

## CERÂMICAS DE SnO<sub>2</sub> \*CoO OBTIDAS POR SINTERIZAÇÃO MICROONDAS

Bordignon M.A.N; Moura. F.; Zaghete. M. A.; Varela. J. A. e Perazolli. L.

Chemistry Institute, Department of biochemistry and Chemistry Technological

P.O. Box – 355 - CEP 14801-970 Araraquara-SP/guta.bordi@gmail.com

### RESUMO

*Neste trabalho realizou-se um estudo de viabilidade para a obtenção de cerâmicas densas de SnO<sub>2</sub> dopadas com CoO e sinterizadas por microondas utilizando susceptores de carbeto de silício. Os pós foram obtidos pelo convencional de mistura de óxidos e conformados na forma de cilindros de 6mmx6mm com densidade a verde de 60%. Então foram sinterizados em forno microondas até 1.050°C, taxa de aquecimento de 50°C/min e isoterma de até 30min. Obteve-se densidades acima de 95%, observou-se um ganho de temperatura de 400°C e um ganho de tempo de 210min, quando utilizou-se a sinterização microondas, em comparação a sinterização convencional, sem a observação do fenômeno de fuga de temperatura (thermal runaway). Também foram realizadas análises dos compactos sinterizados, utilizando-se as técnicas de difratometria de Raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizada a caracterização elétrica (tensão x corrente) e*

*verificou-se que este tem grande potencial na produção de cerâmicas densas a base de SnO<sub>2</sub> com baixa resistividade para a obtenção de dispositivos eletro-cerâmicos.*

**Palavras chaves:** Óxido de Cobalto; óxido de estanho; sinterização microondas.

## INTRODUÇÃO

A produção brasileira de alumínio consiste na redução de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em Al e CO<sub>2</sub> em um banho de criolita a 1000°C, em uma célula eletroquímica do tipo Hall-Heroult com anodo de grafite, porém, Clark<sup>(1)</sup>, Alder<sup>(2-3)</sup> e Hansey<sup>(4)</sup> patentearam eletrodos anódicos inconsumíveis, à base de SnO<sub>2</sub> que eliminam o consumo de grafite. Verifica-se que estes eletrodos têm alta concentração de aditivos, como CuO e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que levam à formação de segregados e/ou precipitados nos contornos de grão reduzindo a sua resistência química à criolita. Em resultados preliminares<sup>(5)</sup>, obteve-se cerâmica densa monofásica dopada com ZnO com resistividade de 17Ωm, medida em temperatura ambiente, menor que a resistividade sugerida por Clark<sup>(1)</sup>.

O SnO<sub>2</sub> tem muitos usos, por exemplo: varistores, eletrodos para redução de metais e fornos de fusão de vidros, sensor de gases, cristal líquido, fotodetectores, células solares e protetores químicos<sup>(6-8)</sup>. Porém, o uso deste óxido cerâmico está limitado devido à sua não densificação durante a sinterização convencional, causada pelo domínio de mecanismos não densificantes de transporte de massa. Estes mecanismos promovem somente o crescimento de grãos de SnO<sub>2</sub> conduzindo a uma cerâmica com baixa densidade após sinterização. A densificação do SnO<sub>2</sub> puro é obtida por processos do tipo prensagem a quente (hot pressing) ou pela adição de agentes densificantes como o CoO<sup>(6, 9)</sup> de acordo com o processo de geração de valências de oxigênio, quando em solução sólida, por:



Assim o CoO atua como agente densificante para o SnO<sub>2</sub>, devido à formação de vacâncias de oxigênio, que promovem a difusão de material durante a sinterização, conforme relatado em diferentes estudos<sup>(5,6,9)</sup>. Ainda para a sinterização do SnO<sub>2</sub> utilizando microondas existem poucos estudos<sup>(10-11)</sup>.

