

# Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema SnO<sub>2</sub>:ZnO

## (Investigation of the sintering kinetics for initial stage in SnO<sub>2</sub>:ZnO system)

L. Kupchak<sup>1</sup>, S. R. M. Antunes<sup>2</sup>, M. V. Parizotto<sup>3</sup>, S. M. Tebcherani<sup>2</sup>, D. Setti<sup>4</sup>, S. A. Pianaro<sup>3</sup>, A. C. Antunes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, <sup>2</sup>DEQUIM, <sup>3</sup>DEMA

Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos - LIMAC

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Avenida Carlos Cavalcanti, 4748

Campus Universitário de Uvaranas, Ponta Grossa, PR 84030-900

<sup>4</sup>CEFET/PR, Centro Federal de Educação Tecnológica - Unidade Pato Branco (COELM)

limac@uepg.br

### Resumo

A sinterização do sistema SnO<sub>2</sub>:0,6 mol% ZnO, obtido via mistura de pós, foi investigada por dilatométrica sob taxa de aquecimento constante de 2,5, 5,0 e 10,0 °C.min<sup>-1</sup>. Os modelos clássicos de sinterização de Woolfrey-Bannister e Johnson foram utilizados para analisar o estágio inicial da sinterização e calcular a energia de ativação. Os valores de energia de ativação determinados por esses modelos são de 547 kJ.mol<sup>-1</sup> e 511 kJ.mol<sup>-1</sup> para Woolfrey-Bannister e Johnson, respectivamente. Verificou-se a coexistência de dois mecanismos de sinterização, difusão na rede e difusão por contorno de grão, para o estágio inicial da sinterização do sistema SnO<sub>2</sub>:0,6 mol% ZnO.

**Palavras-chave:** sinterização, SnO<sub>2</sub>, cinética, mecanismos, energia de ativação.

### Abstract

The sintering of SnO<sub>2</sub>:0.6 mol% ZnO obtained by powder mixtures was investigated by dilatometry at constant heating rates 2.5, 5.0 and 10.0 °C.min<sup>-1</sup>. Using classical sintering models of Woolfrey-Bannister and Johnson to analyze the initial stage sintering, the calculated activation energy was 547 kJ.mol<sup>-1</sup> and 511 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectively. The coexistence of the two sintering mechanisms, volume diffusion and grain boundary diffusion, was found to control the initial stage sintering of the SnO<sub>2</sub>:0.6 mol % ZnO system.

**Keywords:** sintering, SnO<sub>2</sub>, kinetics, mechanisms, activation energy.

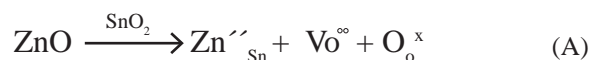
## INTRODUÇÃO

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um semicondutor tipo n de banda larga, que se destaca pelo fato de ser utilizado em várias aplicações, tais como sensores de gás, varistores, células solares, refratários para fusão de vidros de metais pesados e filmes protetores para eletrodos de baterias [1-4].

O SnO<sub>2</sub> puro quando sinterizado por métodos convencionais apresenta predominância de mecanismos não densificantes, tais como difusão superficial e evaporação-condensação. Entretanto, pode-se obter cerâmicas densas deste óxido quando se utiliza compactação de pós finos por prensagem isostática a quente ou, pela adição de alguns óxidos [5-7].

Vários óxidos têm sido estudados para promover a den-

sificação do SnO<sub>2</sub>, dentre estes o ZnO [7]. A diferença na carga iônica e a semelhança nas dimensões atômicas do Sn<sup>4+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, elegem o ZnO como agente densificante do SnO<sub>2</sub> pela geração de vacâncias extrínsecas de oxigênio, dado pela equação:



Estudos mostraram que o sistema SnO<sub>2</sub>:ZnO pode atingir até 98% da densidade teórica [7]. Mas devido às características apresentadas pelo SnO<sub>2</sub> durante a sinterização, como por exemplo, a retração anisotrópica, pouco se sabe sobre a cinética de sinterização deste sistema.

