

**Influência da Segregação / Solubilização de
Íons Durante a Síntese e a Sinterização de
Pós Cerâmicos**

Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**Texto apresentado ao Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da
USP para a obtenção do título de
Livre-Docente.**

São Paulo

2003

OK

**Influência da Segregação / Solubilização de
Íons Durante a Síntese e a Sinterização de
Pós Cerâmicos**

Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**Texto apresentado ao Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da
USP para a obtenção do título de
Livre-Docente.**

São Paulo

2003

*Defendido em 13/10/03.
nomeado em 29/11/03.*

Índice

I	Considerações Gerais	1
I.1	Energia de superfície em materiais cerâmicos	1
I.1.1	Condição de equilíbrio termodinâmico durante a formação do contorno de grãos.	4
I.2	Sinterização no estado sólido – uma análise crítica da origem do potencial químico responsável pela densificação de partículas.	9
II	Influência das energias de superfície na estabilidade da área de superfície específica de pós cerâmicos.	14
III	Influência das energias de superfície na sinterização de pós cerâmicos.	28
III.1	Sinterização rápida de materiais cerâmicos.....	30
IV	Conclusões.....	35
V	Anexo A.....	37
VI	Anexo B.....	38
VII	Anexo C.....	39
VIII	Anexo D.....	40
IX	Anexo E.....	41
X	Anexo F.....	42
XI	Anexo G	43
XII	Anexo H.....	44
XIII	Referências Bibliográficas	45

I Considerações Gerais

I.1 Energia de superfície em materiais cerâmicos

O excesso de energia de superfície é uma das características mais importantes de um material que se apresenta na forma de um pó finamente dividido. Os pós utilizados para a fabricação de materiais cerâmicos apresentam áreas específicas que geralmente podem variar desde alguns décimos até algumas centenas de metros quadrados por grama. O excesso de energia livre surge da deficiência de coordenação química dos átomos superficiais.

O excesso de energia livre de superfície pode ser representado pela equação:

$$G_s = \sum \gamma A \quad \text{Equação i}$$

onde G_s é o excesso de energia livre superficial de Gibbs, γ a energia de superfície por unidade de área de superfície e A a área.

A equação é representada na forma de uma somatória, pois estes pós, que geralmente são materiais cristalinos, apresentam diferentes faces com diferentes energias e áreas, ou mesmo interfaces entre os grãos. Quando um pó cerâmico é mantido a uma temperatura e pressão constantes e composição química fixa e homogênea, a diminuição da energia livre do sistema será dada unicamente pela variação da sua área, uma vez que a energia de superfície deve ser constante para um material quimicamente homogêneo (Equação ii).

$$dG_s = \sum \gamma dA \quad \text{Equação ii}$$

A diminuição da energia livre de superfície leva a fenômenos muito conhecidos dos pós cerâmicos como a coalescência de grãos e a sinterização.

No caso da sinterização, existe a particularidade de que deve ocorrer a formação de uma superfície entre dois cristais, ou contorno de grão, em detrimento da redução da superfície entre o cristal e a fase vapor, ou poro.

Neste caso, a variação do excesso de energia livre de Gibbs pode ser descrita como:

$$dG_s = \gamma_P dA_P + \gamma_C dA_C \quad \text{Equação iii}$$

onde o índice "P" representa a *superfície* dos poros e o índice "C" representa a *interface*, ou contorno de grão. Neste caso é feita a suposição que γ_P é a energia média de todas as faces do cristal no poro e γ_C , a energia média de todas as faces no contorno de grão.

Geralmente é considerado que $\gamma_P \gg \gamma_C$, pois os átomos da superfície dos poros apresentam uma coordenação muito mais deficiente que os átomos no contorno de grãos. Mesmo que muitas vezes os átomos no contorno de grãos não apresentem uma coordenação ideal, sua situação energética deve ser mais favorável que a dos átomos da superfície dos poros. Além disso, a variação da área do poro é maior que a variação da área do contorno de grãos. Estas características somadas levam a uma diminuição da energia livre de superfície, ou seja, segundo a Equação iii, o segundo termo é positivo e muito menor que o primeiro, $\gamma_P dA_P \gg \gamma_C dA_C$, e o processo de sinterização é espontâneo $dG_s < 0$. Assim, a formação de contornos de grão é considerada sempre espontânea, do ponto de vista energético, e depende fundamentalmente da eliminação da área do poro.

Poucos autores têm se preocupado em considerar a energia do contorno de grão e a variação da sua área durante o processo de sinterização. Este fato ocorre, pois se considerando por exemplo, um material metálico, que não apresenta íons com diferentes cargas elétricas no contorno de grão e na maioria dos casos não exigem uma direcionalidade da ligação química (ligação covalente), a energia do contorno de grão deve ser muito menor que a energia do poro. Já no caso de um material com ligações com forte caráter iônico, ainda que não apresentem direcionalidade nas ligações químicas, apresentam íons com cargas elétricas de diferentes sinais no contorno de grão. Isto deve acarretar um aumento significativo da energia do contorno de grão quando comparado com a de materiais metálicos. No caso de materiais com ligações químicas predominantemente covalentes cujas apresentam direções de ligação específicas, e além disto, geralmente apresentam átomos diferentes, ou seja

cátions e ânions, devem apresentar uma energia de contorno de grão ainda maior quando comparada com materiais metálicos e predominantemente iônicos.

Por outro lado, a energia de superfície do poro deve ser menos influenciada pelos fatores citados anteriormente e, de forma geral, apresentar altos valores de energia. Um aspecto importante que deve ser levado em consideração é que no caso dos três materiais a adsorção de impurezas ou gases à superfície do poro poderá levar a uma diminuição de sua energia e que pode reduzir ainda mais a diferença entre a energia da superfície do poro com a do contorno de grão.

A avaliação mais cuidadosa deste argumentos pode levar a hipótese de que $\gamma_P \gg \gamma_C$ não seja válida para todos os casos. Isto acarretaria mudanças importantes no comportamento da sinterização de vários sistemas.

Na verdade, o fator de redução de energia mais significativo é a diminuição da área específica devido à coalescência de partículas. A redução da área neste caso é muito mais importante e pode-se esperar que, sempre haja redução do número de partículas ou grãos durante o aquecimento de um material particulado na presença ou não de contornos de grãos. O motor termodinâmico neste caso é a diferença de tamanho das partículas ou grãos de um material. Um material particulado apresenta sempre uma distribuição de tamanho de partículas, menos ou mais larga. Assim, nesses materiais, quando aquecido a uma temperatura suficiente alta, deve ocorrer o movimento atômico e um processo de coalescência. Este processo será mais intenso quanto maior a diferença entre seus tamanhos e quanto menor for o tamanho médio dos grãos.

O processo de coalescência pode ser representado pelo modelo chamado de Ostwald ripening [1]. A consideração é de que partículas grandes apresentam uma menor solubilidade que partículas pequenas, quando estas estão em equilíbrio com um líquido saturado do material das partículas. Desta forma, as partículas pequenas devem ser solubilizadas ao mesmo tempo em que as grandes devem crescer. No caso de pós, as partículas menores têm uma fração muito maior de átomos na superfície que partículas maiores. O

excesso de energia de superfície faz com que partículas pequenas desapareçam simultaneamente ao crescimento das grandes. O fenômeno leva a diminuição da superfície do material.

O processo de coalescência pode ser bem representado pela equação seguinte:

$$\bar{a}^{-3} - \bar{a}_0^{-3} = \frac{3 c_0 \gamma D M}{4 \rho R T} t \quad \text{Equação iv}$$

onde \bar{a} é o tamanho médio das partículas a um tempo t , \bar{a}_0 o tamanho inicial das partículas, γ a tensão superficial, D o coeficiente de difusão, c_0 é a solubilidade no equilíbrio, M a massa molar, ρ a densidade do material, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Desta forma, quando um conjunto de partículas é submetido a uma determinada temperatura e por um determinado tempo, o tamanho médio das partículas deve aumentar. O aumento do tamanho médio é principalmente determinado por duas grandezas: a tensão superficial e o coeficiente de difusão. As duas propriedades podem ser modificadas por aditivos de acordo com a afinidade destes pela estrutura do material durante a preparação. Quando um aditivo ou contaminação encontra-se preferencialmente em solução sólida, este deverá possivelmente afetar o coeficiente de difusão. Quando existem diferentes valências entre os íons, a formação de defeitos é esperada e um aumento do coeficiente de difusão deve levar a um aumento do tamanho final de partículas. Por outro lado, no caso de ocorrer segregação preferencial nas superfícies, uma diminuição da energia de superfície é esperada e, por isso, uma diminuição do tamanho final das partículas durante a cristalização do material. Na verdade os dois casos devem ocorrer de forma simultânea e o tamanho final de partículas será determinado pelo equilíbrio entre eles.

1.1.1 Condição de equilíbrio termodinâmico durante a formação do contorno de grãos.

Na seção anterior foram apresentados os dois gradientes de potencial químico que agem quando existe transporte de massa durante o aquecimento

de um material particulado: o primeiro devido à diferença entre o tamanho das partículas e a segunda devido à diferença entre as energias da superfície e do contorno de grãos. O primeiro não poderá ser satisfeito enquanto houver interfaces presentes. Então o sistema de partículas deverá somente alcançar um equilíbrio metaestável para determinados tempos e temperaturas. Contudo, o segundo pode encontrar uma condição de equilíbrio que deve ser dada, a uma temperatura e composição química constante por:

$$dG_S = \gamma_P dA_P + \gamma_{CG} dA_{CG} = 0 \quad \text{Equação v}$$

O gradiente de potencial químico entre a superfície do poro e a interface do contorno de grão poderá alcançar um equilíbrio quando a razão das suas variações permanecerem constantes durante o crescimento das partículas. Para exemplificar essa condição será proposto um modelo. Por uma questão de simplificação, será considerado, em primeira aproximação, um sistema composto de duas esferas de mesmo raio em contato. A variação da área de superfície do poro, ou superfície do grão, com o meio gasoso, é dada pela variação da área de duas calotas esféricas. Já a variação de área do contorno de grão será pela variação da área de um círculo. Neste ponto podemos fazer as mesmas hipóteses do cálculo do ângulo de contato de equilíbrio para uma gota sobre uma superfície plana em equilíbrio com seu vapor, ou seja, a variação da área do contorno de grão é dada por dA e a variação da projeção das áreas das calotas esféricas pode ser representada por $- 2 dA \cdot \cos\theta$ (Figura 1). O ângulo θ é igual à metade do ângulo diedro.

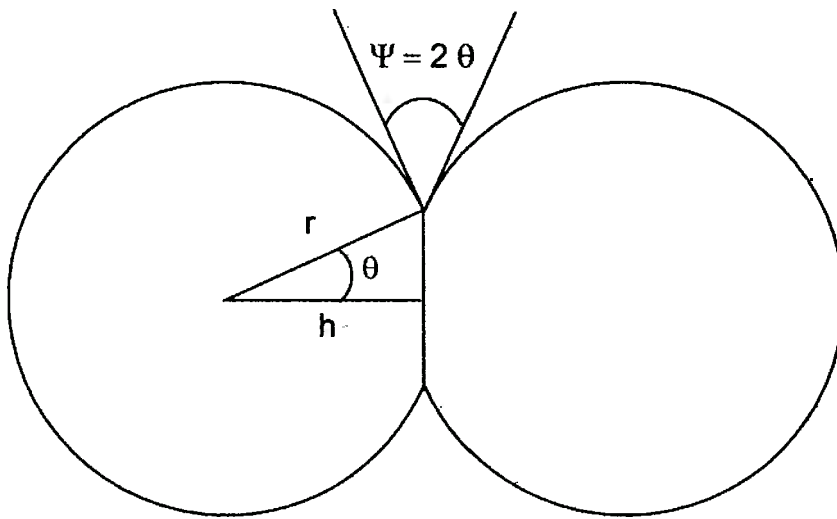


Figura 1 – Representação de um modelo de duas esferas levando em conta o ângulo de contato.

Substituindo esses valores na Equação v tem-se:

$$dG_s = -2\gamma_p dA \cos \theta + \gamma_{CG} dA = 0 \quad \text{Equação vi}$$

Obtêm-se finalmente:

$$2\gamma_p \cos \theta = \gamma_{CG} \quad \text{Equação vii}$$

A equação obtida é a mesma que para a determinação do ângulo diedro e tem uma consequência muito importante quando aplicada à formação de contato entre duas esferas. A variação da interface do contorno de grão está atrelada a variação da área do poro através do ângulo diedro formado entre os grãos. A área do contorno de grão e o ângulo diedro entre os dois grãos serão menores quanto maior for a razão $\gamma_{CG} / 2\gamma_p$. Desta forma, materiais que apresentarem alta energia de contorno de grão com relação à energia do poro

poderão apresentar uma limitação na formação do contorno de grãos e, em consequência, da densificação do material.