A densificação é dependente da temperatura e do tempo de sinterização, sendo estes os principais parâmetros em qualquer estudo de sinterização. Os estudos realizados neste trabalho utilizaram a técnica de sinterização híbrida por microondas e sinterização dilatométrica por aquecimento com taxa de aquecimento  $a = dT/dt$ .

A frequência de radiação de microondas está na faixa de 0,3 a 300GHz, normalmente em fornos de aquecimento utiliza-se uma frequência de 2,45GHz com comprimento de onda de 12,2cm. O aquecimento por microondas depende das características dos materiais a serem aquecidos e depende da constante dielétrica e da frequência de relaxação. Assim os materiais comportam-se de forma diferente quando submetidos ao campo eletromagnético das microondas. Existem materiais que absorvem as microondas, que apresentam momento dipolar diferente de zero (por exemplo: água, carbeto de silício e outros), os que são transparentes como os vidros e o quartzo e os que refletem como os metais. O aquecimento ocorre devido à ação de dois mecanismos, sendo: 1º) A rotação de dipolo elétrico ou condução iônica e 2º) O fenômeno de indução. Estes mecanismos podem ocorrer isoladamente ou em conjunto. Devido a estes mecanismos a sinterização por microondas otimiza a difusão dos materiais, densificando com maior facilidade em relação ao aquecimento normal. Por isso nota-se uma diminuição da temperatura e do tempo de sinterização para atingir uma densidade pré-determinada e uma diminuição, também, da segregação ou da formação de novas fases nos contornos de grãos, devido ao pequeno tempo de tratamento térmico. No entanto, graves problemas podem ocorrer durante o aquecimento por microondas. O principal deles é o “thermal runaway”, que é o processo de elevação brusca e descontrolada da temperatura que ocorre com o aumento da taxa de absorção de microondas pelo material em função da temperatura. O outro problema ocorre devido à baixa constante dielétrica do SnO<sub>2</sub> levando a pequenas taxas de absorção de microondas e a pequenas taxas de aquecimento inicial. O “thermal runaway” é de difícil controle, pois depende da composição do material. Já o aquecimento inicial pode ser muito acelerado, até taxas 50°C/min, quando se utiliza o processo de sinterização híbrida, tendo carbeto de silício como susceptor, que possui elevada resistência química ao ataque de uma grande quantidade de gases e fluidos, com elevadas perdas dielétricas e elevada estabilidade estrutural em altas temperaturas, sendo este o material mais utilizado como susceptor<sup>(12)</sup>. Esse tipo de susceptor absorve a

radiação de microondas e aquece a peça para que atinja sua temperatura crítica, acima da qual tem elevadas perdas dielétricas.

O objetivo deste trabalho foi comparar os resultados de densificação de cerâmicas à base de SnO<sub>2</sub>, dopadas com CoO utilizando aquecimento por microondas e dilatometria.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Os materiais utilizados neste projeto foram:

- Moinho de bolas, Peneira vibratória, Prensa uniaxial, Prensa isostática, Balança analítica, Paquímetro digital.
- Dilatômetro NETZSCH – 402-E e Forno microondas produzido em nossos laboratórios<sup>(11)</sup>.

Neste estudo foram utilizados os óxidos SnO<sub>2</sub> Cesbra, com pureza 99,9% e CoO Vetec 99% puro. Os pós-cerâmicos, com concentração de 1mol%, foram obtidos pelo método tradicional de mistura de óxidos a seco, utilizando moinho de bolas, por um período de 60 minutos. O pó obtido foi conformado em pastilhas com prensagem uniaxial e posteriormente isostática (210MPa), obtendo densidades às verdes de 60%. Após a conformação dos compactos, os mesmos foram sinterizados em forno de microondas até 1.050°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min e isoterma de até 20min, utilizando-se forno comercial CEM-Phoenix – magnetron de 770watts/2.45GHz e até 1.400°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 2 horas, em dilatômetro NETZSCH – 402E e forno mufla. Após sinterizados, os compostos foram analisados quanto à sua densidade, utilizando o método de Archimedes. Para o aquecimento inicial em forno de microondas foi utilizado carbeto de silício como suscepter. Foi realizado também a caracterização estrutural das amostras pela técnica de difração de Raios X, utilizando o difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000 42 kV/120 mA. A rotina utilizada para a realização das análises foi a seguinte: varredura de 20 até 80 graus, com passo de 0,02. As amostras foram fraturadas, atacadas termicamente e analisadas por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JSM

