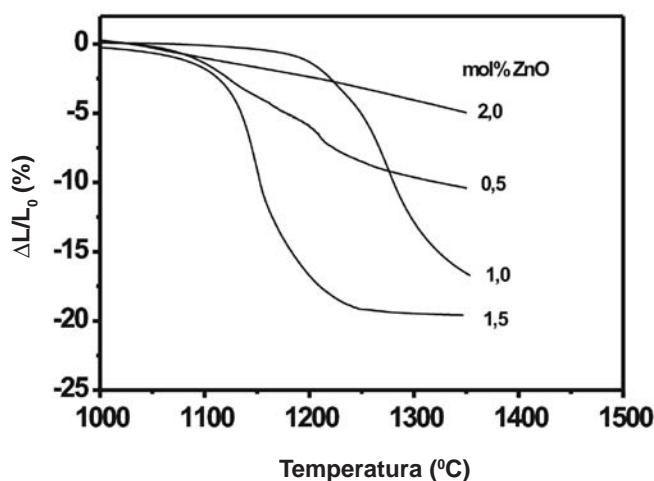


Figura 1: Curvas de retração linear do SnO_2 dopado com 0,5 até 2,0 mol% de ZnO com taxa de aquecimento constante (5,0 °C/min) até 1365 °C.

[Figure 1: Linear shrinkage curves of SnO_2 ceramics doped with 0.5 up to 2.0 mol % of ZnO sintered with constant heating rate (5.0 °C/min) up to 1365 °C.]

de recepção igual a 0,15 mm. Foi utilizado tubo de cobre operando a 40 kV e 30 mA, com radiação monocromatizada por cristal de grafite.

O difratograma obtido permitiu a identificação de duas fases: SnO_2 com simetria tetragonal e grupo espacial $P4_2/mn$, e Zn_2SnO_4 com simetria cúbica e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Os dados estruturais dessas duas fases foram obtidos no banco de dados de estruturas ICSD [12].

Com o objetivo de confirmar a presença das fases identificadas e de quantificá-las, foi realizado o refinamento de estrutura pelo método de Rietveld [13, 14] utilizando o programa Rietan-2000 [15], executado sob sistema operacional Windows ME®. Para o ajuste do perfil foi utilizada a função split-pseudo-Voigt.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a preparação do dióxido de estanho pelo método Pechini dopado com 0,5 até 2,0 mol% de óxido de zinco, chegou-se a área de superfície específica, do óxido na forma de pó, determinado pelo método B.E.T. em 28 m²/g. A densidade do material após compactação foi da ordem de 58% da densidade à verde.

A sinterização do dióxido de estanho dopado com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mol% de ZnO, realizado desde a temperatura ambiente até 1365 °C usando de taxa de aquecimento constante de 5,0 °C/min está representado na Fig. 1.

A Fig. 1 representa a variação da concentração de dopante na mistura de óxido. Pode-se perceber que na medida em que se aumenta a concentração de ZnO o processo de densificação é aumentado. Esta correlação é

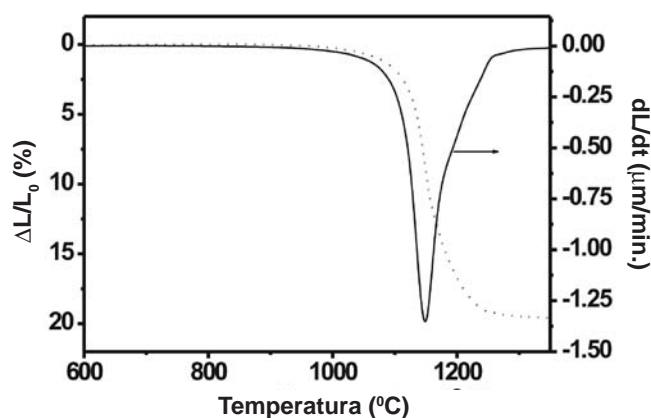


Figura 2: Curva de retração linear e respectiva derivada para sistemas de SnO₂ contendo 1,5 mol% de ZnO.