A aproximação anterior pode ser feita de uma maneira generalizada, mesmo para grãos de várias formas geométricas. A condição de equilíbrio termodinâmico e a relação com o ângulo de contato durante a formação do contorno de grãos pode ser igualmente obtida utilizando as relações de equilíbrio das faces de um cristal de Wulff.

A relação de Wulff diz que para um cristal que apresenta faces cristalinas em equilíbrio termodinâmico a volume constante existe uma relação entre a razão da energia de superfície da face e a suas respectivas distâncias normais à face e o ao centro de massa do grão.

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \frac{\gamma_3}{h_3} = \frac{\gamma_i}{h_i} \quad \text{Equação viii}$$

onde γ_1 representa a energia de superfície da face 1 e h_1 a distância da face 1 ao centro de gravidade do cristal. Observando a Figura 1 e utilizando a equação anterior podemos chegar a seguinte relação:

$$\frac{\gamma_{CG}}{h} = \frac{\gamma_P}{r} \quad \text{Equação ix}$$

como h é o igual a $r \cdot \cos\theta$ e a superfície do contorno de grão pertence a dois grãos, temos que:

$$\frac{\gamma_{CG}}{\gamma_P} = 2 \cos\theta \quad \text{Equação x}$$

que é a mesma relação obtida na Equação vii.

A variação da razão entre as energia de superfície e o ângulo θ é mostrado na Figura 2.

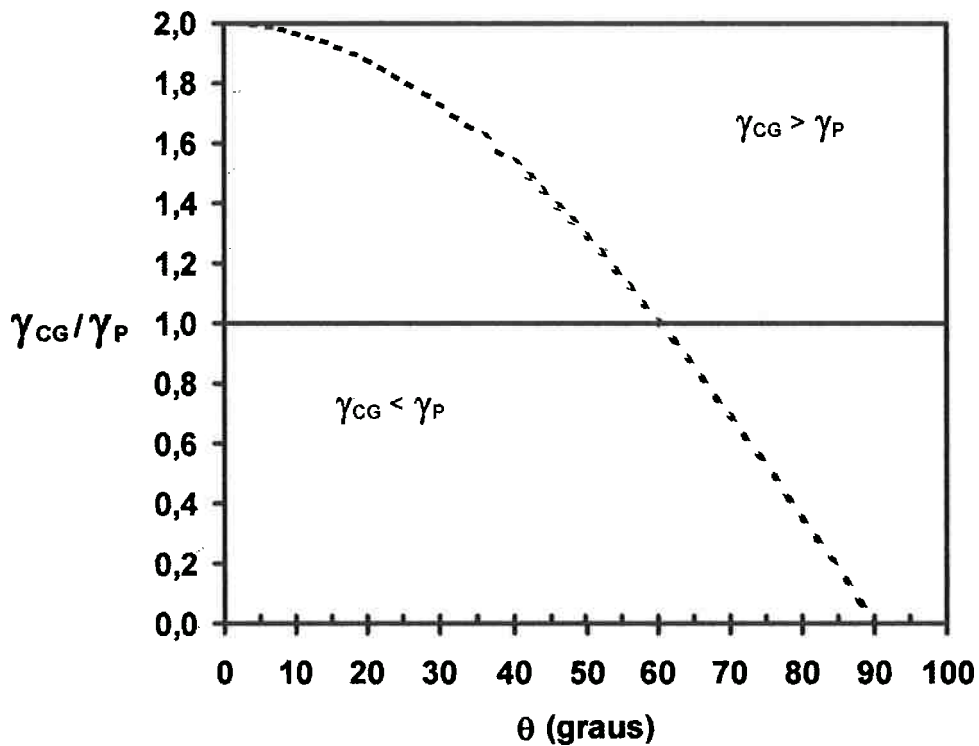


Figura 2 – Variação de $\frac{\gamma_{CG}}{\gamma_P}$ com o ângulo θ (lembrando-se que o ângulo diedro é igual a 2θ).

Para valores de ângulo diedro, Ψ , menores que 120° (ou seja $\theta < 60^\circ$) teremos $\frac{\gamma_{CG}}{\gamma_P}$ sempre maior que 1, ou seja a energia do contorno de grão maior que a energia dos poros. Medidas de ângulos diedros em materiais metálicos mostram valores de Ψ sempre superiores a 120° . Contudo, em materiais cerâmicos é comum a observação de valores inferiores a 120° , como no caso do trabalho de Handwerker e colaboradores[2] para o MgO e Al_2O_3 . Os ângulos diedros observados para o MgO em vários contornos de grãos diferentes são apresentados na forma de uma distribuição de valores onde todos os ângulos medidos estão compreendidos no intervalo de 90 a 120° . Para a alumina sem aditivos observa-se uma ampla variação de ângulos diedros entre 70 e 180° , mas que se torna muito mais estreita com a adição de MgO como aditivo. Os valores de ângulo diedro se tornam mais próximos de

120°, mas ainda com uma distribuição que vai de 100 a 140°. Neste caso, aproximadamente metade dos ângulos apresentam valores entre 100 e 120°. Sabe-se que o MgO é um aditivo utilizado para a sinterização da alumina que controla o crescimento anormal de grãos ao mesmo tempo em que melhora sensivelmente a sua densificação. Sua utilização parece estar diretamente relacionada, não só a aspectos difusionais, mas também na modificação das energias de superfície na alumina.

Estes resultados demonstram que, ainda havendo crescimento de grãos em materiais policristalinos, levando a redução da área, alguns materiais podem apresentar uma relação entre as energias da superfície e do contorno de grão em que o sistema estabeleça um equilíbrio do ângulo diedro e um impedimento do aumento da área do contorno de grãos com respeito à diminuição da área do poro, impedindo dessa forma a densificação. Este é um aspecto interessante, pois considerando que a magnitude da energia do contorno é próxima ou superior à energia dos poros deve haver uma barreira energética a ser vencida para que haja densificação. Segregação superficial, seja no contorno de grãos como na superfície dos poros, pode modificar as relações de energia e desta forma as condições de sinterização com ou sem densificação. Os modelos tradicionais de sinterização consideram que a limitação da densificação em um sistema esteja simplesmente relacionada aos caminhos de difusão. Indiscutivelmente a difusão é fundamental para o processo de sinterização, mas através da abordagem proposta, a barreira da densificação parece ser muito mais ligada à termodinâmica das superfícies que aos processos difusionais.

1.2 Sinterização no estado sólido – uma análise crítica da origem do potencial químico responsável pela densificação de partículas.

A sinterização no estado sólido é um processo difusional em que a matéria é transportada entre diferentes regiões de um sólido particulado, levando a uma diminuição da energia livre do sistema através da redução das suas diferentes interfaces, como apresentado na Equação iii. O “motor” da sinterização é então o processo pelo qual um sistema alcança um mínimo de energia livre através da redução da diferentes interfaces presentes pela

migração de espécies químicas. A utilização do termo *sinterização*, que é associado à eliminação da porosidade, ou densificação deve ser utilizado com maior critério. A sinterização é um processo de eliminação de superfícies que não está condicionado à eliminação dos poros ou densificação. Toda densificação que ocorre pela eliminação de superfície de poros e formação de interface de contorno de grãos é uma sinterização. Contudo, é possível que ocorra eliminação de interfaces e superfícies através de sinterização, sem que haja eliminação de porosidade. O tratamento destes casos é geralmente associado ao caminho pelo qual a matéria é transportada durante a sinterização (evaporação-condensação e difusão superficial) e não às condições energéticas das interfaces. É neste aspecto que este trabalho tem por ambição demonstrar a importância das energias das interfaces e superfícies no processo de eliminação (ou não) da porosidade durante a sinterização.

Grande parte dos modelos de sinterização representa apenas parte das diferentes etapas do processo, em que podemos distinguir: inicial, intermediário e final. Os modelos que se referem à etapa inicial consideram que o tamanho de grãos permanece constante e que todo o transporte de matéria leva à formação de um pescoço entre as partículas. Quando a formação de pescoço é acompanhada da aproximação do centro de massa dos grãos os mecanismos são ditos densificantes e eliminação de porosidade é considerada (esferas secantes). Quando as esferas não se aproximam os mecanismos são ditos não-densificantes (esferas tangentes). O “motor” termodinâmico nos modelos do estágio inicial de sinterização é considerado a diferença de curvatura entre a superfície do grão e a região do pescoço como proposto inicialmente pelos trabalhos de Kuczynski[3,4,5,6].

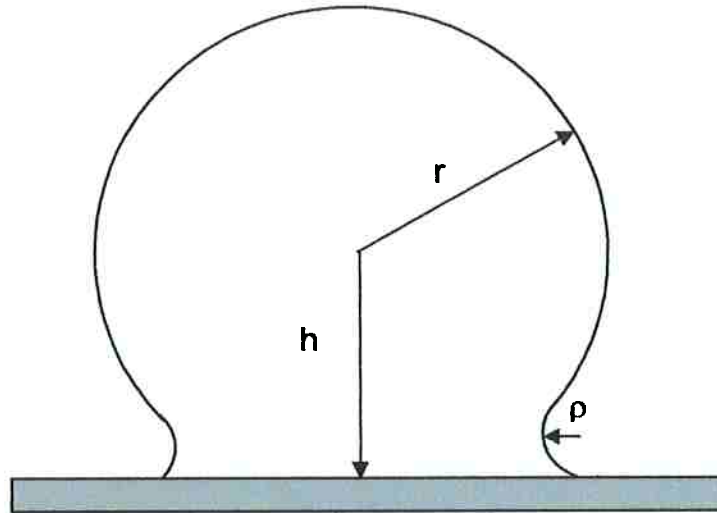


Figura 3 – Modelo proposto por Kuczynski para a sinterização de esferas metálicas ou de vidro.

O gradiente termodinâmico responsável pela formação do pescoço é considerado como a diferença de potencial químico entre a superfície do grão e do pescoço e pode ser escrita como:

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\rho}\right) \quad \text{Equação xi}$$

onde γ é a energia de superfície da interface sólido-gás, Ω o volume molar, r o raio do grão e ρ o raio do pescoço. O sinal negativo aparece, e tem como única justificativa, que superfícies côncavas tem potencial químico negativo. Esta afirmação não apresenta nenhuma justificativa termodinâmica aceitável. Superfícies côncavas criadas em monocristais de alumina por litografia tornam-se facetadas com o aquecimento prolongado e não são fechadas tornando-se superfícies planas [7]. A proposta se torna um pouco mais conflitante quando é associada à formação de defeitos puntiformes devido à curvatura.

A diferença de potencial químico é associada ao gradiente de concentração de vacâncias pela equação:

$$\Delta\mu = RT \left(\ln c - \ln c_0 \right) \quad \text{Equação xii}$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, c a concentração (ou mais precisamente a solubilidade) em uma superfície curva e c_0 a concentração (ou solubilidade) de uma superfície plana. Uma observação

merece ser feita neste ponto: nenhuma consideração sobre a interface sólido/sólido formada durante o processo é mencionada (ou seja $\Psi = 180^\circ$). Além disso, a hipótese de que uma superfície convexa deve apresentar um menor número de vacâncias que uma côncava parece insólita para materiais cristalinos. O número de defeitos deve estar associado à temperatura e, no caso dos óxidos, com a pressão parcial de oxigênio muito mais que ao raio de curvatura. Materiais nanométricos, cujo raio de curvatura é muitíssimo pequeno, apresentam estequiometria equivalente aos materiais não nanométricos. O único desvio de composição que pode ser considerado vem justamente do fato que os átomos superficiais apresentam uma coordenação inferior. O potencial termodinâmico da sinterização deve estar relacionado à diferença de energia entre as interfaces e não ao gradiente de defeitos puntiformes. É sabido que o potencial químico de uma superfície ou interface pode ser escrita como [7,8]:

$$\mu = \mu_0 + 2 \Omega \frac{\gamma_i}{h_i} \quad \text{Equação xiii}$$

onde μ_0 é o potencial químico padrão do material, γ_i a energia da interface em questão e h_i a normal da face ao cento de massa. Para um cristal, a temperatura, volume e composição química constantes, a igualdade dos potenciais químicos das diferentes faces cristalina leva a relação de Wulff (Equação viii). O contato de uma esfera de um material com uma placa do próprio material e com o aquecimento para que haja difusão leva a formação de uma interface. A condição de equilíbrio deve então ser dada por (levando em conta que a interface pertence a dois sólidos):

$$\frac{\gamma_P}{r} = \frac{\gamma_C}{2h} \quad \text{Equação xiv}$$

Como geralmente a energia da interface é menor que a energia da superfície, ao menos para vidros e metais, é de esperar que haja uma aproximação do centro do grão à placa e a formação de uma interface em detrimento de superfícies. Este tipo de formalização do problema não necessita qualquer modificação do número de defeitos para que haja migração de matéria para a formação de uma interface entre dois sólidos. Ao mesmo

tempo partindo-se de materiais cristalinos com faces planas a hipótese do gradiente de potencial químico continua válido.

