

## INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE FERRO (III) NA DENSIFICAÇÃO DO SnO<sub>2</sub>

## THE EFFECT OF THE IRON OXIDE (III) ON THE DENSIFICATION OF SnO<sub>2</sub>

**Sandra Regina Masetto Antunes<sup>1</sup>, Nilson Biagini Sabino<sup>2</sup>,  
Sidnei Antonio Pianaro<sup>3</sup>, José Caetano Zurita Silva<sup>1</sup>,  
André Vitor Chaves Andrade<sup>4</sup>, Augusto Celso Antunes<sup>1\*</sup>**

<sup>1\*</sup> Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Departamento de Química, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP-LIMAC), Ponta Grossa, PR, Brasil; (42) 220-3055; e-mail: acantunes@uepg.br

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, CIPP-LIMAC, Ponta Grossa, PR

<sup>3</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Departamento de Engenharia de Materiais, CIPP-LIMAC, Ponta Grossa, PR

<sup>4</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas, Departamento de Física, CIPP-LIMAC, Ponta Grossa, PR

*Recebido para publicação em 09/06/2004*

*Aceito para publicação em 20/09/2004*

### RESUMO

A utilização de SnO<sub>2</sub> como cerâmica densa, tem sido limitada devido ao seu comportamento na sinterização. Quando esse óxido é sinterizado pelos métodos convencionais e sem dopante apresenta mínima ou nenhuma densificação. Porém, sistemas densificados são produzidos com a adição de pequenas quantidades de outros óxidos metálicos (por exemplo: MnO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros), atuando deste modo, como dopantes ao SnO<sub>2</sub>. Neste trabalho, estudou-se a sinterização do SnO<sub>2</sub> na presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O efeito da concentração deste aditivo na densificação foi analisado por meio de ensaios em dilatômetro com taxa constante de aquecimento (TCA). Quanto à formação de solução sólida, medidas de volume da cela unitária, através do uso de difração de raios X indicam que as concentrações utilizadas neste trabalho (0,1; 0,3 e 0,5 % em mol) proporcionam um aumento nos volumes das celas unitárias, sugerindo solução sólida. O efeito do aditivo (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizado nesse trabalho, no processo de densificação, é semelhante ao do MgO no Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a diferença que o SnO<sub>2</sub> puro não densifica. Para explicar os resultados admite-se que o aditivo forme solução sólida e, essa reação produz defeitos que favorecem o transporte de material pelos contornos de grão.

Palavras-chave: SnO<sub>2</sub>, densificação, solução sólida

## ABSTRACT

The use of SnO<sub>2</sub> as high density ceramic has been limited by its non-conventional behavior during the sintering process. When this oxide is sinterized without dopants, by conventional methods, it presents low densification. However, density can be achieved by the use of small amounts of metal oxides such as MnO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In this work, the effect of the concentration of additives on density was analysed by means of a constant heating rate (C.H.R.) in a dilatometer. The formation of the solid solution was monitored by measuring the volume of the unitary cell, by means of the X-ray diffraction technique. The binary system, SnO<sub>2</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was studied through the dilatometric technique. The results obtained show that there is a gradual increase in the densification of the samples when Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added (it was observed in concentrations up to 0.5% mol). XRD patterns of the samples only indicated the tetragonal crystalline phase of the SnO<sub>2</sub>. This suggests the formation of substitutional-like defects and also the creation of oxygen vacancies that favor mass transport toward the grain boundary.

Keywords: SnO<sub>2</sub>, densification, defects

## 1. Introdução

A obtenção de cerâmicas densas a base de SnO<sub>2</sub> é interessante tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, pois além do entendimento dos mecanismos envolvidos na sinterização, também é possível a produção de peças cerâmicas resistentes a ambientes bastante agressivos, como por exemplo sua exposição à meios ácidos ou alcalinos.

O dióxido de estanho quando sinterizado em ar apresenta crescimento de poros e pouca densificação. O mecanismo dominante durante a sinterização do SnO<sub>2</sub> puro é o de evaporação-condensação (Varela *et al.*, 1985). A sinterização do SnO<sub>2</sub> puro com elevada densificação (maior que 95 % da densidade teórica) somente é conseguida através de prensagem isostática à quente (Brook, 1982).

A adição de metais de transição tem sido utilizada para modificar o comportamento elétrico e, a capacidade de densificação do SnO<sub>2</sub> puro, deste modo ampliar as aplicações tecnológicas deste material como por exemplo: varistores para baixas e altas tensões, sensores de gás, eletrodos sólidos inertes, catalisadores, células solares, fotodetectores, etc. (Cerri, 1997; Pennisi, 1987).