Para o estudo de cinética de sinterização, vários mode-

los têm sido propostos baseando-se na termodinâmica do processo e conceitos atomísticos de transporte de massa. O primeiro modelo para o processo de sinterização de material amorfo em seu estágio inicial foi proposto por Frenkel [8], aplicado a materiais viscosos, como o vidro. Desde então muitos outros modelos foram propostos com base no transporte de massa para materiais cristalinos [9-12], todos fundamentados em arranjos geométricos de esferas adjacentes, os "modelos clássicos da sinterização".

Dentre os modelos cinéticos pode-se destacar os de Woolfrey-Bannister [13], Wang-Raj [14] e Chu-Rahaman-De Jonghe [15], Johnson [12], Young-Cutler [16], para sinterização sob taxa constante de aquecimento (TCA).

Neste trabalho foram aplicados os modelos clássicos de Woolfrey-Bannister e Johnson para determinar o mecanismo predominante na sinterização do dióxido de estanho dopado com 0,6% em mol de ZnO.

#### Modelo de Johnson

Johnson [12] desenvolveu uma equação, a partir do modelo de duas esferas, para a sinterização onde ocorre simultaneamente difusão por volume, por contorno de grão e por superfície, esta equação pode ser usada para analisar dados de sinterização sob TCA para o estágio inicial. A equação geral para a taxa de retração linear pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dY}{dt} = A_0 \frac{1}{G^m Y^n} \frac{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{T} \quad (B)$$

onde  $Y = \Delta l/l_0$  é a retração linear da amostra,  $G$  é o tamanho da partícula,  $Q$  é a energia de ativação para a sinterização,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $A_0$  é uma constante que depende somente do material e do mecanismo de sinterização,  $m$  e  $n$  são expoentes que assumem os valores de  $m=1$  e  $n=0$  para fluxo viscoso,  $m=3$  e  $n=1$  para difusão por volume e de  $m=4$  e  $n=2$  para o mecanismo de difusão por contorno de grão.

Ajustando e aplicando logaritmo para ambos os termos da equação (B), obtêm-se:

$$\ln\left(T \frac{dY}{dt}\right) = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A_0 - m \ln G - n \ln Y \quad (C)$$

A equação (C) pode ser utilizada para determinar o valor da energia de ativação para a sinterização no estágio inicial, por um gráfico tipo Arrhenius de  $\ln(dy/dt \cdot T)$  em função do inverso da temperatura.

#### Modelo de Woolfrey-Bannister

O modelo para o estágio inicial da sinterização proposto por Woolfrey-Bannister [13], foi baseado no trabalho de Young-Cutler [16] de acordo com suas observações, suas técnicas de análise de dados obtidos por sinterização sob taxa de aquecimento constante, permitem obter todos os parâmetros normalmente obtidos a partir de dados de sinterização sob condições isotérmicas.

Desde que não ocorra crescimento de grão no estágio inicial, a equação geral para a sinterização proposta por Woolfrey-Bannister é a seguinte [13]:

$$T^2 \frac{dy}{dt} = \left[ \frac{aQ}{(n+1)R} \right] \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right) \quad (D)$$

onde  $\Delta l/l_0$  é a retração linear,  $dy/dt$  é a taxa de retração linear,  $a$  é a taxa de aquecimento,  $Q$  é a energia de ativação para a sinterização,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $n$  é o mecanismo de sinterização o qual apresenta os valores de  $n=0$  para fluxo viscoso,  $n=1$  para difusão por volume e de  $n=2$  para o mecanismo de difusão por contorno de grão.