Comparando-se a Equação xiv e a Equação x chega-se a uma relação entre o ângulo diedro e a razão entre o raio da partícula e a distância entre o centro de massa e a normal ao contorno de grão. Para um determinado ângulo diedro de equilíbrio haverá uma estabilização entre a razão de h/r e a aproximação entre partículas ou entre a partícula e uma placa deve parar, interrompendo a aproximação das mesmas. Esta conclusão não pode ser obtida através da hipótese de que a aproximação entre as partes tem como motor termodinâmico o gradiente de concentração de defeitos devido à curvatura.

Esta abordagem termodinâmica será utilizada durante a apresentação deste trabalho com a intenção de um melhor entendimento dos fenômenos relacionados à sinterização, com ou sem densificação, e também da influência das energias de superfície no crescimento das partículas.

II Influência das energias de superfície na estabilidade da área de superfície específica de pós cerâmicos.

Os trabalhos que levam ao entendimento da influência de aditivos na estabilidade da área de superfície específica durante a síntese do óxido de estanho e em condições isotérmicas se iniciaram no trabalho de doutoramento [9]. Verificou-se que a área de superfície específica do SnO₂ é função da concentração total de aditivos, em uma condição isotérmica, para materiais preparados pelo método Pechini [10]. Ao mesmo tempo, os espectros de difração de raios X (DRX) apresentavam-se como cassiterita, exclusivamente. A única modificação significativa observada nos espectros de DRX foi o aumento da largura e diminuição da intensidade dos picos.

Os resultados são surpreendentes desde que concentrações de até 15 % molar de íons Mn foram utilizadas [11,12,13]. Um modelo inicial foi proposto supondo que a formação de defeitos superficiais era devido à segregação do Mn e que seria responsável pela área de superfície específica final. Detalhes podem ser encontrados no Anexo A - referências 12 e 13. Contudo, a hipótese considera que a formação de defeitos, e por consequência, a área de superfície específica ficaria condicionada à valência do átomo utilizado. Na verdade, a valência 3+ suposta para o Mn foi considerada de forma incorreta e demonstrada mais tarde como sendo igual a 2+ [14].

A preparação de SnO₂ pelo método Pechini com vários íons metálicos com raios e valências diferentes demonstram que a estabilização da superfície ocorre para todos os íons utilizados (Figura 4).

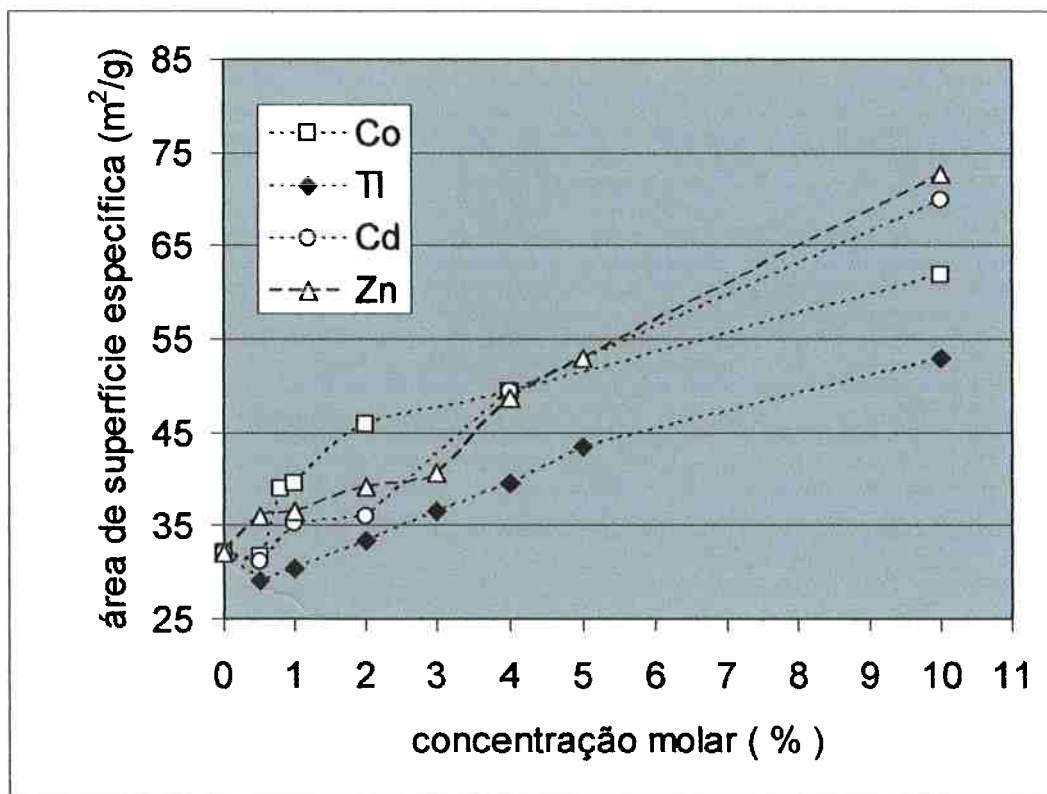
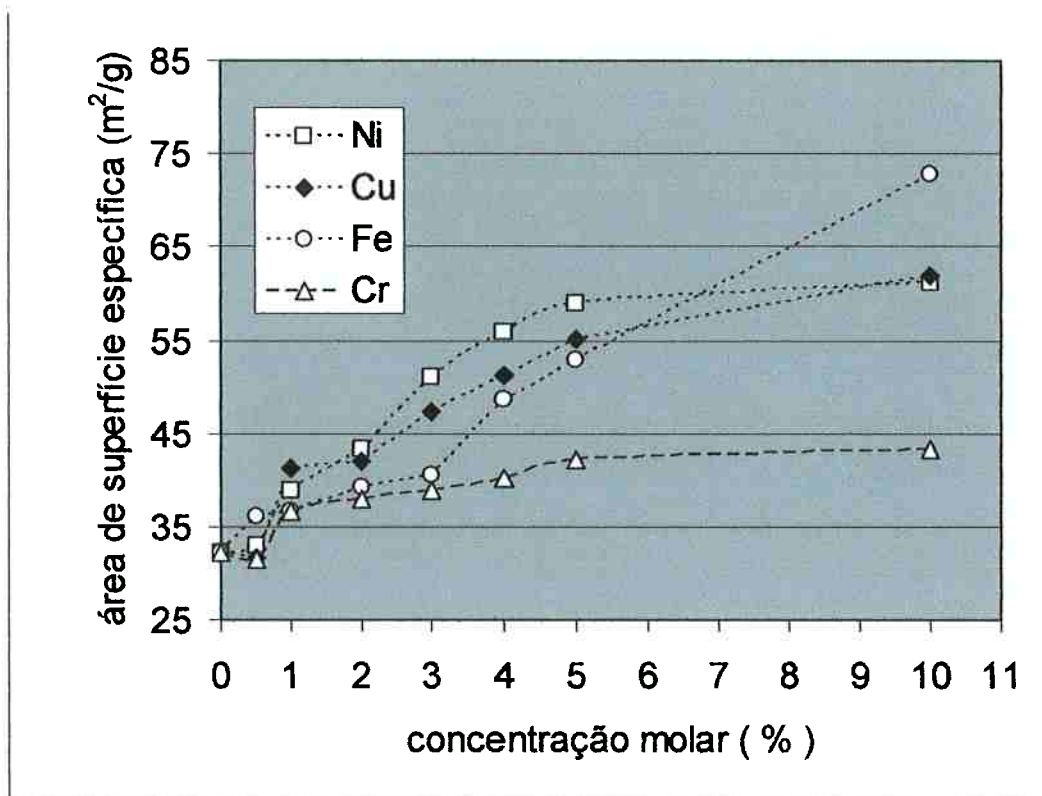


Figura 4 – Variação da área de superfície específica com a concentração molar de diferentes íons para o SnO₂ preparado pelo método Pechini a 500 °C durante 15 h.

Foi verificado também que a segregação e modificação da área de superfície específica no SnO₂ não é um fenômeno exclusivo dos cátions. Pós de óxido de estanho preparados pelo método Pechini a 500 °C /15 h contendo íons Cl⁻ ou F⁻ apresentaram fenômeno de estabilização da superfície de forma semelhante aos materiais preparados com cátions. Nenhuma mudança significativa foi verificada nos parâmetros de rede do SnO₂ com a adição dos ânions, ao mesmo tempo em que o pH da superfície tornou-se ligeiramente mais ácido que o SnO₂ (15 - Anexo E).

Trabalhos mais recentes demonstram que existe o fenômeno de segregação de vários cátions na superfície do SnO₂ e que não existe uma relação direta com a valência do íon utilizado e sim com a quantidade total de íons [16 - Anexo B]. Íons Fe³⁺ ou Mg²⁺ segregam na superfície do SnO₂ modificando o ponto isoelétrico dos materiais e as áreas de superfície específica variam com a concentração do íon utilizado e não dependem da valência deste. Este fenômeno levou a proposição de um fenômeno de estabilização das superfícies baseado na energia de superfície da interface sólido-gás durante a cristalização das partículas. Na verdade, o crescimento das partículas depende da energia de superfície e do coeficiente de difusão como apresentado na Equação iv. Considerando que todo aditivo segrega na superfície e a segregação é um fenômeno que sempre leva a uma diminuição da energia de superfície, o aumento do coeficiente de difusão deve ser menos afetado que a própria energia. O que se observa neste caso é uma forte estabilização da superfície com a introdução do aditivo e assim um aumento da área de superfície específica final. Esta consideração será válida toda vez que a segregação for prioritária à dissolução.

De forma geral, o fenômeno não deve ser restrito ao óxido de estanho. Na verdade foi demonstrado que um comportamento semelhante pode ser observado durante a síntese do ZnO contendo SnO₂ [17], CeO₂ contendo Mn [18], do Ni contendo SnO₂ e do Fe₂O₃ contendo SnO₂ [19]. Neste último trabalho, é proposto que o diagrama de fases de um sistema onde haja segregação dos íons deve ser construído levando em conta que a energia livre do sistema é a soma da energia livre do "bulk" mais a energia livre da superfície. No caso onde ocorre quase exclusivamente segregação, a energia

de superfície controla a formação das fases e suas respectivas áreas de superfície específica (Anexo C).

A confirmação da existência de fase unicamente referente à estrutura cristalina do SnO₂ foi comprovada através de microscopia eletrônica de transmissão. Materiais contendo 30% em mol de Ni²⁺ ou Fe³⁺ apresentaram partículas de tamanho médio de 3 nm e fase cassiterita (Figura 5 e Figura 6). A análise química realizada em partículas isoladas demonstra que existe um excesso do aditivo na superfície como demonstrado anteriormente.

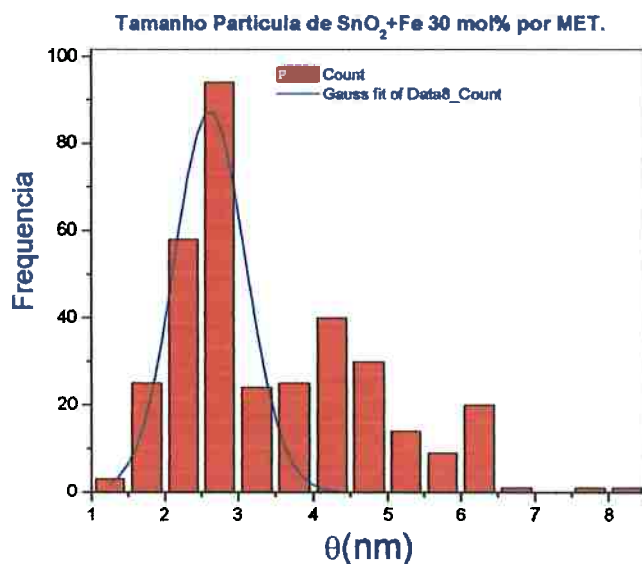


Figura 5 – Distribuição granulométrica medida através de MET de uma amostra contendo 30 % mol de Fe (300 partículas contadas).