Pennisi (1987) observou os efeitos da adição de ZnO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> ao SnO<sub>2</sub> puro. Os resultados do referido autor mostraram que a adição de ZnO ou

Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induz a formação de vacâncias de oxigênio, ocorrendo o transporte de matéria, por via difusão, favorecendo deste modo, o processo de sinterização. Por outro lado, a presença de MnO<sub>2</sub> na matriz de SnO<sub>2</sub> não cria aparentemente vacâncias de oxigênio, entretanto, durante o aquecimento dos corpos de prova, ocorre a redução de Mn<sup>4+</sup> a Mn<sup>2+</sup>. Esta redução para Mn<sup>2+</sup> cria vacâncias de oxigênio, favorecendo a sinterização.

Cerri *et al.* (1997) descreveram a promoção da densificação do SnO<sub>2</sub> com a adição de 0,5 a 2,0 % em mol de CoO e MnO<sub>2</sub>. As densificações dos sistemas SnO<sub>2</sub>.CoO e SnO<sub>2</sub>.MnO<sub>2</sub> são explicadas em termos de criação de vacâncias de oxigênio.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de pequenas concentrações de óxido de ferro (III) na densificação de dióxido de estanho.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Processamento dos compactos cerâmicos

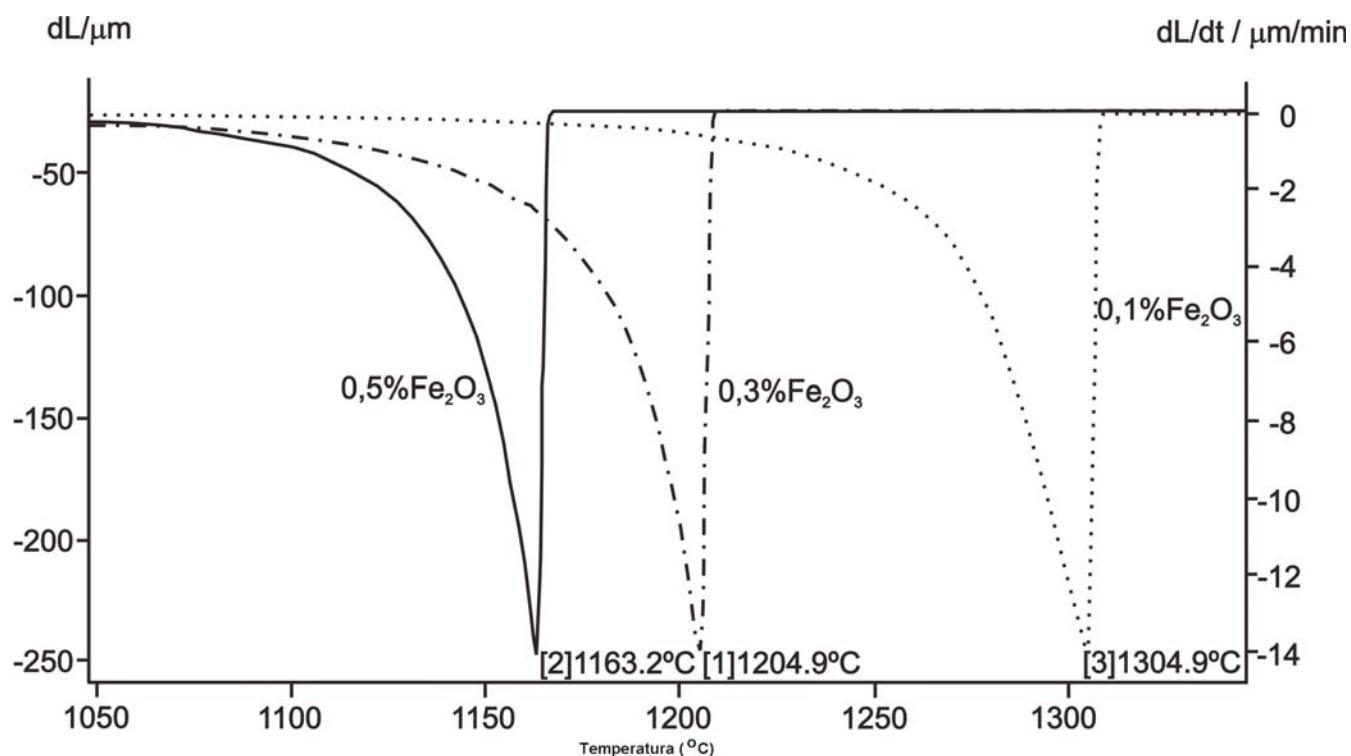
Utilizou-se reagentes de grau P.A; SnO<sub>2</sub> (Merck), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck). As dopagens utilizadas foram de 0,1, 0,3, 0,5% em mol de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os pós do sistema SnO<sub>2</sub>.x%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,1, 0,3 e 0,5 % em mol)