T330A. Esta técnica foi utilizada com o intuito de se estudar as características microestruturais, como o tamanho médio de grão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

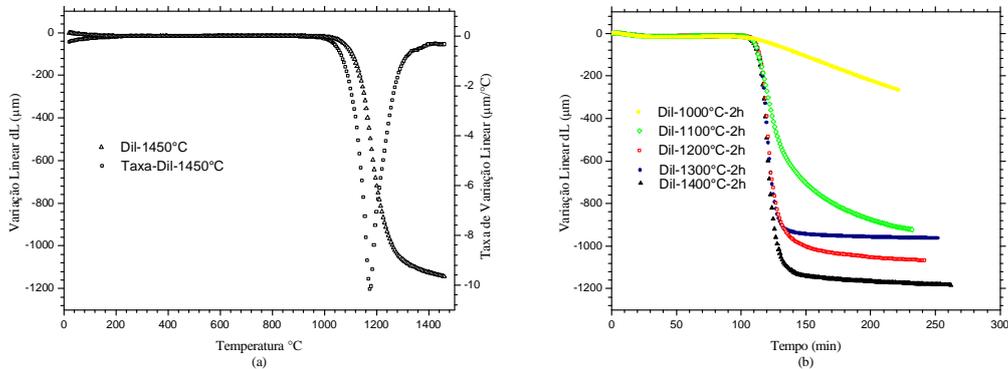
### Resultados obtidos por sinterização dilatométrica

Os ensaios de dilatométrica nos forneceram a relação entre temperatura, dilatação linear e taxa de variação de dilatação em função do tempo e da temperatura de sinterização. A Figura 1 ilustra os resultados obtidos por dilatométrica, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura de até 1.450°C e isoterma de 2 horas para a dopagem com CoO.

A figura mostra o comportamento do dopante durante a sinterização dilatométrica. Observa-se que o estágio inicial de densificação ocorre em 1.000 °C até 1.190°C. Neste estágio ocorrem a formação e o crescimento dos pescoços entre as partículas com aumento na taxa de densificação. O estágio intermediário avança a até 1.360°C. Acima desta temperatura tem-se o estágio final. O estágio intermediário inicia-se na temperatura de máxima taxa de retração linear 1.190°C e avança até a temperatura na qual se cessa a densificação. Neste estágio ocorre crescimento de grãos e densificação. No estágio final de sinterização, com temperaturas acima de 1.360°C, ocorre apenas crescimento de grãos. Verifica-se nas Figuras 1a e 2a que o CoO é um agente de densificação bastante eficiente, pois tem menor temperatura de início do estágio final, para o qual se atribui que a máxima densidade foi atingida, conforme proposto por Perazolli<sup>(13)</sup>.

A Figuras 1b mostra o resultado de dilatométrica da retração linear em função do tempo com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura estabelecida e isoterma de 2h. Para o dopante, verifica-se que somente para temperaturas acima de 1.300°C obtiveram-se densidades acima de 95%, considerando este o valor mínimo de densidade para amostras densas. A Tabela I indica todos os valores de densidade obtidos, inclusive para sinterização em forno mufla, utilizando taxas de aquecimento e isoterma idênticas às usadas na dilatométrica. Observa-se que os valores de densidade são muito semelhantes para as duas técnicas, dilatométrica e a

convencional em forno mufla. Confirmam-se também densidades acima de 95% somente para temperaturas acima de 1.300°C.



**Figura 1** - Resultados obtidos por Dilatometria para a sinterização do sistema  $\text{SnO}_2+1\text{mol}\%\text{CoO}$  até 1.400°C com taxa de aquecimento de 10°C/min; (a) retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura e (b) variação linear em função do tempo de sinterização.