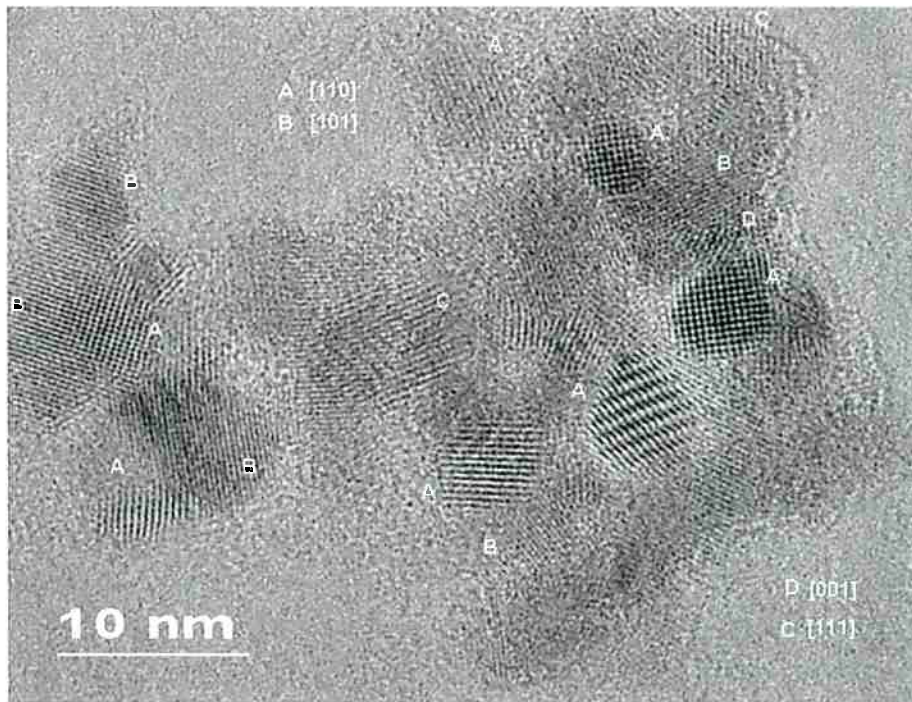


Figura 6 – Microscopia eletrônica de transmissão realizada em uma amostra de SnO₂ contendo 2% em mol de Fe calcinada a 500 °C / 15 h.

Os pós de SnO₂ contendo Fe em concentrações de 30 % em mol foram submetidos a análises semiquantitativas no MET e usando detector EDX e os resultados são mostrados a seguir. O procedimento de análise foi realizado de duas maneiras: em um aglomerado na tentativa de se determinar uma composição média do material, e, como apresentado no esquema da Figura 7, um único grão em duas posições: borda (A) e no centro do grão (B). Os resultados de concentração são apresentados na Tabela 1.

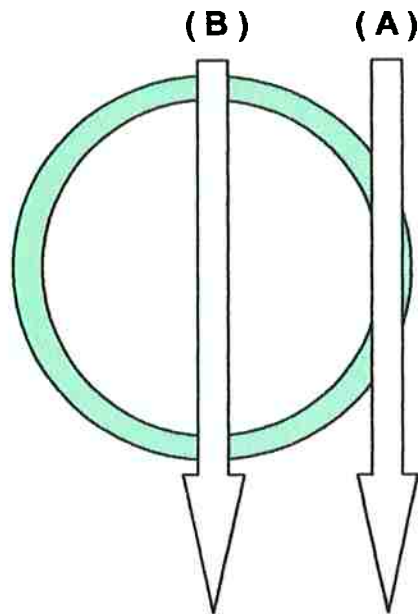


Figura 7 – Esquema do procedimento para análise química por EDX em amostras observadas por TEM.

Tabela 1 – Relação de concentração de Fe e Sn em amostra de SnO₂ e contendo 30% em mol de Fe analisado por EDX

Local do grão	Elemento	Contagem	% em massa	% atômica
geral	Sn	12725	79,9	65,1
	Fe	5271	20,1	34,9
B	Sn	3831	85,6	73,6
	Fe	1061	14,4	26,4
A	Sn	493	81,4	67,3
	Fe	185	18,6	32,7

A análise realizada na borda da amostra (A) demonstra que a concentração de Fe é bastante superior àquela realizada no centro do grão (B), já que, considerando que a camada de Fe segregado na superfície dos grãos de SnO₂ seja da ordem de algumas camadas atômicas, o feixe de elétrons deve interagir com número de íons Fe superior próximo à superfície. Estes resultados demonstram a segregação dos íons na superfície dos grãos de SnO₂.

Grande ênfase tem sido dada à demonstração da relação de segregação e/ou solubilização no controle da microestrutura, e por consequência, das propriedades físico-químicas dos pós cerâmicos fabricados pelo método Pechini.

Dois trabalhos estão sendo desenvolvidos neste sentido. O primeiro já com resultados parcialmente publicados [20 - Anexo D] demonstra que a relação de segregação/solubilização de aditivos durante a síntese da alumina é fundamental para o controle da área de superfície específica e que a transição de fase gama-alfa da alumina é dada por um tamanho crítico de partículas, semelhante a transição de fase tetragonal-monoclínica da zircônia. Ou seja, como a transição de fase é controlada por um tamanho crítico de partículas, quando o aditivo se solubiliza na rede, aumentando a concentração de defeitos cristalinos e o coeficiente de difusão, haverá como apresentado pela Equação iv, uma aceleração do crescimento das partículas quando comparado com o material puro. Desta forma, a transição de fases ocorre em temperaturas menores. No caso do aditivo segregar na superfície do pó, haverá uma diminuição da energia de superfície e o tamanho de partículas será menor do que aquele conseguido com o material puro. Neste caso, a transição de fase deve ocorrer em temperaturas mais elevadas. O comportamento da área específica em função da temperatura e da concentração de aditivo, bem como a influência da concentração de aditivo na temperatura de transição de fase pode ser visto na Figura 8.

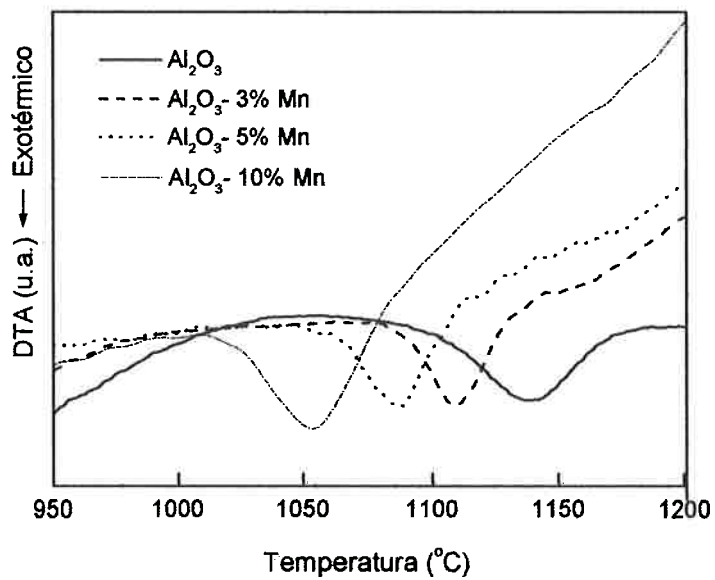
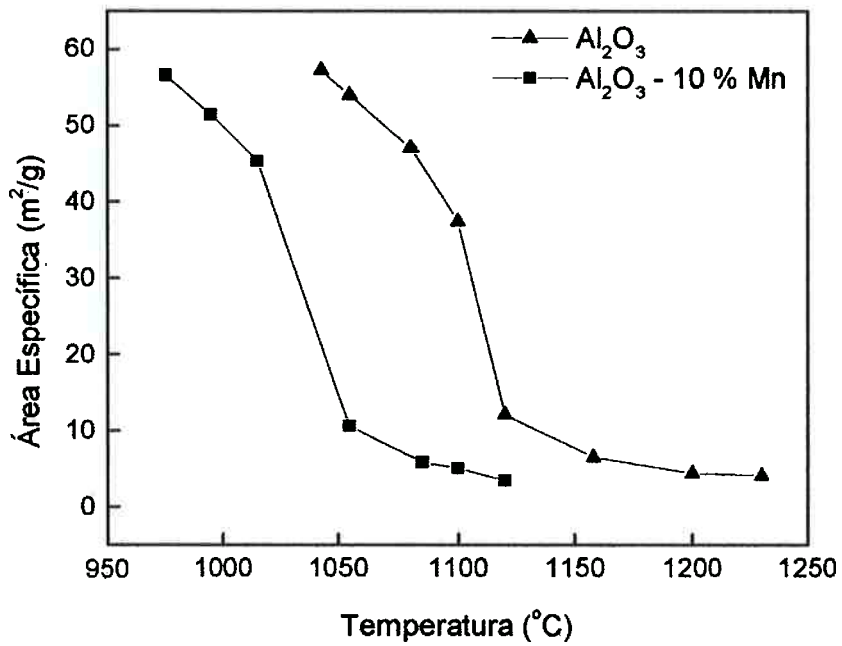


Figura 8 – Influência da concentração de Mn na área de superfície específica e na transição de fase da alumina preparada pelo método Pechini.

As duas únicas fases encontradas em todos os materiais preparados pelo método Pechini foram gama ou alfa alumina. Existe claramente um limite de área de superfície específica mínimo a partir do qual existe unicamente alfa-alumina e que corresponde a aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ um tamanho médio crítico de partículas de aproximadamente $0,15 \text{ }\mu\text{m}$. Ou seja, todas as partículas com tamanho superior a $0,15 \text{ }\mu\text{m}$ apresentam-se com fase alfa alumina. Como o Mn^{2+} apresenta-se prioritariamente solúvel na rede da alumina, promovendo a difusão e acelerando o crescimento do grão, a transição ocorre a temperaturas inferiores à alumina pura. No caso do Zr^{4+} parece haver uma segregação, já que a solubilidade deste íon na rede da alumina, é reconhecidamente baixa [21]. Desta forma, deve ocorrer uma estabilização da superfície pela diminuição de sua energia e, por conseqüência, um aumento da temperatura de transição de fase quando comparada com o material puro.

O segundo trabalho refere-se à preparação de zircônia contendo magnésia pelo método Pechini e sintetizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h. Neste caso é conhecido que o limite de solubilidade do MgO é cerca de 10% em mol na ZrO_2 [22]. Como pode ser visto na Figura 10 a área de superfície específica é drasticamente reduzida para concentrações até em torno de 8,6 % molar. Contudo, a partir dessa concentração de MgO observa-se que a área específica do material aumenta continuamente e que alcança cerca de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ para a concentração de 60 % molar de MgO . É importante ressaltar que, apesar da elevada concentração de MgO , superior a própria zircônia, a fase formada é ainda da zircônia como pode ser visto nos diagramas de difração de raios X da Figura 9. Este fenômeno é bastante semelhante àquele observado para o SnO_2 com Mn, Fe ou Ni.