[Figure 2: Linear shrinkage curve and respective derivative for SnO₂ systems containing 1.5 mol% ZnO.]

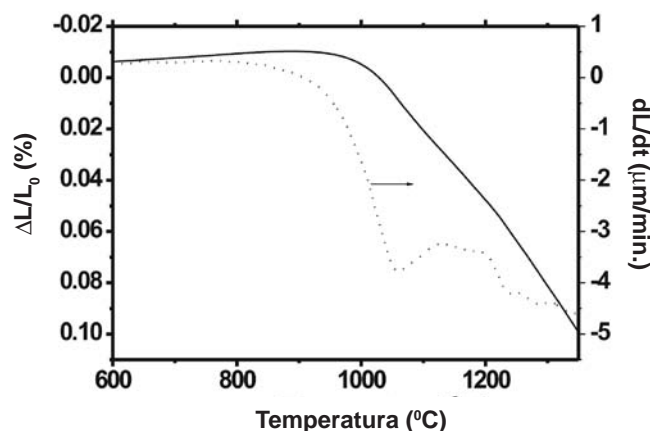


Figura 3: Curva de retração linear e respectiva derivada para sistemas de SnO₂ contendo 2,0 mol% de ZnO.

[Figure 3: Linear shrinkage curve and respective derivative for SnO₂ systems containing 2.0 mol% ZnO.]

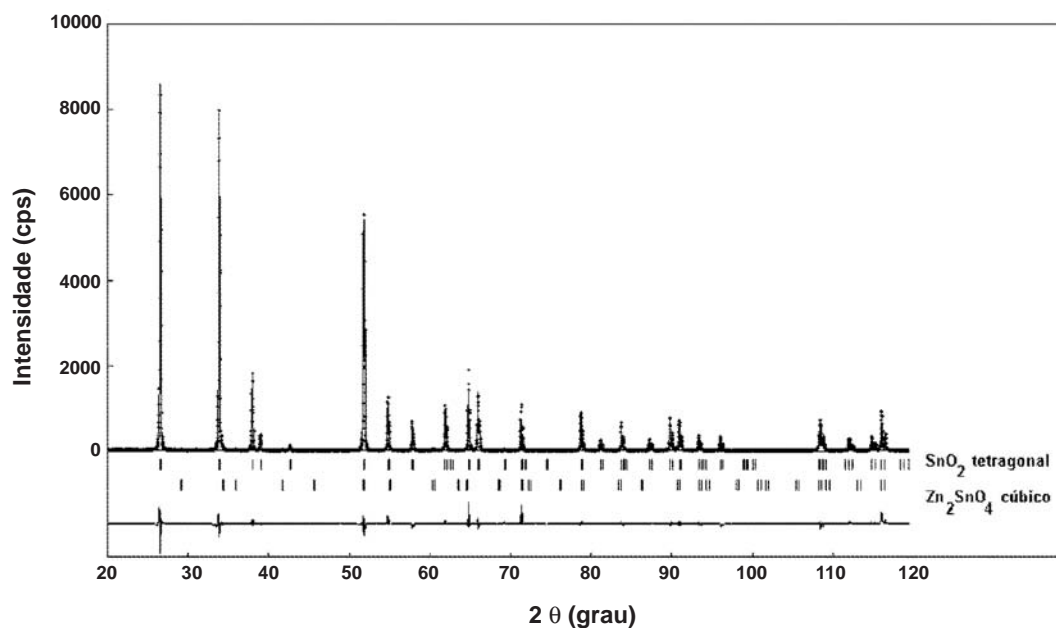


Figura 4: Gráfico de Rietveld após o refinamento realizado com amostra de SnO₂ dopada com 2,0 mol% de ZnO e tratada termicamente a 1160 °C.