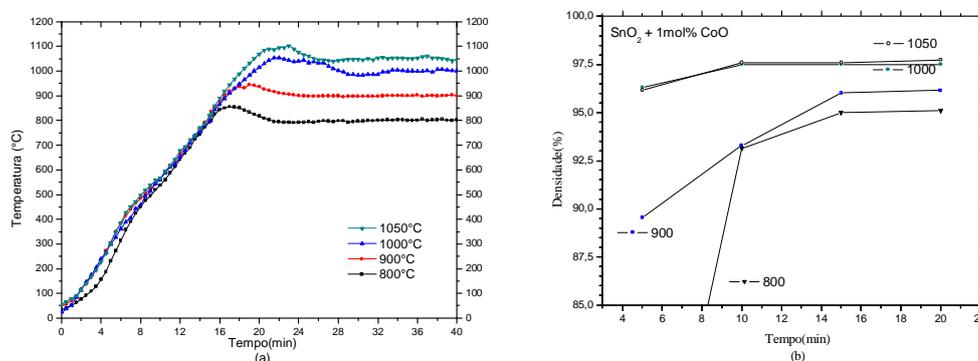
**Tabela I:** Densidades dos sistemas sinterizados a diferentes temperaturas, por dilatometria e sinterização convencional em forno mufla.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{SnO}_2 + 1\text{mol}\%\text{CoO}$ Densidade (%) Dil / mufla
1.000	69,8 / 70,2
1.100	91,0 / 90,7
1.200	93,4 / 92,6
1.300	99,0 / 97,5
1.400	99,6 / 98,3

As Figura 2(a) ilustra os procedimentos térmicos e 2(b) os resultados de densidade obtidos durante os estudos de sinterização híbrida por microondas com taxa de aquecimento de 50°C/min, até 1.050°C com isoterma de até 20min, respectivamente, para o  $\text{SnO}_2$  dopado com 1mol% de CoO. Para o comportamento térmico do forno, durante o aquecimento observa-se um aumento da temperatura (aproximadamente 50°C) em relação ao “set-point”, devido à inércia térmica do forno, mas depois esta volta a equilibrar no “set-point” semelhante para ambos os

casos, indicando que a composição não tem interferência no comportamento térmico do forno, que poderia ser gerado pela ocorrência de “thermal runaway”.

Na Figura 2(b) tem-se o aumento da densidade em função da temperatura e do tempo de sinterização por microondas. As temperaturas e tempos para atingir a densidade de 95%, são menores que as necessárias na sinterização em dilatômetro, assim se verifica maior eficiência de densificação durante o aquecimento por microondas em relação ao aquecimento convencional. Para o sistema SnO<sub>2</sub>\*CoO obtiveram-se densidades acima de 95%, Figura 2b, para as seguintes temperaturas e isoterma: 900°C / 15min, 1000°C / 5min e 1050°C/5min.

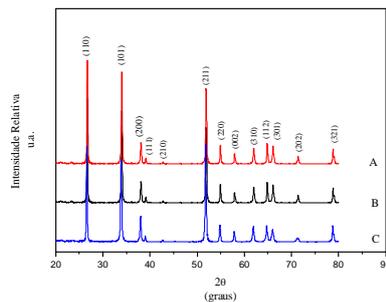


**Figura 2** - Resultados de densidade em função do tempo para o SnO<sub>2</sub> dopado com 1mol% de CoO sinterizados em forno microondas. a) Perfil de temperatura do forno microondas com as temperaturas de set-point indicadas; b) Densidades obtidas durante a sinterização em função da temperatura e do tempo de isoterma.