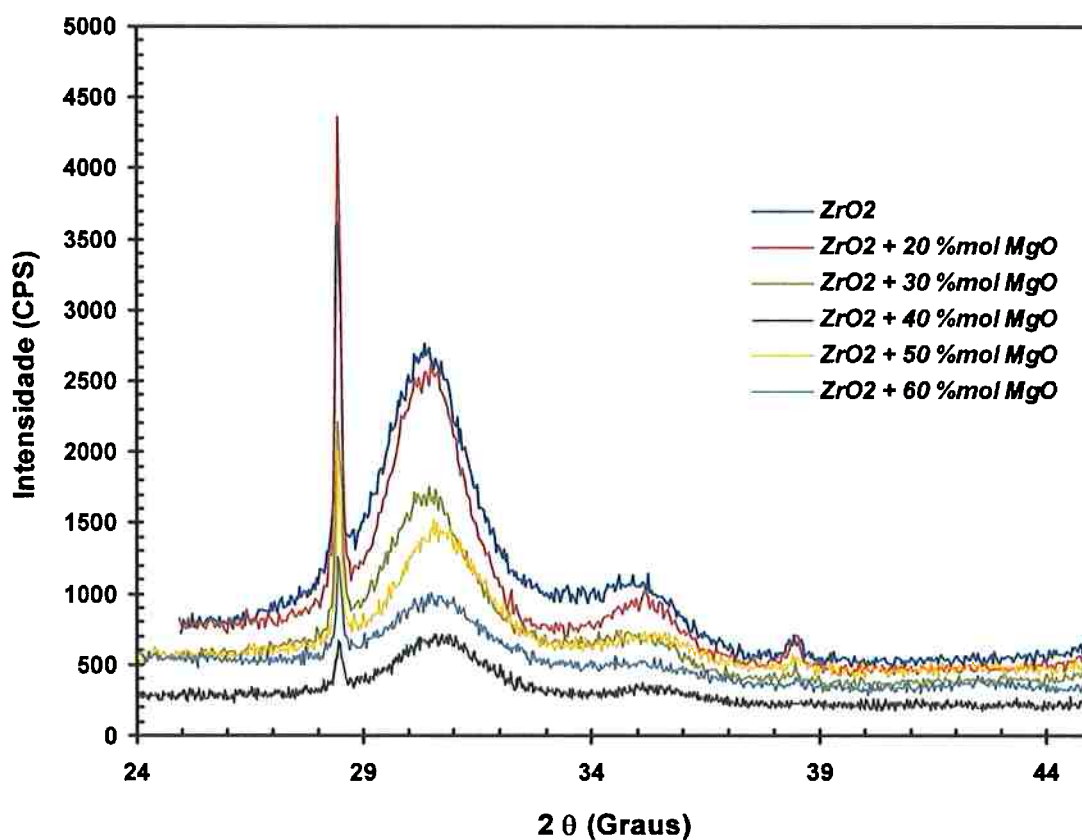
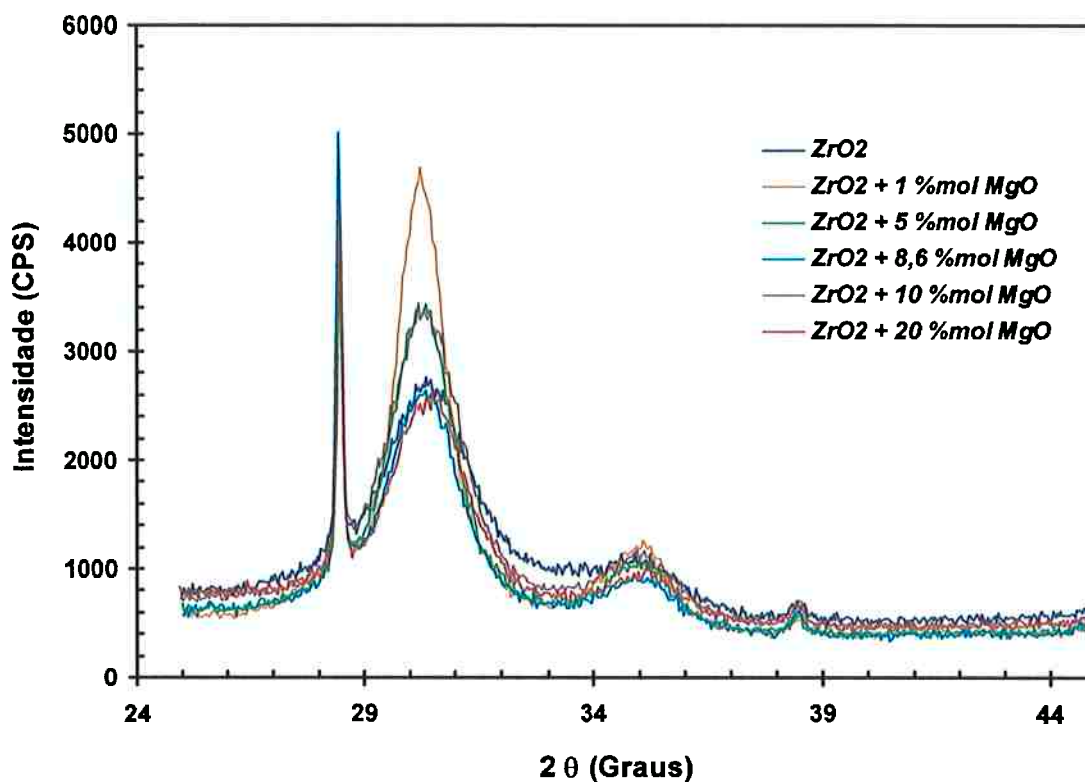


Figura 9 – DRX de amostras de ZrO_2 contendo diferentes concentrações de MgO preparadas pelo método Pechini e calcinadas a $500\ ^\circ C / 15\ h$.

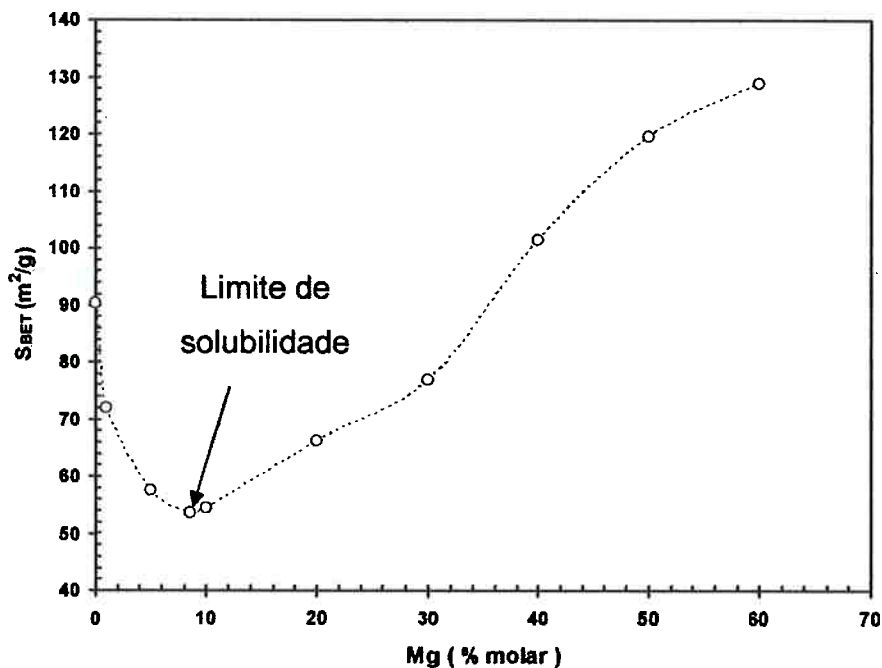


Figura 10 - Variação da área de superfície específica com a concentração de MgO durante a síntese da zircônia pelo método Pechini.

O fenômeno de segregação/solubilização têm sido utilizado para interpretar o comportamento da microestrutura dos pós, contudo a explicação de quais são as condições exatas para que o fenômeno ocorra têm sido pouco discutida. A energia livre do sistema é quem controla o fenômeno. Como proposto em trabalho anterior, existe um comprometimento entre a diminuição da energia livre devido à solubilização e a diminuição da energia livre do sistema devido à segregação [19]. Os fatores que fazem com que os íons "prefiram" a rede cristalina ou a superfície do material base estão ligado às características dos íons aditivos. Aspectos como raio iônico, valência, eletronegatividade e configuração eletrônica devem ser os principais na configuração da estabilidade do sistema. Por outro lado, as características do material base devem ser igualmente importantes para se estabelecer a menor energia do sistema. No caso do SnO₂ é sabido que, a ligação química entre Sn e O é intensa e que a diferença de eletronegatividade entre os íons estabelece um caráter de ligação 50% iônico e 50 % covalente. Isto quer dizer que a rede do SnO₂ tem uma forte característica de direcionalidade da ligação química devido à concentração dos elétrons entre os íons Sn e O. Por outro lado, a

superfície do SnO₂ é deficiente em oxigênio apresentando uma estequiometria que é aproximadamente Sn₃O₄ [23]. Isto faz com que a superfície do SnO₂ tenha um caráter mais iônico do que sua rede cristalina.

Levando em conta as valências, os raios iônicos, as eletronegatividades e as distribuições eletrônicas do diferentes íons utilizados como aditivos nos trabalhos de síntese de SnO₂ comparados aos próprios valores do Sn⁴⁺ (Tabela 2) que as diferenças mais significativas estão relacionadas à eletronegatividade. Contudo, por exemplo, no caso do Mn²⁺, a diferença de raio iônico parece ser significativa para a segregação.

Tabela 2 – Área de superfície específica determinada por adsorção de gases, S_{BET} , para o SnO_2 preparado pelo método Pechini a 500 °C/15 h contendo 5 % de diferentes aditivos comparada com propriedades dos cátions utilizados.

r/r_{Sn}	cátion	raio (Å)[1] Nc =6	Configuração eletrônica	S_{BET} (5% molar)	eletronegatividade
0,96	Mg^{2+}	0,72	p6	61,5	1,2
1,00	Ni^{2+}	0,69	d8	59,0	1,8
1,20	Mn^{2+}	0,83	d5	56,6	1,5
1,06	Cu^{2+}	0,73	d9	55,2	1,9
1,07	Zn^{2+}	0,74	d10	52,9	1,6
0,94	Fe^{3+}	0,65	d5	47,0	1,8
1,00	Sn^{4+}	0,69	d10	32,2	1,8

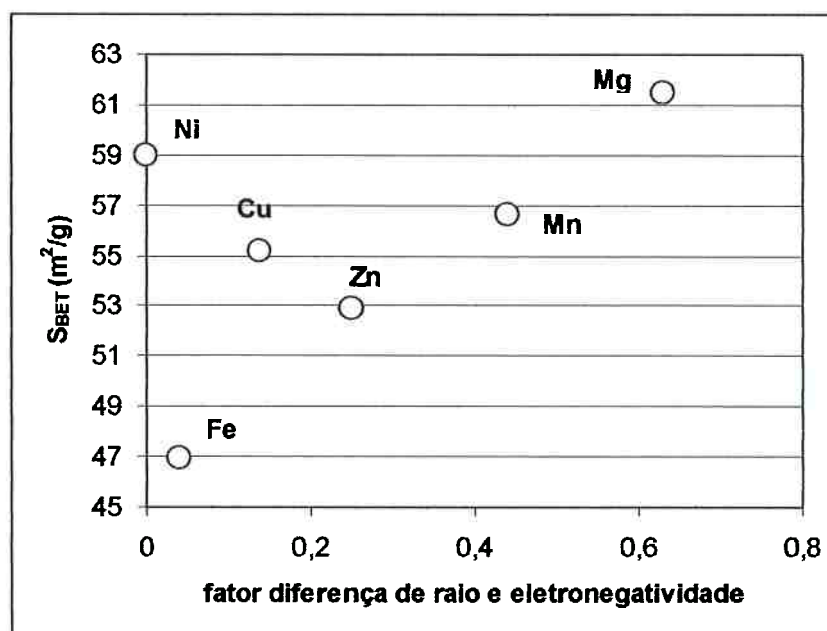


Figura 11 – Comparação entre as áreas de superfície específica de pós de SnO_2 preparados pelo método Pechini contendo 5% em mol contendo diferentes íons metálicos com o fator da soma do módulo das diferenças entre os raios iônicos e eletronegatividade destes íons comparados ao do Sn.

Devido à diferença entre o grau de covalência da superfície do SnO₂ com relação à sua rede cristalina, os íons que apresentam ligação mais iônica com o oxigênio, por semelhança, se encontram em uma condição energética mais estável na superfície do óxido de estanho. Aparentemente, havendo também diferenças de raio iônico ou configuração eletrônica, o fenômeno pode se acentuar. Uma tentativa de verificar as contribuições da eletronegatividade e do raio iônico foi realizada e é apresentada na Figura 11 na forma da soma do módulo das diferenças das duas grandezas quando comparadas às do Sn, em função da área de superfície específica dos pós contendo 5% em mol do respectivo aditivo. É possível verificar que para os íons Fe, Zn, Mn e Mg parece haver uma tendência de comportamento onde quanto maior o índice, maior será a área de superfície específica. Deve-se remarcar que o Ni e o Cu que não tem comportamento semelhante apresentam distribuições eletrônicas d8 e d9, respectivamente. Nas duas configurações existe uma falta de simetria da distribuição dos elétrons na camada de valência, diferente de todos os outros íons comparados, e que pode ser a razão da maior falta de solubilidade e segregação.

Este assunto, na verdade, deverá nos próximos anos, ser abordado em trabalhos que têm a intenção de compreender os fenômenos que governam a segregação na superfície dos óxidos.