[Figure 4: Rietveld plot after refining accomplished with the SnO₂ sample doped with 2.0 mol% ZnO and thermally treated at 1160 °C.]

válida até a concentração de 1,5 mol% de ZnO pois, em compactos sinterizados com 2,0 mol% de ZnO o efeito de densificação fica subtraído. Assim, a análise da Fig. 1 leva a investigação para cada curva de sinterização em separado. Desta forma, de acordo com a Fig. 2 percebe-se que, para sistemas que contém 1,5 mol% de ZnO, a taxa da retração indica o ponto de máxima taxa de retração linear próximo a 1130 °C e se completa indicando que não existe perda de massa no processo de sinterização.

Já na curva de sinterização para sistemas com 2,0 mol% de ZnO, observa-se que o término do ensaio atinge somente o estágio inicial de sinterização alterando também

a máxima taxa de retração linear, conforme a Fig. 3.

Em discordância com os resultados, viu-se a necessidade de investigação para os sistemas dopados com 2,0 mol% de ZnO usando-se do refinamento de Rietveld para difratogramas de raios X em amostras na forma de pó quando tratadas termicamente até 1160 °C.

Na Tabela I estão os resultados obtidos após o refinamento de Rietveld da estrutura da fase majoritária SnO₂. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão de cada medida. Os resultados obtidos para os índices R's indicam a boa qualidade do refinamento.

A análise quantitativa de fases resultou em 98% em massa

Tabela I - Resultados obtidos após o refinamento de Rietveld realizado com a amostra de SnO₂ dopada com 2,0 mol % de zinco e tratada termicamente a 1160 °C.

[Table I - Results obtained after Rietveld refining carried out with the SnO₂ sample doped with zinc 2.0 mol % and thermally treated at 1160 °C.]

a = 4,73709 (4) Å; c = 3,18616 (3) Å; α = 90°; V = 71.497 (1) Å ³						
Átomos	Wyckoff	X	Y	z	sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,228
O	4f	0,3133 (7)	0,3133 (7)	0,0	1,0	0,585
Rp = 10,02 %; Rwp = 14,92 %; Re = 10,40 %; S = 1,43; R _B = 1,96; razão c/a = 0,6726						