Deste modo, sob condições TCA, um gráfico de  $T^2 dy/dt$  versus  $\Delta l/l_0$ , fornece uma linha reta com um coeficiente angular de  $a \cdot Q / (n+1) \cdot R$ , onde  $Q$  e  $n$  podem ser determinados a partir do valor de  $Q/(n+1)$ , dos seguintes modos:

Determinando  $Q$ , por um método adequado ao sistema estudado, substituindo em  $Q/(n+1)$  e calculando  $n$ . Ou determinando  $n$ , por meio de dados de TCA, para diferentes taxas de aquecimento, fazendo um gráfico de  $\ln Y$  em função de  $\ln a$ , a temperatura constante, o qual fornece um coeficiente angular de  $-1/(n+1)$ , substituindo em  $Q/(n+1)$  obtendo  $Q$ , normalmente utiliza-se este método.

#### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na preparação das amostras de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ , utilizou-se dióxido de estanho Cesbra, com especificação comercial e óxido de zinco Nuclear, tipo P.A, com pureza superior a 99%. A mistura de pós, contendo 0,6% em mol de ZnO, foi moída por 17 h em moinho de bolas rotativo, com álcool isopropílico, utilizando bolas de zircônia.

A mistura resultante foi seca por 24 h a 100 °C. A superfície específica da mistura de pós foi medida pelo método BET (Quantacrome-Nova 1200), obtendo-se uma área de 6,7 m<sup>2</sup>/g para a mistura.

Amostras de forma cilíndrica foram obtidas pela prensagem uniaxial a 20 MPa seguida de prensagem isostática a 210 MPa, obtendo-se densidade relativa à verde de  $56 \pm 1\%$ . A sinterização sob taxa de aquecimento constante foi realizada num dilatômetro 402 EP Netzsch com taxas de aquecimento de 2,5, 5,0 e 10,0 °C min<sup>-1</sup> até 1350 °C ao ar.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Utilizando-se a técnica de dilatométrica obteve-se a retração linear e a taxa de retração em relação à temperatura em diferentes taxas constantes de aquecimento. Os resultados estão apresentados nas Figs. 1 e 2.

Os valores de retração linear para a sinterização TCA de 2,5; 5,0 e 10,0 °C.min<sup>-1</sup>. são de 14,59, 14,05 e 13,3%, respectivamente, até a temperatura final de 1350 °C. Os resultados de retração para este sistema estão em concordância com

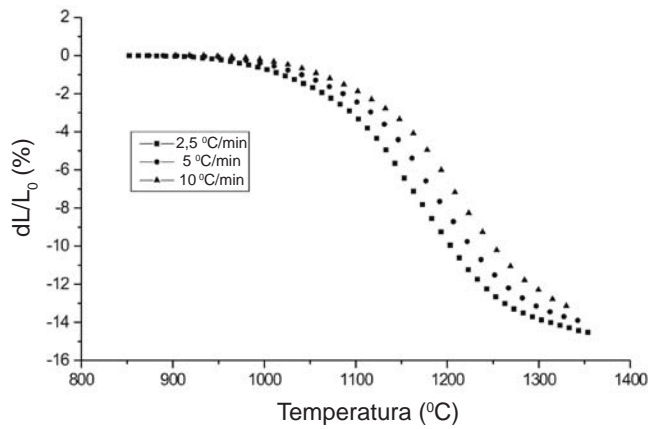


Figura 1: Retração linear em função da temperatura do SnO<sub>2</sub> com 0,6% em mol de ZnO desde temperatura ambiente até 1350 °C, para as taxas de aquecimento de 2,5; 5,0 e 10,0 °C.min<sup>-1</sup>.

[Figure 1: Linear shrinkage with temperature curve of the SnO<sub>2</sub> 0.6 Mol% of ZnO up to 1350 °C, for heating rates of 2.5, 5.0 and 10.0 °C.min<sup>-1</sup>.]