A solubilidade e/ou segregação dos íons na superfície do óxido de estanho são determinantes não só para a microestrutura dos pós preparados pelo método Pechini, mas também para o processo de sinterização como será apresentado na próxima seção.

III Influência das energias de superfície na sinterização de pós cerâmicos.

O estudo da sinterização do SnO₂ contendo Mn mostrou que a segregação dos íons aditivos nas superfícies e nos contornos de grãos é fundamental para a densificação [24].

É necessário enfatizar que o SnO₂ apresenta uma particularidade muito especial durante a sua sinterização na qual o material apresenta forte crescimento de grãos e poros sem que haja eliminação do volume poroso, ou seja, densificação. No caso da sinterização do SnO₂ contendo Mn foi demonstrado que, independente da concentração total de aditivo ou da temperatura de tratamento térmico, a densificação se iniciava para uma concentração crítica de Mn na superfície do SnO₂. Assim, pós contendo 6% em mol de Mn começavam a sinterizar a temperaturas cerca de 600 °C menores que para amostras contendo 0,3 % molar, embora nos dois casos a concentração de Mn na superfície do SnO₂ era a mesma e em torno de $5 \cdot 10^{-6}$ mol/m².

Ao mesmo tempo, foi demonstrado que a solubilidade do Mn no SnO₂ é dependente exclusivamente da área de contorno de grão. Desta forma foram preparadas cerâmicas de SnO₂ densas, translúcidas e sem cor [25]. Isto foi possível pois, desde que a solubilidade do Mn está diretamente relacionado à área de contorno de grãos, através de tratamentos térmicos a altas temperaturas (1500 °C) foi possível promover o crescimento dos grãos do SnO₂ diminuindo a solubilidade do Mn. O contato das amostras com um pó de alumina, que serviu como reservatório de Mn através de sua solubilização na rede cristalina, eliminou praticamente todo o Mn das cerâmicas de SnO₂.

Os estudos da cinética de sinterização deste sistema demonstraram que, em primeiro lugar, os mecanismos convencionais de sinterização não possibilitavam explicar de forma satisfatória a densificação das cerâmicas em função do tempo, e por outro lado, demonstravam também uma forte dependência da cinética de crescimento dos grãos na cinética de

densificação [9]. Materiais sinterizados isotermicamente que apresentassem forte crescimento de grãos apresentavam concomitantemente forte densificação.

O comportamento durante a sinterização do sistema SnO₂ contendo íons Mn, ou seja, forte segregação do Mn no contorno de grãos e nas superfícies do SnO₂, concentração crítica do Mn na superfície do SnO₂ para início da densificação e forte dependência da cinética de densificação com a cinética de crescimento de grãos levou a se cogitar que o papel das superfícies na sinterização do SnO₂ seria determinante para o processo.

Um modelo relacionando o crescimento de grãos e a densificação foi proposto. Foi demonstrado que existe uma variação linear entre o volume dos poros e o inverso do tamanho de grãos [26 - Anexo F] e que a razão entre a variação do volume dos poros e a variação da área dos grãos é constante e função do ângulo diedro determinado entre a superfície dos poros e a interface do contorno de grãos. Ou seja, o modelo demonstra que para determinados ângulos diedros de equilíbrio, ou seja, para determinadas razões entre as energias de superfície pode ocorrer ou não densificação durante a sinterização.

O modelo propõe que quando a energia do contorno de grão é muito menor que a energia da superfície (ângulo diedro elevado) a densificação deve ocorrer com pequeno crescimento de grãos. Neste caso não existe uma limitação energética para a densificação e os modelos tradicionais, baseados na cinética de sinterização, devem representar satisfatoriamente a cinética de densificação. Contudo, em sistemas em que a energia do contorno de grão é equivalente ou maior a energia da superfície do poro, o modelo propõe que deve existir uma barreira energética para a densificação. Neste caso, durante o crescimento de grãos, as superfícies do poro e do contorno são eliminadas de forma simultânea, onde ocorrerá crescimento de grãos e de poros concomitantemente, e por isso pequena ou nenhuma densificação de forma semelhante ao SnO₂ sem aditivos.

O modelo não faz quaisquer hipóteses sobre o caminho pelo qual a matéria difunde. Sua origem são as superfícies e interfaces e o sumidouro, durante a sinterização, é o próprio interior do grão. Os argumentos utilizados são basicamente energéticos.

Outro fato a ser remarcado é que o modelo representa de forma bastante adequada a sinterização de vários sistemas cerâmicos como Al_2O_3 com diferentes aditivos e sinterizado em diferentes atmosferas, ferro metálico entre outros.

Uma tentativa de simular a mudança do ângulo diedro durante o crescimento dos grãos através de hipótese geométricas simples foi apresentado em trabalho recente [27 - Anexo G]. A mudança do ângulo diedro foi ligada à cinética de crescimento de grãos através de uma relação linear entre as distâncias de Wulff dos grãos. Desta maneira ficou bastante evidente que a sinterização é um fenômeno relacionado ao crescimento cristalino e que a densificação ou não de um material esta diretamente relacionado a razão entre as energias de superfície e do contorno de grão, ou seja, a sua maior ou menor estabilidade.

A relação das energias de superfície é dada não somente pela composição química das interfaces, mas também pela temperatura e orientação cristalográfica. De forma geral, a diferença entre as energias parece se tornar cada vez maior com o aumento da temperatura. Este fenômeno foi verificado para a sinterização do SnO_2 contendo 1% em mol de Mn em diferentes temperaturas [9].

Com base nas condições propostas anteriormente, ou seja, que um material com grande área específica tem grande energia livre acumulada, que a superfície saturada com o aditivo é fundamental para a densificação e que deve haver uma temperatura na qual haja difusão suficiente para o crescimento das partículas e, desde que as condições energéticas sejam favoráveis, ocorrerá forte densificação e em um curto período. Esta proposta é verificada na próxima seção.

III.1 Sinterização rápida de materiais cerâmicos

A saturação da superfície utilizando-se um aditivo permite a obtenção de um material com elevada área específica e também em condições favoráveis para a densificação. Assim, ao se preparar um material que apresenta elevada área de superfície específica e com uma boa compactação inicial o material

poderá densificar rapidamente se colocado em uma temperatura suficiente para que haja uma forte difusão e ao mesmo tempo em que as condições de superfície estejam adequadas para que haja eliminação da superfície de poros e formação da interface do contorno. A proposta é então de que três condições sejam satisfeitas: elevada superfície específica, alto coeficiente de difusão e condições energéticas da superfície adequadas. Esta última condição não é levada em conta na maioria das situações em que se deseja densificar um material.

Definida as condições ideais foi possível a sinterização e densificação de SnO₂ contendo Fe como aditivo em tempos tão curtos quanto 10 s [28 - Anexo H].

O aquecimento rápido permite que toda a energia acumulada na superfície do material seja utilizada para a densificação, ou seja, se o aquecimento fosse realizado em taxas convencionais de 1 a 10 °C / min , grande parte da energia seria perdida durante o crescimento das partículas, pois em temperaturas baixas as energias de superfície não são adequadas e o ângulo diedro inferior ao valor crítico para densificação total.

A rápida densificação foi obtida utilizando-se a energia acumulada na elevada área de superfície específica, uma composição química das interfaces onde a concentração crítica para densificação é alcançada e uma temperatura onde as condições energéticas e difusionais são adequadas. É importante ressaltar que, no caso do Mg a densificação obtida é inferior àquela utilizando-se Fe. Levando em conta fatores puramente difusionais este resultado não poderia ser explicado, já que o Mg²⁺ em solução sólida no SnO₂ leva a formação de uma vacância de oxigênio enquanto seria necessário dois Fe³⁺ para formar a mesma vacância.

A densificação de SnO₂ sem aditivos por aquecimento rápido não foi possível já que apesar do material de partida apresentar elevada área específica e forte difusão, comprovada pela forte perda de área, as condições de energia de superfície não são adequadas, ocorrendo crescimento de grãos e poros sem que haja densificação.

A associação de estabilização de superfície do pó e sinterização rápida foi realizada para outros sistemas com o mesmo sucesso. Os sistemas estudados foram a CeO_2 contendo Mn [18] como aditivo e a zircônia contendo Mg.

O caso de maior relevante é sem dúvida a da sinterização da zircônia contendo MgO - Figura 12.

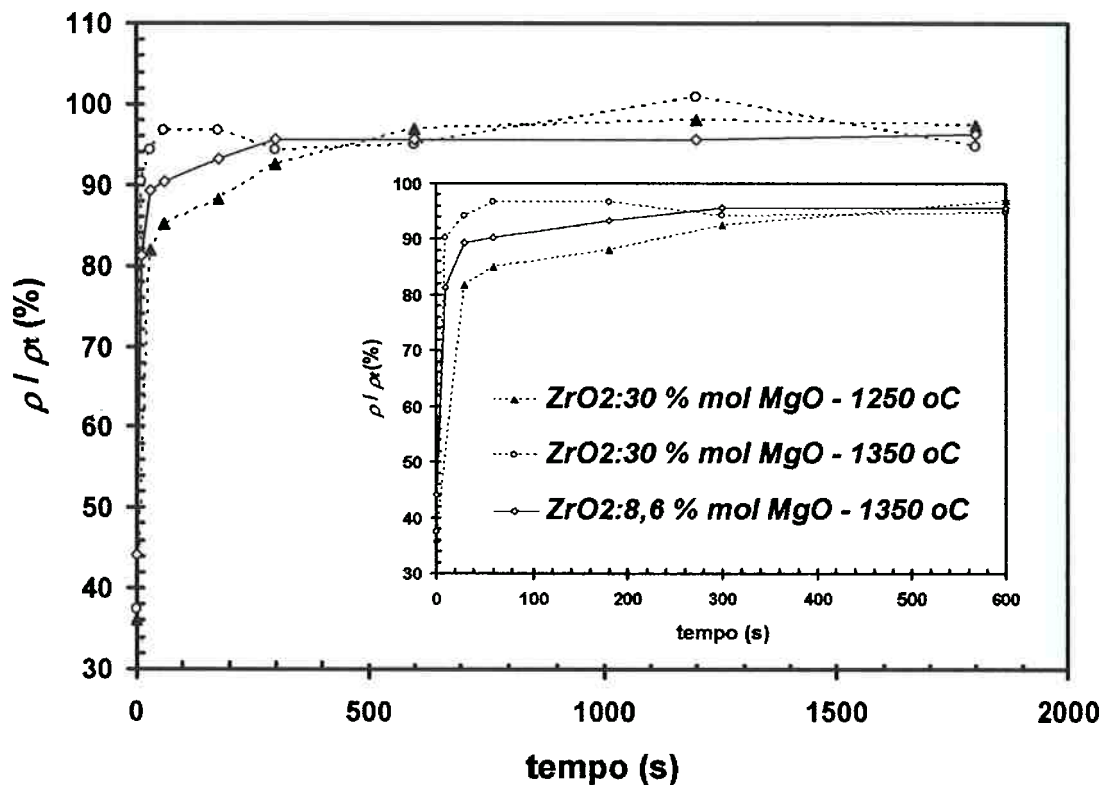


Figura 12 – Cinética de densificação para amostras de ZrO_2 – MgO sinterizadas por aquecimento rápido em diferentes temperaturas.

Como apresentado na Figura 10, pós à base de ZrO_2 contendo concentrações superiores a 8,6 % em mol de MgO apresentam segregação dos íons Mg. Assim foi possível preparar com saturação de solução sólida na temperatura de 500 °C, e assim o máximo de difusão possível, já que a solução sólida de MgO na zircônia leva a formação de uma vacância de oxigênio. Por outro lado, a saturação da superfície faz com que as condições energéticas da superfície fossem modificadas e que favorecessem a densificação. Desta forma, a densificação foi obtida a temperaturas tão baixas quanto 1250°C,

foi obtida a temperaturas tão baixas quanto 1250°C, quando comparadas com as temperaturas convencionais de sinterização da zircônia. O mais surpreendente é que foi possível a densificação máxima em apenas 5 min de sinterização e que a variação nos próximos 60 min de sinterização foi de menos de 0,5 % de densificação.

A comparação da cinética de sinterização com zircônia sem MgO é apresentada na Figura 13.

Apesar da cinética de densificação ser bastante rápida no início e praticamente equivalente a zircônia contendo 30 % em mol de MgO, esta diminui drasticamente após 30 s de sinterização e a evolução da densidade é muito pequena nos próximos 250 minutos de queima. Isto pode significar que o ângulo diedro de equilíbrio foi alcançado e este é insuficiente para que haja a densificação completa da zircônia sem aditivo.