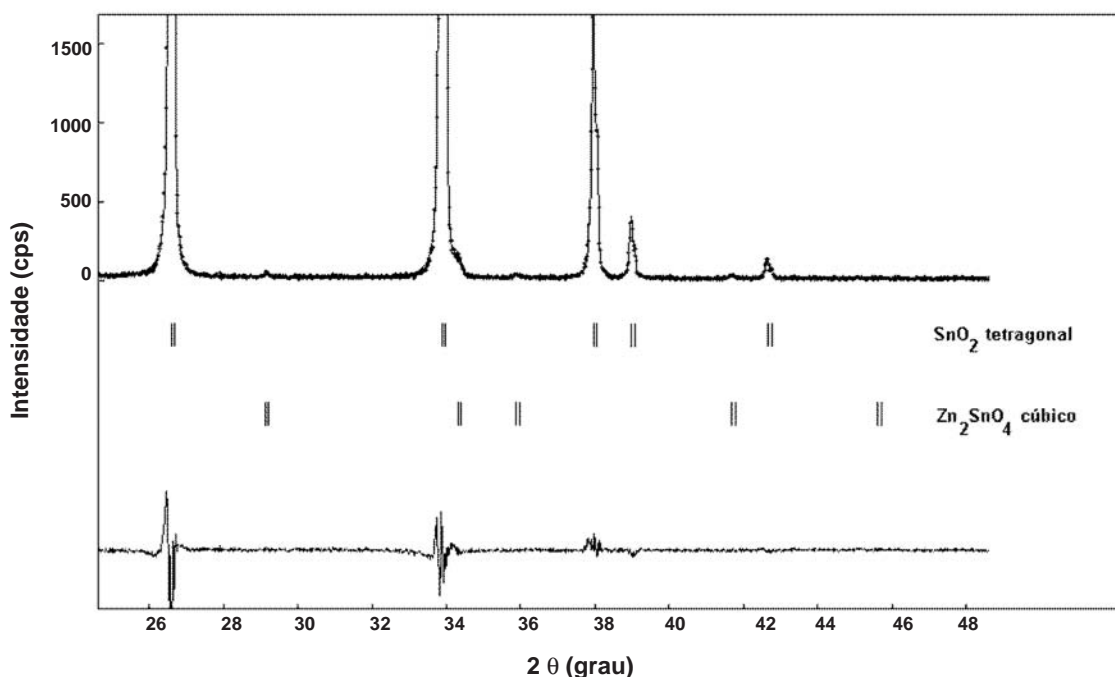


Figura 5: Destaque do gráfico de Rietveld indicando a presença da segunda fase, Zn₂SnO₄ cúbica, além da fase SnO₂ tetragonal.
[Figure 5: Highlight of Rietveld graph indicating the presence of cubic Zn₂SnO₄ as second phase, in addition to tetragonal SnO₂.]

da fase SnO₂ tetragonal e 2% da fase Zn₂SnO₄ cúbica.

O gráfico de Rietveld após o término do refinamento está na Fig. 4. Observa-se que alguns picos não apresentam um bom ajuste, isto se deve, provavelmente, a flutuações na estrutura cristalina do SnO₂ tetragonal.

Na Fig. 5 está um destaque do gráfico de Rietveld na região entre 25° e 48°. Neste destaque observa-se nitidamente a presença da segunda fase Zn₂SnO₄ cúbica. As barras verticais duplas indicam as reflexões de Bragg devido às contribuições Kα₁ e Kα₂ da radiação característica de cobre.

CONCLUSÃO

As curvas de sinterização obtidas por dilatométrica levantam indícios de alteração na composição de sistema

de dióxido de estanho dopado com 2,0 mol% de ZnO. As características das curvas de sinterização consistem basicamente na significativa redução da densificação que levam a acreditar na formação de substância inibidora do transporte de massa via contorno de grão para o dióxido de estanho. Análises realizadas por Rietveld são capazes determinar a formação de segunda fase de estanato de zinco para o sistema quando o óxido na forma de pó é calcinado acima da máxima taxa da retração linear do sistema óxido de melhor retração linear.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao Instituto de Química de Araraquara (UNESP), Paraná Tecnologia e CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] N. Yamazoe, T. Fughigami, N. Kishikama, T. Seiyama, T. Surface Sci. **86** (1979) 335-340.
- [2] P. H. Duvigneaud, D. Reighard, In: P. Vicenzini, Ed. Science of sintering, Ceramurgia Srl, Faenza **12** (1980) 287-292.
- [3] P. R. Bueno, M. M. Oliveira, M. R. Cassia-Santos, E. Longo, S. M. Tebcherani, J. A. Varela, Cerâmica **46**, 299 (2000) 124-130.
- [4] M. M. Besso, US Patent 3123120 (19/10/1965).
- [5] D. Gouvêa, Tese de Doutorado em Físico-Química, Universidade Federal de S. Carlos (1995) 142 p.
- [6] L. M. Levinson, H. R. Philipp, Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 4 (1986) 639-646.
- [7] Y. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, John Wiley & Sons Inc., New York (1997) 522.
- [8] C. Xu, J. Tamaki, M. Miura, N. Yamazoe, J. Mater. Sci. **27**, 4 (1992) 963-971.
- [9] J. Nowotny, L. C. Defour, Mater. Sci. Monographs **47** (1988) 194.
- [10] E. W. Thornton, P. G. Macavoy, J. Appl. Phys. **32**, 12 (1961) 2504.
- [11] A. M. Azad, L. L. W. Shyan, T. Y. Pang, C. H. Nee, Ceram. Int. **26**, 7 (2000) 685-692.
- [12] ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, USA, NIST (2002) cd-rom.
- [13] H. M. Rietveld, Acta Cryst. **22** (1967) 151-152.
- [14] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. **2** (1969) 65-71.
- [15] F. Izumi, J. Rigaku **1** (2000) 34-45.