Verificou-se, neste estudo, uma maior eficiência de densificação durante o aquecimento por microondas em relação ao aquecimento convencional, já que com 900°C e 20min de isoterma obtiveram-se densidades maiores que 95% utilizando a sinterização por microondas. Isto implica uma grande diminuição do tempo e da temperatura de sinterização, com ganho de temperatura em torno de 400°C e ganho de tempo em torno de 210min, quando comparado com a sinterização em dilatômetro, que necessitou de uma temperatura de 1.300°C e isoterma de 2 horas, para atingir a mesma densidade de 95%. Indicando uma grande economia de tempo e energia, quando se utiliza a sinterização microondas (MWS). Ainda para a composição estudada, não se observou o fenômeno de “thermal runaway” possibilitando a obtenção comercial de SnO<sub>2</sub> denso por aquecimento microondas.

## Caracterização por Raio X

Para que se pudesse verificar a formação de fase durante a sinterização do SnO<sub>2</sub> nas várias temperaturas e tempos de sinterização, foram realizadas varreduras nas amostras. Os difratogramas obtidos foram comparados ao gráfico de picos padrão do SnO<sub>2</sub> retirado da biblioteca PCPDFWIN, desta forma pôde-se verificar a coincidência dos mesmos com o SnO<sub>2</sub> fase cassiterita. Como não houve nenhuma modificação significativa do valor de  $2\theta^0$  dos picos de Raios X das pastilhas sinterizadas (mesmo as que tiveram os maiores tempos e as maiores temperaturas de isoterma), pode-se prever que não ocorreu a formação de novas fases nas diversas vias de sinterização, para a composição proposta. A figura 3 ilustra

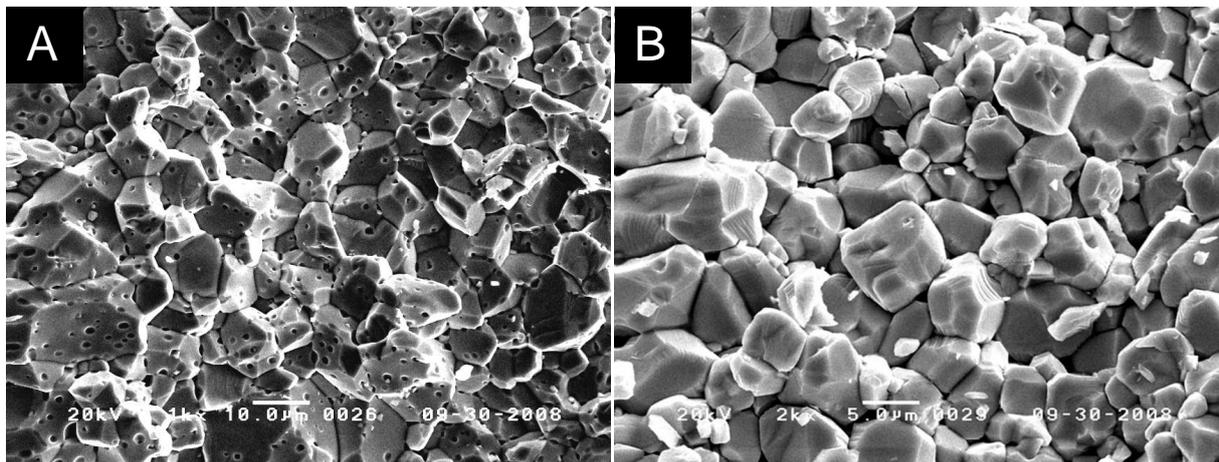


**Figura 3 -** Difratogramas das amostras compactas sinterizadas por diferentes vias de sinterização. (A): Sinterização por microondas, 1.000°C, 10 min, SnO<sub>2</sub>\*CoO 1mol%; (B): Sinterização via dilatometria, 1.400°C, 2 horas, SnO<sub>2</sub> Puro; (C): Sinterização via dilatometria, 1.400°C, 2 horas, SnO<sub>2</sub>\*CoO 1mol%.

## Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas pelo MEV foram utilizadas para cálculos do tamanho médio de grãos das amostras, pelo método dos interceptos.