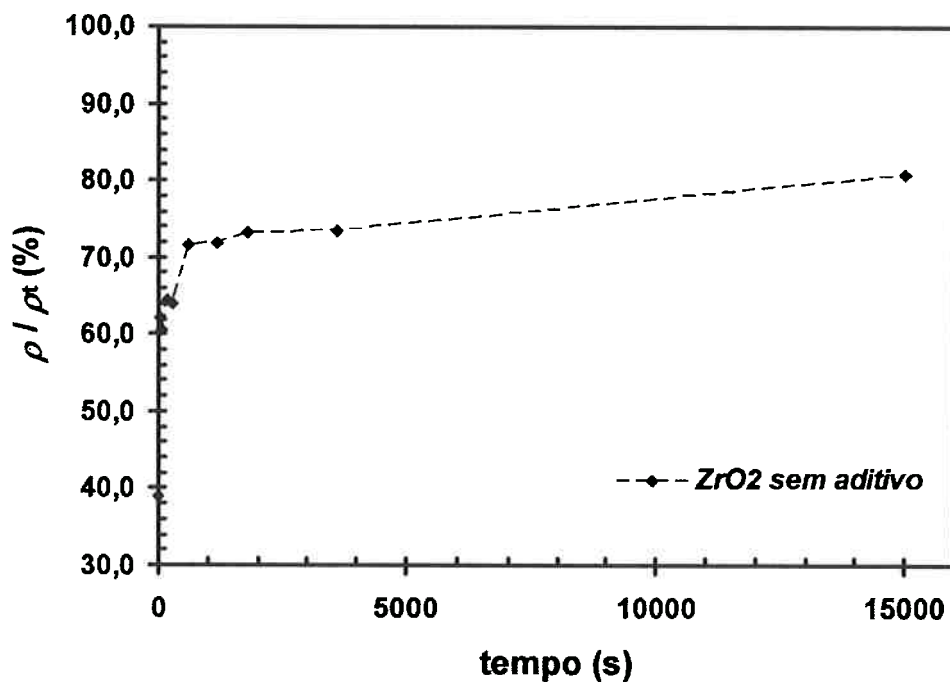
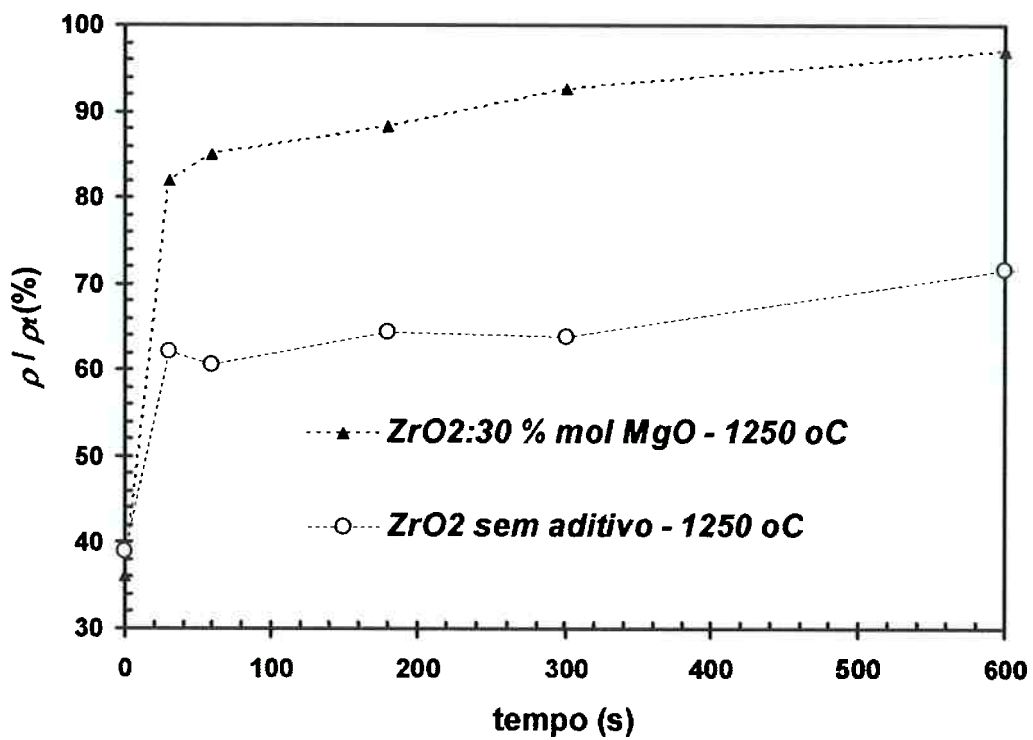


Figura 13 – Cinética de densificação para amostras de ZrO₂ sem aditivos e com 30 % em mol de MgO sinterizadas por aquecimento rápido a 1250 °C.

IV Conclusões

As principais conclusões são as seguintes:

- A microestrutura de um pó cerâmico é fortemente condicionada por duas propriedades principais: o coeficiente de difusão e energia de superfície. Estas duas propriedades são determinadas pela temperatura, atmosfera, energia de ligação, planos cristalográficos estáveis e composição química da rede cristalina e da superfície. O equilíbrio solubilização/segregação de aditivos durante a fabricação desse pó é fundamental para determinação das duas propriedades, e por consequência, da sua microestrutura final.
- A segregação de íons na superfície de óxidos cerâmicos durante a sua cristalização leva a uma diminuição da energia de superfície. Quando a variação dos coeficientes de difusão são inferiores às variações da energia de superfície, esta última acaba por determinar a microestrutura final do pó, ou seja, a diminuição da energia de superfície faz com que haja um aumento da área de superfície específica final do pó.
- A relação entre a energia de superfície dos poros e do contorno de grão parece ser o fator determinante para que um sistema de partículas cerâmicas sinterize (com ou sem densificação). Quando a energia da superfície dos poros é muito maior que a energia da interface do contorno de grão, durante o crescimento cristalino, haverá a eliminação da superfície menos estável e a manutenção da mais estável. Desta maneira ocorrerá densificação. Por outro lado, quando as energias forem equivalentes, as duas interfaces serão eliminadas concomitantemente durante o crescimento cristalino. E neste caso, serão observados crescimento de grãos e crescimento de poros com pequena ou nenhuma densificação.
- A relação entre as energias do poro e do contorno de grão é dada pelo ângulo diedro de equilíbrio. Toda vez que o ângulo diedro de equilíbrio for menor que um valor crítico, o sistema não poderá densificar completamente. A segregação de íons interfere diretamente na relação das energias, e por consequência, do ângulo diedro. A modificação do

ângulo diedro pelos aditivos de sinterização deve então ser considerada tão importante para a densificação de um material cerâmico como a modificação dos coeficientes de difusão.

- Estabelecendo condições favoráveis para a densificação de um sistema: área de superfície específica, coeficiente de difusão e ângulo diedro elevados, pode-se sinterizar materiais como SnO_2 contendo Fe_2O_3 , CeO_2 contendo MnO e ZrO_2 contendo MgO e em condições de aquecimento rápido em poucos segundos.

V Anexo A

Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese

D. GOUVEA, J.-A. VARELA and E. LONGO

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química,
Via Washington Luiz, km 235 São Carlos, São Paulo, Brazil, CEP 13560

A. SMITH and J.-P. BONNET

Laboratoire des Matériaux Céramiques et de Traitement de Surfaces,
U.R.A.-C.N.R.S. 320, École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle,
47, avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

(M.T., received April 21, 1993, accepted August 23, 1993.)

ABSTRACT. - Tin dioxide powders doped with manganese ($O \leq (Mn / Sn)_{atomic} \leq 0.005$) have been prepared through a chemical route derived from Pechini's method. The final product is chemically and morphologically homogeneous, weakly agglomerated with a specific surface area easily controlled via an appropriate calcination cycle. The major interest of such powders is the possibility of preparing under conventional sintering conditions (in air, for 4 h, at 1300 °C) a dense SnO₂ ceramic (98 % relative density) from a starting material containing less then 0.5 cationic % of dopant.

INTRODUCTION

Sintering of tin dioxide, SnO₂, is mainly characterized by an absence of densification. The proposed sintering mechanisms are surface diffusion at low temperature [1] and evaporation-condensation at high temperature [2]. Nevertheless, dense SnO₂ ceramics have already been obtained by hot isostatic pressing [3] or in the presence of one additive like MnO₂ [4], CuO [1,4,5,6], Li₂CO₃ [4], ZnO [4,6] or Nb₂O₅ [7,8] in rather large concentrations (1 to 10 mol%). Even if data concerning the solubility of such additives in the tin dioxide lattice are not entirely reliable, they lead

to consider that a second phase must be present in most of the final sintered ceramics. Such a case has been previously described for SnO₂ ceramics containing 1 mol% CuO and fired for 1h at 1100°C [5]. Compared to the pure material, tin dioxide ceramics containing additives present appreciable differences in electrical and optical properties, e.g. the color goes from white to brown or black. Therefore, its preparation in a dense and single phase form with physical properties comparable to those of pure tin dioxide is still an open challenge. By conventional sintering, it can be obtained only with the help of very low amount of appropriate additives homogeneously distributed in a reactive powder. In this respect, manganese oxide is one of the most promising additives since 0.86 cationic percent is sufficient to prepare highly dense ceramic [4]. The present paper describes the preparation and characterization of homogeneous tin dioxide based powders containing less than 0.5 cationic % of manganese.

POWDER PREPARATION

The powder processing derives from Pechini's method [9]. This process is often used to obtain mixed oxides [10,11,12]. The main steps are the following:

- introduction of the cationic precursors (e.g. an inorganic salt), in a solution of ethylene glycol and citric acid.
- polyesterification of the solution (180 - 250 °C).
- pyrolysis of the product at high temperature (500 - 900 °C).

Precursors

The raw materials were: ethylene glycol HOCH₂CH₂OH (Aldrich 99% spectrometric grade), citric acid HOC(CH₂CO₂H)₂CO₂H (Merck 98 % P.A.), tin chloride SnCl₂·2H₂O (Merck proanalysis), manganese carbonate MnCO₃ (Prolabo - P.A.), ammonia solution NH₃·H₂O (Prolabo normapur P.A.; 13.8 mol/L) and nitric acid HNO₃ (Prolabo normapur P.A.; 15.2 mol/L).

Citrates, as cationic precursors, were preferred to chlorides, fluorides, sulfates or nitrates since the corresponding anions can influence the surface reactivity and the powder morphology [13]. Tin citrate was prepared as follows: 50 cm³ of ammonia (2 mol/L) were poured into 100 cm³ of an

aqueous solution containing citric acid (0.25 mol/L) and tin chloride (0.5 mol/L); the pH reached 3. The precipitate of tin citrate was then filtered and washed in abundance (3 L of water per 100g of solid). The thermogravimetric analysis (TGA) (TGA 7 Perkin Elmer) of the solid obtained after drying in air, for 24 h, at 60 °C, showed a behaviour compatible with the chemical formula proposed by Besso [14], i.e., Sn₂(C₆O₇H₄).H₂O. Moreover, no characteristic peak of N-H bond was detected by infra-red (IR) spectroscopy (FT-IR Spectrometer 1760-X Perkin Elmer).

Manganese citrate was prepared from an aqueous solution of manganese carbonate (0.5 mol/L) and citric acid (0.5 mol/L). The precipitate of manganese citrate formed by heating the solution at 100 °C for 5 min was filtered and dried in air for 24 h at 60 °C. The IR spectrum the obtained pink solid was similar to data reported by Fujita [15] for Mn(C₆H₆O₇).H₂O.

The liquid precursor of the tin dioxide powder containing manganese oxide ($0 \leq (\text{Mn}/\text{Sn})_{\text{atomic}} \leq 0.005$) was obtained from a mixture of tin and manganese citrates using the process described in Fig. 1.

Comparison between the IR spectra of a mixture of pure citric acid and ethylene glycol (Fig. 2a), and of the liquid precursor (Fig. 2b) shows that processing led to a strong decrease of the 1043 cm⁻¹ band intensity and the appearance of a band at 1630 cm⁻¹. These two wavenumbers correspond respectively to C-OH vibrations in a primary alcohol and to C=O vibrations in an ester [16]. It suggests that a esterification reaction has already began at this stage of the powder processing.

Fig. 1 - Flow chart of the liquid precursor preparation.