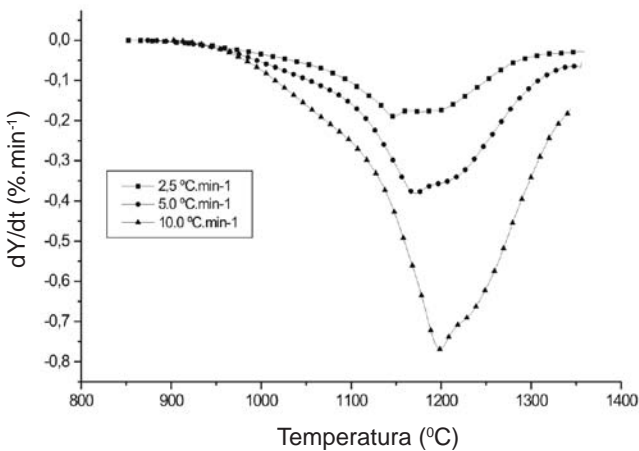


Figura 2: Taxa de retração em função da temperatura, para as taxas de aquecimento de 2,5; 5,0 e 10,0 °C.min<sup>-1</sup>.

[Figure 2: Shrinkage rate with temperature for heating rates of 2.5, 5.0 and 10.0 °C.min<sup>-1</sup>.]

os resultados normalmente obtidos para sinterização TCA onde a menor taxa de aquecimento resulta em maior retração linear total.

Observa-se que a maior taxa de retração linear ocorre a 1147 °C para a taxa de aquecimento constante de 2,5 °C.min<sup>-1</sup>, 1172 °C para a taxa de 5,0 °C.min<sup>-1</sup> e a 1198 °C para a taxa de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>. A determinação da temperatura em que ocorre a maior taxa de retração linear é importante para se determinar o estágio inicial de sinterização, pois de acordo com o trabalho de Lange [17] para temperaturas abaixo da temperatura de maior taxa de retração linear a cinética de sinterização é dominada por mecanismos densificantes, e acima desta temperatura prevalecem os mecanismos não densificantes,

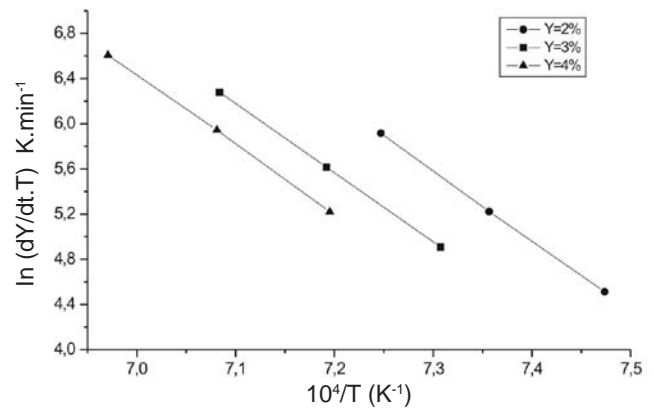


Figura 3: Gráfico tipo Arrhenius de ln(T.dY/dt) versus 1/T, para valores de retração linear constante de 2, 3 e 4%.

[Figure 3: Arrhenius plot ln(T.dY/dt) x 1/T, for 2, 3 and 4% constant linear retraction values.]

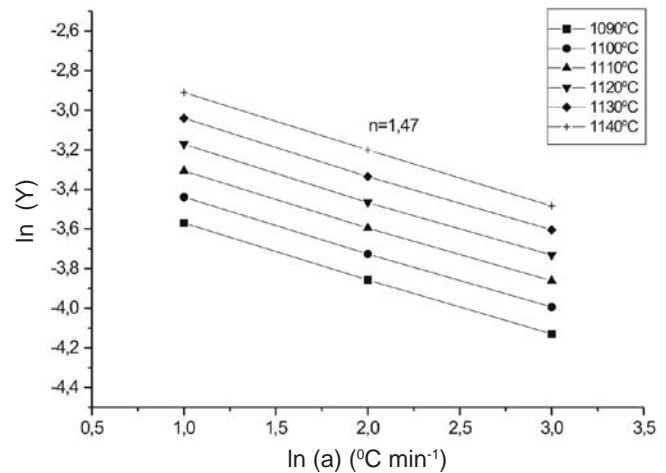


Figura 4: Gráfico de ln(Y) versus ln(a), para intervalo de temperatura de 1090 °C a 1140 °C, com n=1,47.