Na Figura 4 podemos comparar os efeitos da sinterização convencional (dilatometria) à sinterização por microondas. Podemos observar que na sinterização convencional ocorre uma grande quantidade de “buracos”, que podem indicar a presença de poros intragranulares ou de segregados que foram arrancados durante a fratura do material.



**Figura 4** - Nesta figura podemos comparar as micrografias obtidas à partir de amostras sinterizadas em dilatômetro (A) e forno microondas (B), as vias de sinterização são: (A) sinterizada em dilatômetro com taxa de aquecimento 10 °C/min, isoterma de 1.400 °C por 2 horas. (B): sinterizada em microondas com taxa de aquecimento de 50 °C/min, isoterma de 1050 °C por 20 minutos. Ampliação: (A): 1K; (B): 2K.

O tamanho médio de grãos estimados para as amostras ilustradas nas Figuras 4 (A) e (B) foram 7,4 µm e 4,36 µm respectivamente. Isto indica que ocorreu maior crescimento de grão para a sinterização dilatométrica, devido ao maior tempo de sinterização em relação à sinterização por microondas.

Pode-se notar que na micrografia mostrada na figura 4 (A) existem pequenas incrustações de segregados ou fases secundárias nos contornos de grãos e intragranulares, que deverão ser verificadas as suas composições por MEV-EDS em trabalho futuro, após a dopagem dos compactos obtidos.

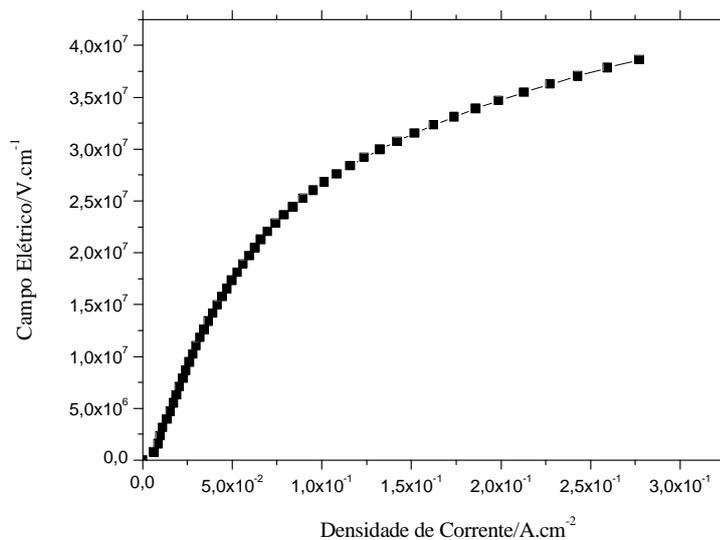
Esta presença de poros e segregações nos contornos de grãos e intragranulares, observado apenas na amostra sinterizada em dilatômetro pode ser atribuída aos mecanismos de difusão que são efetivos da superfície para o centro do

grão, criando uma barreira para a difusão do material que vem do centro do grão ou partícula. No aquecimento por microondas, este mecanismo acontece do centro para a superfície facilitando a difusão. Se analisarmos a taxa de crescimento de grão, verificamos: aquecimento convencional ( $0,0617\mu\text{m}/\text{minuto}$ ) e aquecimento microondas ( $0,4630\mu\text{m}/\text{minuto}$ ). Assim, temos uma difusão 7,50 vezes maior no aquecimento microondas que vem de encontro com o ganho de tempo e temperatura observado na sinterização microondas.

Já na micrografia da Figura 4 (B) nota-se que praticamente não existem poros nos grãos, já que a amostra tem seu aquecimento realizado por toda a sua extensão (aquecimento por microondas é realizado por ondas magnéticas, não por convecção térmica). A quantidade de segregados e de fases secundárias se mostra muito menor no aquecimento por microondas. Devido ao fato de o crescimento de grãos ser mais organizado e gerar uma estrutura mais limpa.