foram obtidos pelo processamento convencional de mistura de óxidos. Na etapa inicial do processamento, os sistemas foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas, via úmida, com álcool isopropílico P.A, em jarros de polipropileno e bolas de zircônia estabilizadas com ítria, como agentes de moagem. O tempo de moagem foi de 18 horas. Após este procedimento as amostras foram secas em estufas à 100°C por 4 horas. Os pós resultantes foram granulados em malha 200 mesh e prensados uniaxialmente na forma cilíndrica em uma pressão de 15 MPa. Após a desaglomeração do pó, determinou-se a distribuição do tamanho de partículas em um Analisador de Tamanho de Partículas à Laser (CILAS, modelo 920), utilizando-se apenas água como solvente. Para a realização dos ensaios de sinterização em taxa de aquecimento constante, utilizou-se um dilatômetro horizontal computadorizado da marca Netzsch (modelo 402 EP) com proteção de alumina previamente conformada na forma de pastilhas. A sinterização foi até 1350°C com

taxa de aquecimento constante de 2°C/min. As microestruturas das amostras fraturadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se de um equipamento JEOL (modelo JSM T330A), tendo sido as amostras recobertas com ouro. As fases cristalinas foram observadas pela técnica de difração de raios X (Shimadzu, modelo XRD-6000). Os parâmetros da cela unitária de cada amostra foram refinados utilizando o programa DBWS-9807a (Young, 2000), que realiza o Método de Rietveld (1967 e 1969) utilizando dados de difração de pó.

### 3. Resultados e discussão

A sinterização dos compactos cerâmicos com diferentes porcentagens de dopante e taxa de aquecimento constante foi acompanhada utilizando-se um dilatômetro (Figura 1).



**Figura 1** - Taxa de retração linear em função da temperatura dos compactos cerâmicos sinterizados a 1350 °C com taxa de aquecimento constante de 2 °C/min. do sistema SnO<sub>2</sub>. x %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% em mol).

Observa-se pela análise dilatométrica que com porcentagem maior de óxido de ferro a retração linear começa em temperaturas mais baixas. Para o sistema  $\text{SnO}_2 \cdot 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  (% em mol) a temperatura máxima de retração é de  $1163^\circ\text{C}$ , enquanto que, para os sistemas com 0,3 e 0,1% de dopante, as temperaturas são de  $1204$  e  $1304^\circ\text{C}$ , respectivamente.

A presença da máxima taxa de retração é atribuída a redução crescente do tempo de sinterização por efeito do crescimento de grão simultâneo com a densificação, e também às diferentes concentrações do dopante ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A primeira fase, provavelmente, representa um processo de densificação e a segunda, após o ponto máximo de retração, ocorreria um aumento de tamanhos de grãos por “coarsening” em um processo densificante, tais como aqueles que geram o desaparecimento na distribuição dos poros menores, como uma consequência da densificação geral.

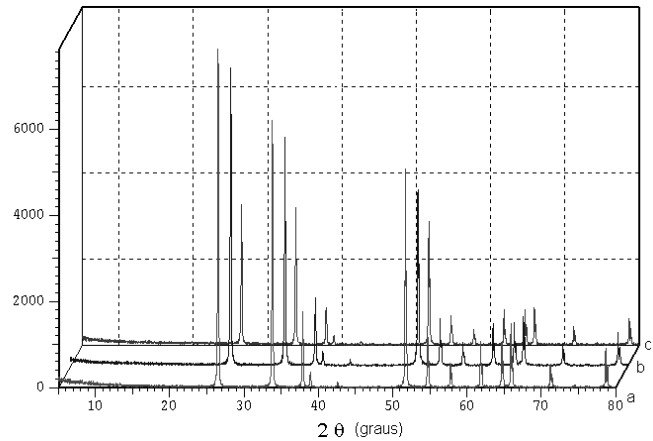
Os valores das densidades relativas, após a sinterização do sistema  $\text{SnO}_2 \cdot x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  (% em mol), estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Densidades relativas dos compactos sinterizados a  $1350^\circ\text{C}$  a uma taxa constante de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

$\text{SnO}_2 \cdot x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	Taxa de aquecimento	Densidade relativa
$\text{SnO}_2 \cdot 0,1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	$2^\circ\text{C}/\text{min}$	82%
$\text{SnO}_2 \cdot 0,3\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	$2^\circ\text{C}/\text{min}$	88%
$\text{SnO}_2 \cdot 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	$2^\circ\text{C}/\text{min}$	90%

Na Tabela 1 estão listadas as densidades relativas do sistema  $\text{SnO}_2 \cdot x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ , sinterizados com taxa de aquecimento constante de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Observa-se que aumentando-se a porcentagem de dopante obteve-se uma maior densidade relativa.