[Figure 4: ln(Y) x ln(a) plot, for temperatures range 1090 °C and 1140 °C.]

tais como crescimento de grão. Com base na temperatura de maior taxa de retração linear é possível delimitar o estágio inicial na faixa de temperatura de 1090 °C a 1140 °C, que corresponde ao único intervalo de temperatura no qual todas as taxas de aquecimento utilizadas apresentam simultaneamente uma região linear na curva de taxa de retração versus temperatura, Fig. 2. Esta faixa de temperatura garante que para todas as taxas de aquecimento utilizadas, este intervalo de temperatura compreende a região onde predominam mecanismos densificantes e não ocorre crescimento de grão, que é uma das condições para aplicação dos modelos discutidos anteriormente. Desta forma, o estágio inicial apresenta os seguintes intervalos de retração linear em função da taxa de aquecimento, entre 2,81 e 5,44% para taxa de 2,5 °C.min<sup>-1</sup>, 2,11 a 4,07% para a taxa de 5,0 °C.min<sup>-1</sup> e de 1,60 a 3,07% de retração linear para a taxa de 10,0 °C.min<sup>-1</sup>.

#### Determinação da energia de ativação

A energia de ativação para o estágio inicial foi determinada com base na equação (C), por meio de um gráfico tipo Arrhenius de  $\ln(dy/dt)$  em função de  $1/T$ , sob valores constantes de retração linear de 2%, 3% e 4%, estes valores de retração linear são adequados para varrer todo estágio inicial, a Fig. 3 apresenta as curvas resultantes. A energia de ativação (Q) obtida por este método apresenta o valor de  $511,7 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Como proposto por Bannister [13], é possível determinar o mecanismo de sinterização com o gráfico de  $\ln(Y)$  em função de  $\ln(a)$ , a uma temperatura constante, considerando o coeficiente angular deste gráfico igual à  $-1/(n+1)$ . O intervalo de temperatura que delimita o estágio inicial é de 1090 a 1140 °C, sendo o único intervalo onde os coeficientes angulares permaneceram praticamente constantes, permitindo o cálculo do mecanismo de sinterização, o qual apresentou um valor de 1,47.

O coeficiente angular da reta da Fig. 5 é igual a  $Q.a/(n+1).R$ , com a combinação do mecanismo de sinterização obtido na Fig. 4,  $n=1,47$ , foi possível determinar a energia de ativação para o estágio inicial com o valor de  $547 \pm 71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

#### Mecanismo de Sinterização

Com base na energia de ativação obtida pelo método de Arrhenius, Fig. 3, em combinação com o gráfico  $T^2 dy/dt$  versus  $Y$ , Fig. 5, o qual apresenta coeficiente angular de  $Q.a/(n+1).R$ , obteve-se o valor de  $n=1,34$ , o que caracteriza a predominância de difusão na rede ( $n=1$ ) e menor contribuição da difusão no contorno de grão ( $n=2$ ), o valor obtido por este procedimento é muito próximo do valor obtido do gráfico de  $\ln Y$  versus  $\ln a$  é de 1,47 o qual é apresentado na Fig. 4.

Os modelos clássicos aplicados na determinação dos parâmetros cinéticos do sistema SnO<sub>2</sub>:0,6 mol% ZnO, são propostos para a sinterização de pós de forma esférica e de mesmo tamanho, mas apesar destas limitações, no intervalo

de 1090 °C a 1140 °C, mostraram-se adequados para este sistema pela alta correlação dos dados experimentais em relação às equações clássicas.

As equações de Bannister [13] apresentam também a condição de que no intervalo de aplicação, não deve ocorrer crescimento de grão, que é um mecanismo não densificante, de acordo com o trabalho teórico de Chu [15] sob condições onde não ocorre crescimento de grão a densificação é proporcional a retração linear que por sua vez é proporcional à taxa de aquecimento elevada a potência -1,4.