### Caracterização Elétrica

Observa-se na figura 5 que o sistema  $\text{SnO}_2^*\text{CoO}$  apresenta comportamento elétrico não ôhmico, pois ainda não foi adicionado o agente de condutividade, no entanto este resultado é promissor para a continuidade dos trabalhos.



**Figura 5** - Resultado obtido por caracterização elétrica.

## CONCLUSÕES

É possível obter cerâmicas densas de SnO<sub>2</sub> por aquecimento microondas, dopadas com CoO, com grande economia de energia e tempo em relação à sinterização convencional com potencial para a produção de eletrodos cerâmicos com baixa resistividade, varistores cerâmicos ou outro dispositivo cerâmico e sem a ocorrência de “Thermal runaway”. No entanto, novos estudos devem ser realizados para estabelecer a cinética de sinterização por microondas e as propriedades elétricas dos materiais obtidos. O CoO agiu como agente densificante na sinterização microondas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01) Clark, J.M. e Secrist D.R. “Method of Manufacturing Aluminum in a Hall-Heroult Cell” - US Patent 4,379,033 – 1981.
- 02) Alder H. – “Incosumable Electrods” -US Patent 3,930,967 – 1976.
- 03) Alder H. – “Incosumable Electrods” - US Patent 3,960,678 – 1976.
- 04) Ramsey et al , US Patent 4,233,148 – 1980.
- 05) Perazolli L., Martins T., Moura Filho F., Mosqueira A. e Varela J.A. “Mono-Phase Electrode Based on SnO<sub>2</sub>” - IV SBPMat meeting, Recife, Brazil, October 2005
- 06) Chopra, K.L.; Major, S.; Pandya, P.K. Thin Solid Films, 1, 102, 1983.
- 07) Fagan, J.G.; Amarakoon, V.R.W. Am. Ceram. Soc. Bull., 72, 119-129, 1993.
- 08).Olivi, P.; Souza, E.C.P.; Longo, E.; Varela, J.A.; Bulhões, L.O.S. J. Electrochem. Soc., 140, L81, 1993.
- 09) Cerri, J.A., Leite, E.R., Gouvêa, D., Longo, E. e Varela,J.A., "Effect of Cobalt (II) Oxide and Manganese (IV) Oxide on Sintering of Tin (IV) Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 79(5), 799-804, 1996.
- 10) R. R. Menezes; P. M. Souto; R. H. G. A. Kiminami “Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais”, Cerâmica, 53 (325), 2007

- 11) D. Keyson, E. Longo, J. S. Vasconcelos, J. A. Varela e S. Éber, A. “Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico”, *Cerâmica* 52, 50-56, 2006.
- 12) K. S. Leiser, D. E. Clark, *Ceram. Trans., Microwaves: Theory and application in materials processing V*,  
Eds: D. E. Clark, D. A. Lewis, Am. Ceram. Soc., Westville, OH, **111**, 267, 2001.
- 13) Perazolli, L., Longo, E., Varela, J.A. *Sintering Kinetics of ZnO during Initial Stages*. Sintering, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 77-84, 1996.

## SnO<sub>2</sub> \*CoO Ceramic Obtained by Microwave Sintering

### ABSTRACT

This work consists in the sintering study of CoO doped SnO<sub>2</sub> using microwave sintering oven and silicon carbide as a susceptor. The powders were obtained by dry oxides mixture and conformed in cylindrical shapes with 6mmx8mm and green density to 60%. Then the compacts were sintering up to 1.050°C, using heating rate of 50°C/min and isotherm up to 30min. The densities obtained were above 95% for both techniques. It was observed that occurred a temperature reducing of 400°C and time reducing of 210min to obtain the same densities, when was used the microwave oven without the phenomena of thermal runaway. So the sintered compacts were accomplished using DRX and SEM. It was made the electrical characterization (current x voltage) and it was found to have great potential in the production of dense ceramic-based SnO<sub>2</sub> with low resistivity to obtain electro-ceramic devices.

**Keywords:** Cobalt oxide; tin oxide; microwave sintering.