Após a sinterização os compactos foram analisados por difração de raios X (Figura 2).



**Figura 2** - Difratogramas de raios X característico das amostras sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$ , do sistema  $\text{SnO}_2 \cdot x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ . a) 0,1; b) 0,3; c) 0,5 (% em mol).

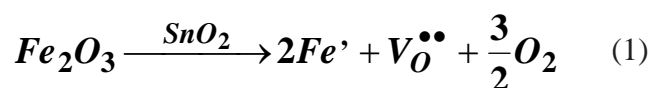
Os resultados de difração de raios X são característicos de uma estrutura tetragonal do tipo do rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). A presença de pequenas concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na matriz de  $\text{SnO}_2$ , provavelmente, provocou a substituição do íon  $\text{Sn}^{4+}$  pelo íon  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos da estrutura cristalina. Considerando-se esta hipótese, pode-se medir o volume da célula unitária da mistura, mostrados na tabela abaixo:

**Tabela 2** - Parâmetros da célula unitária das amostras contendo a fase  $\text{SnO}_2$ , cassiterita dopada com óxido de ferro (III). Os números em parênteses indicam o desvio padrão calculado para a última casa decimal.

Composição $\text{SnO}_2 \cdot x\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ (% em mol)	Parâmetros da célula		
	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
x			
0,1	4.7362 (1)	3.18549 (8)	71.455 (3)
0,3	4.7366 (2)	3.1859 (1)	71.480 (5)
0,5	4.7369 (2)	3.1862 (2)	71.491 (6)

Observa-se na tabela que o volume da cela unitária aumenta com o aumento da adição do dopante. Uma vez que não se observa a formação de fase secundária nos difratogramas conclui-se que o átomo de ferro está substituindo o átomo de estanho na rede cristalina.

A reação de estado sólido da entrada do  $Fe^{3+}$  de forma substitucional, pode ser dada pela notação de Kröger e Vink (1956).



Pela reação substitucional (equação 1) a entrada de íons  $Fe^{3+}$  no lugar de  $Sn^{4+}$  provoca a formação de vacâncias de oxigênio e, estas controlam o processo de sinterização do  $SnO_2$ , devido ao oxigênio ser a espécie controladora da taxa de difusão (Cerri, 1997). O aumento na taxa de difusão do oxigênio promove a densificação antes que a evaporação-condensação possa ser o mecanismo dominante neste sistema.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias do sistema  $SnO_2 \cdot x\% Fe_2O_3$ , após ensaios dilatométricos até uma temperatura de 1350°C com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.