A Fig. 6 apresenta um gráfico da retração linear versus  $\ln$  da taxa a potência -1,4, para a faixa de temperatura de 1090 °C a 1140 °C. Deste modo, a proposição de que no intervalo de temperatura estudado praticamente não houve crescimento de grão é bastante satisfatória.

Em relação à determinação da energia de ativação a partir de dados não-isotérmicos é relatada a existência de grande dispersão nos resultados obtidos por meio de gráficos do tipo Arrhenius, como o da equação (C), o que parece não ocorrer para este sistema devida a pouca dispersão de valores experimentais  $\pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Os valores  $511,7 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  obtido pela equação (C) e  $547 \pm 71 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pela combinação dos gráficos das Figs. 4 e 5, equações do modelo de Bannister [13], obtidos para o sistema SnO com 0,6% em mol de ZnO são bem superiores ao valor de  $152,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , obtido por Paria [17], para o sistema SnO<sub>2</sub> com 1,0% em massa de ZnO, sob condições isotérmicas. Deve-se observar que a dopagem no estudo realizado por Paria é em massa, deixando a dopagem na mesma unidade para permitir comparação, a dopagem deste sistema seria da ordem de aproximadamente 0,3% em massa de ZnO, ou seja um teor muito menor, de modo que não é possível tomar este resultado de energia como base de comparação. O sistema SnO<sub>2</sub>:ZnO apresenta outra característica muito importante observada por Kimura [18], o qual

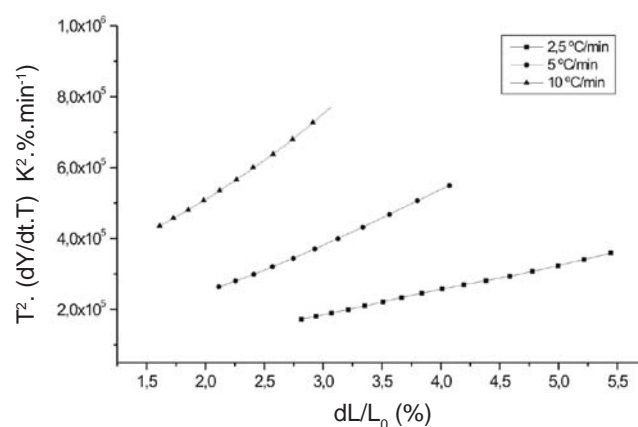


Figura 5: Gráfico de  $(T^2.dy/dt)$  versus  $Y$ , para intervalo de temperatura de 1090 °C a 1140 °C, para as diferentes taxas de aquecimento.

[Figure 5: Graphic of  $(T^2.dy/dt)$  versus  $Y$  for temperatures between 1090 and 1140 °C.]

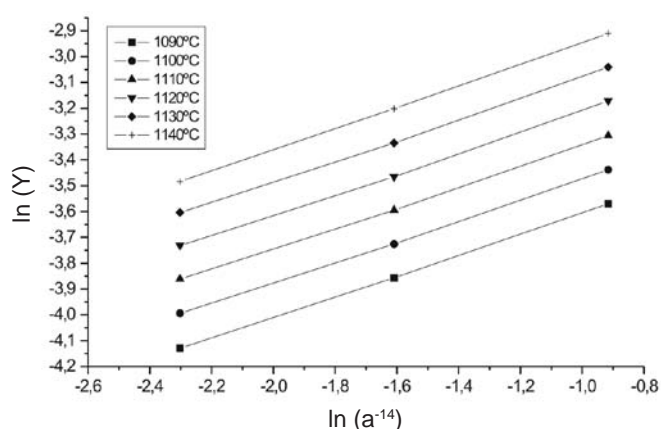


Figura 6: Gráfico de  $\ln Y$  versus  $\ln(a^{-1.4})$ , para intervalo de temperatura de 1090 °C a 1140 °C para as diferentes taxas de aquecimento.