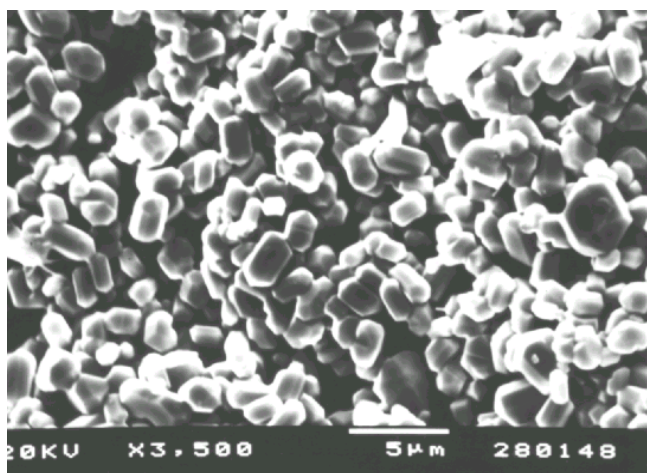


Figura 3a

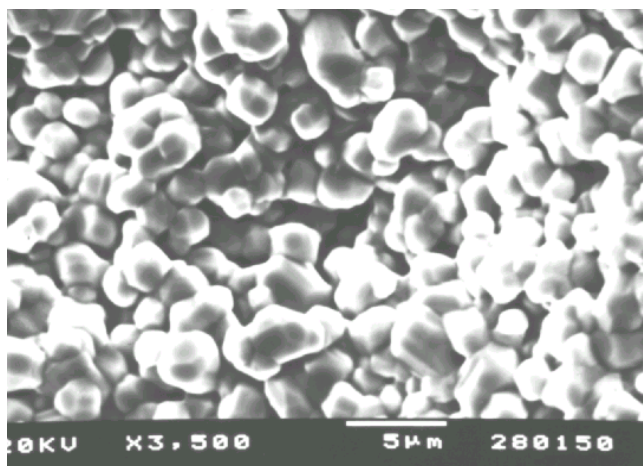


Figura 3b

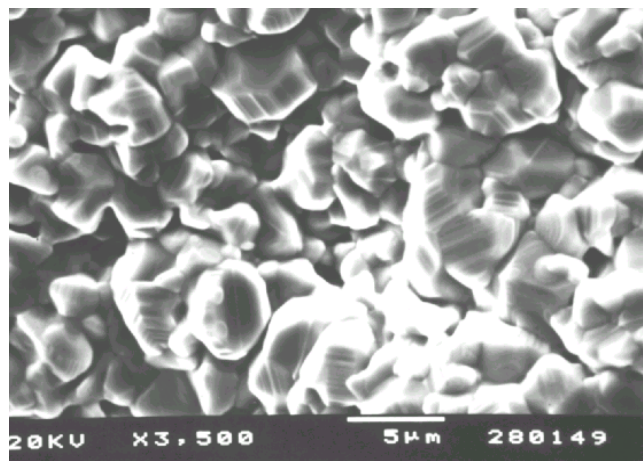


Figura 3c

**Figura 3** - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compactos cerâmicos de  $SnO_2 \cdot x\% Fe_2O_3$  sinterizados no dilatômetro a 1350 °C, com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.: a) 0,1; b) 0,3 e c) 0,5 (% em mol).

Observa-se que ocorre um aumento do tamanho médio de grão com aumento na concentração de dopante, sendo que com uma concentração de 0,3% em mol de óxido de ferro (III), obtém-se uma microestrutura mais homogênea e valores de densida-

de relativa muito próxima da concentração de 0,5% em mol.

#### 4. Conclusões

A dopagem de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no  $\text{SnO}_2$ , nas concentrações estudadas, permitiu a obtenção de cerâmicas densas. Os contornos de grão da matriz de  $\text{SnO}_2$ , aparentemente, não possuem uma segunda fase segregada.

O aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interfere no crescimento do grão e nas densidades relativas dos compactos. A adição de óxido de ferro provocou a formação de defeito do tipo reação substitucional e vacâncias de oxigênio que provocam a migração de matéria e, conseqüentemente a densificação do material.

#### Agradecimentos

Fundação Araucária e Paraná Tecnologia.

#### REFERÊNCIAS

- 1 VARELA, J.A.; LONGO, E; BARELLI, N.; TANAK, A. S. e MARIANO, W. A. – Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas. **Cerâmica**, 31, 191 (1985).
- 2 BROOK, R. J. - Hot-pressing dilatometry in the study of sintering. **Mat. Sci.** 14, 585 (1982).
- 3 CERRI, J.A. Estudo do CoO e MnO na Sinterização do  $\text{SnO}_2$ . **Dissertação de Mestrado**, UFSCar/São Carlos (1997).
- 4 ANTUNES, A.C - Influência de Dopantes nas Características Varistoras do  $\text{SnO}_2$ . **Tese de Doutorado**, UFSCar/São Carlos (1997).
- 5 DUVIGNEAUD, P. H. e REINHARD, D. - Activated sintering of tin dioxide. **Sci. Ceram.** 12, 287 (1987).
- 6 ZUCA, S; TERZI, M.; ZAHARESCU, M. e MATIASOVSKY, K. - Contribution to the study of  $\text{SnO}_2$ -based ceramics Part II. Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of  $\text{SnO}_2$ . **J.Mat.Sci.**, 26, 1673 (1991).
- 7 PENNISI, L. Una panoramica sui ceramici avanzati, con particolare riferimento ai semiconduttori a base di biossido di stagno. **Giornate di studio su Aspetti Innovativi della Tecnologia Ceramica**, 71 (1987).
- 8 YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a "PC" and various other computers, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA. USA, 2000. 74 pp.
- 9 RIETVELD, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. **Acta Cryst.** 22, 151, (1967).
- 10 RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Cryst.** 2, 65, (1969).
- 11 KRÖGER, F. A. and VINK, H. J. Defects in Nonstoichiometric Binary Oxides **Solid State Phys.**, 3, 307 (1956).