[Figure 6: Plot of  $\ln Y$  versus  $\ln(a^{-1.4})$  for temperatures between 1090 °C and 1140 °C at different heating rates.]

estudou o sistema  $\text{SnO}_2$  com 3%, 5% e 10% em massa de ZnO, e relatou a formação da fase  $\text{ZnSnO}_3$ , e que sob estas condições, o ZnO apesar de promover densificação não é capaz de impedir o mecanismo de evaporação-condensação. Ou seja, o teor de ZnO utilizado como dopante terá uma importância fundamental sobre a cinética de sinterização, pois a utilização de teores de ZnO que possibilitem a formação de  $\text{ZnSnO}_3$ , reduzirá o ZnO em solução sólida e poderá alterar a cinética de sinterização, pela presença de mecanismo não densificante como o de evaporação-condensação.

O valor de  $n$  obtido a partir do gráfico de  $\ln(Y)$  versus  $\ln(a^{-1.4})$  foi de 1,47 enquanto que o valor de 1,34 foi obtido a partir da combinação da energia de ativação obtido pela equação (C) com o gráfico de  $T^2 dy/dt$  versus  $Y$  para as diferentes taxas utilizadas no estudo. Estes valores encontram-se entre os valores de mecanismo de difusão na rede ( $n=1$ ) e de difusão por contorno de grão ( $n=2$ ). Estes resultados indicam a possibilidade de que mais de um mecanismo possa estar atuando no processo de sinterização deste sistema. Este resultado encontra-se em concordância com o previsto por Paria [17], onde acredita que mais de um mecanismo difusional opera simultaneamente no sistema  $\text{SnO}_2$ : ZnO.

## CONCLUSÕES

As equações de Bannister e de Johnson na forma de um gráfico tipo Arrhenius mostraram-se adequadas para

determinar os parâmetros cinéticos do sistema  $\text{SnO}_2$  com 0,6 mol% de ZnO, para o estágio inicial que pelas condições de processamento empregadas situa-se entre 1090 e 1140 °C.

Foram obtidos os valores de  $511 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e de  $547 \pm 71 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a energia de ativação para o estágio inicial, com valores para mecanismos de sinterização de 1,47 e 1,34 que são valores intermediários entre difusão na rede ( $n=1$ ) e difusão por contorno de grão ( $n=2$ ), o que pode sugerir a coexistência destes mecanismos na sinterização do sistema investigado.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. J. Moon, J. H. Yu, G.M. Choi, *Sensors and Actuators B* **87** (2002) 46.
- [2] A. C. Antunes, S. R. M. Antunes, A. J. Zara, S. A. Pianaro, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 2407.
- [3] M. A. Dal Santos, A. C. Antunes, C. Ribeiro, C. P. F. Borges, S. R. M. Antunes, A. J. Zara, S. A. Pianaro, *Mater. Lett.* **57** (2003) 4378.
- [4] I. Kurisawa, *J. Power Sources* **95** (2001) 125.
- [5] L. Pennisi, *Giornate di studio su Aspetti Inovativi della Tecnologia Ceramica* **71** (1987).
- [6] S. M. Tebecherani, Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista (2001) 109.
- [7] L. A. Perazolli, *Sintering Science Technology* **2** (2000) **117**.
- [8] J. Frenkel, *J. Phys.* **9** (1945) 385.
- [9] G. C. Kuczynski, *Trans. Am. Inst. Mining and Metall. Eng.* **185** (1949) 169.
- [10] W. D. Kingery, M. Berg, *J. Appl. Phys.* **10** (1955) 1205.
- [11] T. P. Bagchi, P. K. Sen, *A Thermal Analysis Approach. Part I. Theoretical Considerations*, *Thermochim. Acta* **56** (1982) 261.
- [12] D. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 192.
- [13] J. L. Woolfrey, M. J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972) 390.
- [14] J. Wang, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1172.
- [15] M. Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. Jonghe, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1217.
- [16] W. S. Young, I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1970) 659.
- [17] F. Lange, *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1989) 1069.