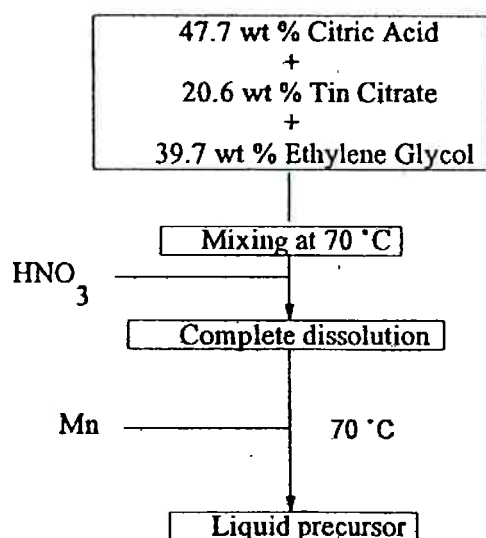
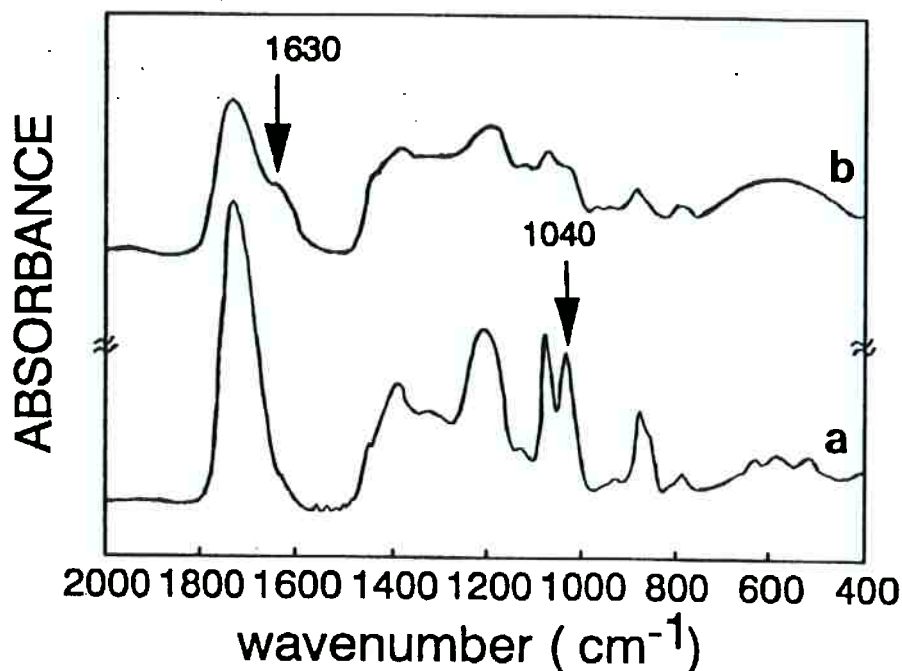


Fig. 2 - IR spectra of (a) a mixture of pure citric acid and ethylene glycol and (b) the liquid precursor .



From the liquid precursor to the powder

Thermal decomposition of the liquid precursor

The decomposition of the liquid precursor was followed by thermogravimetric analysis (atmosphere : air ; heating rate : 1 °C/min). The relative weight loss in synthetic air as a function of temperature is reported on Fig. 3b. Gases emitted during heat treatment were analyzed using the IR spectrophotometer coupled with the thermogravimetric analyser. The carrier gas was a mixture of O₂ and N₂ with $10^{-4} \leq P_{O_2} \leq 0.41$ atm. Taking into account the derivative curve (Fig. 3a), the decomposition of the precursor can be separated into four main steps (zone I to IV). The IR spectra were recorded during a rapid heating (200 °C/min) of the product up to a temperature T_n ($n \geq 1$) corresponding to the end of one of the steps ($T_0 = 30$ °C; $T_1 = 95$ °C; $T_2 = 160$ °C; $T_3 = 370$ °C; $T_4 = 430$ °C). The sample was maintained at T_n for 20 min between two fast heating ramps. The wavenumbers of IR absorption bands observed during the heating ramps are reported in TABLE I for each temperature range. The nature of the species vaporized was determined from literature data. Below 370 °C, the observed departures of water, carbon dioxide and chemical species containing anhydrides were virtually independent of P_{O_2} . Therefore,

the gases produced during the first three steps probably resulted from polyesterification and molecular cracking. Although the decomposition of such precursors is very complex [17], the obtained results below 370 °C (TABLE I) suggest the predominance of the following events:

- (i) between 30 and 95 °C (zone I), water departure due to polyesterification reaction [18];
- (ii) between 95 and 160 °C (zone II), departure of CO₂ and H₂O corresponding to simultaneous reactions of polyesterification and decarboxilation of tin citrate [19], which suggest that tin species were bound to the polymeric chain;
- (iii) between 160 and 370 °C (zone III), departure of H₂O, CO₂ and anhydride species [18,20] associated to molecular cracking [21].

For $T > 370$ °C, formation of H₂O and CO₂ was strongly affected by the oxygen amount in the atmosphere which is characteristic of a combustion reaction. Lastly, no carbon dioxide and water remained after a thermal treatment at 500 °C for 1h in $P_{O_2} = 0.21$ atm, and the IR spectra of the correspondent calcined product was similar to that of a pure SnO₂ powder. Therefore, 500 °C could be considered as a minimum temperature for calcination.

Fig. 3 - Thermogravimetric analysis of liquid precursor: (a) derivated curve and (b) relative weight loss (synthetic air).

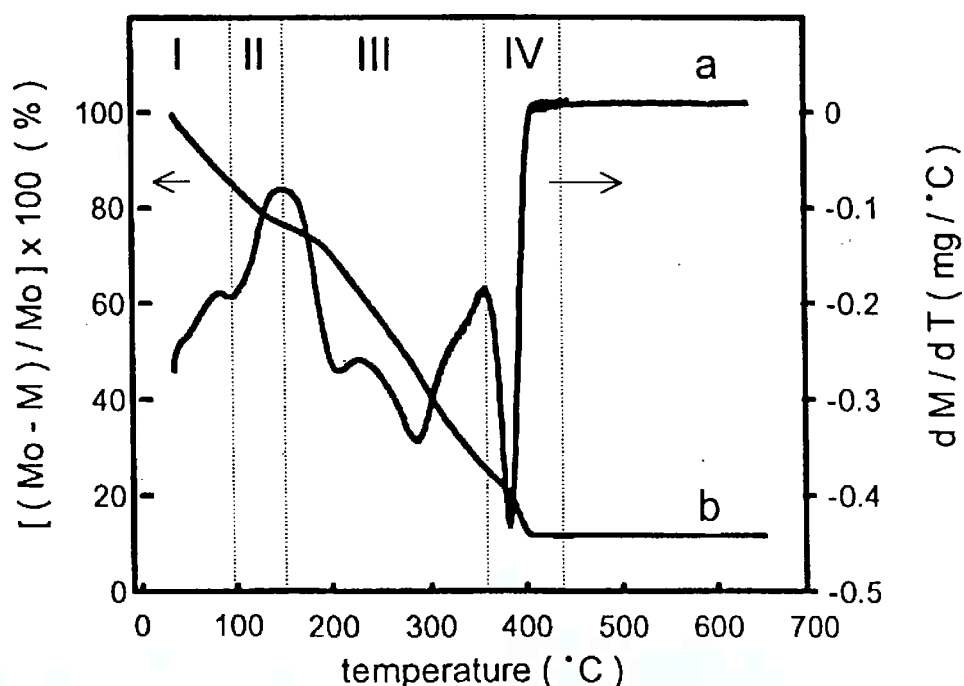


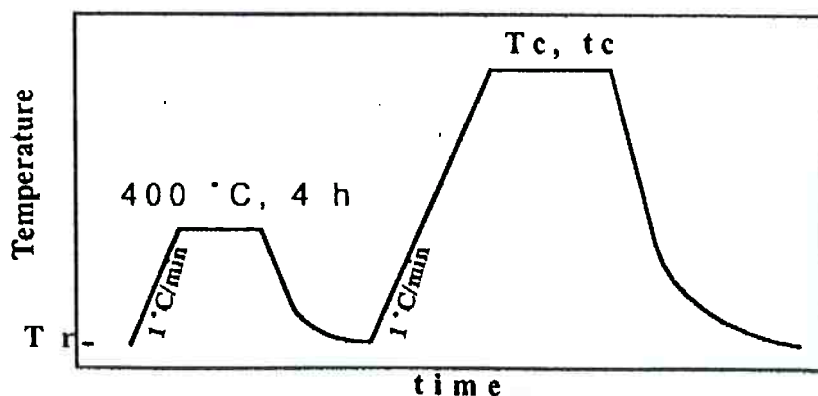
TABLE I - Nature of gaseous species emitted during the heating in air of the liquid precursor from 30 °C up to 430 °C.

ZONE	TEMPERATURE RANGE	IR BANDS (cm ⁻¹)	VAPORIZED SPECIES
I	30 - 95 °C	3756, 3652, 1595	H ₂ O [18]
II	95 - 160 °C	3756, 3652, 1595, 2439, 669	H ₂ O, CO ₂ [18]
III	160 - 370 °C	3756, 3652, 1595, 2439, 669, 1800	H ₂ O, CO ₂ and unidentified anhydride [18, 20]
IV	370 - 430 °C	3756, 3652, 1595, 2439, 669	H ₂ O, CO ₂ [18]

Powder calcination

With respect to the results concerning the thermal decomposition of liquid precursor, the heat treatment used for the powder preparation was divided in two steps (Fig.4). Species vaporized during the first three stages of the decomposition (TABLE I) were eliminated by a thermal treatment at 400°C for 4h in air. Calcination took place during the second step at a temperature, T_c , and for a duration, t_c , chosen among the following values : 500, 600, 700 and 900°C for T_c , and 1, 4, 8, 15h for t_c .

Fig. 4 - Temperature cycle used for the conversion in air of liquid precursor into powder (T_r = room temperature).



POWDER CHARACTERIZATION

Chemical analysis

The synthesized powders crystallised in a rutile type structure. The manganese content was determined by atomic absorption spectroscopy (Instrumentation Laboratory Inc.). Since tin dioxide is hardly soluble either in acid or alkaline solutions, it was necessary to prepare an intermediate compound, Mg₂SnO₄, which was more easily soluble in such solutions [22]. Therefore, appropriate quantities of MgO (Prolabo R.P. Normapur P.A.) and SnO₂ based powders were mixed in an agate mortar and heated in air at 1400°C for 4h. The resulting product was dissolved in a HCl solution (4 mol/L). The Mn/Sn atomic ratio can be calculated by combining the amount of dissolved powder and the result of the Mn analysis. Mn reference solutions were prepared by dissolving known quantities of manganese (Prolabo electrolytique 99.9%) in a HCl solution (4 mol/L). The Mn/Sn atomic ratio determined for different powders calcined at 500°C are reported in TABLE II. Its value in the liquid precursor was determined from the quantities of tin and manganese citrates added in the starting solution.

The agreement between the Mn/Sn atomic ratio in the starting solution and in the final powder indicates that no significant departure of manganese had occurred during the powder processing.

TABLE II - Influence of the processing on (Mn/Sn)_{atomic}.

(Mn/Sn) _{atomic} liquid precursor	0.0050	0.0040	0.0030	0.0020
(Mn/Sn) _{atomic} final powder (± 0.0001)	0.0052	0.0039	0.0029	0.0019

Powder morphology

Different characterizations have been carried out on one of each type of calcined powders, namely BET measurements (Micromeritics Flow Sorb II 2300) and X-ray diffraction (XRD, Inel CPS 120, $K_{\alpha 1}$ radiation for copper; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). From BET and XRD data it is possible to evaluate the corresponding average grain and crystallite sizes denoted respectively D_{BET} and D_{XRD} (TABLE III). D_{BET} was calculated from equation (1) (spherical grains approximation) :

$$D_{\text{BET}} = 6 / (d \cdot S_{\text{BET}}) \quad (1)$$

where d is the theoretical density of pure SnO_2 (6.95 g/cm^3) and S_{BET} is expressed in m^2/g . D_{XRD} was obtained by measuring at half-height the angular broadening, b_s , of the 110 reflection observed for a Bragg angle $\theta_s = 13.29^\circ$. The instrumental contribution superimposed on the true crystallite size broadening was determined from the angular breadth, b_o , of the 200 reflection observed for a coarse NiO powder ($\theta_o = 21.65^\circ$). D_{XRD} was calculated from the following equation [23]:

$$D_{\text{XRD}} = 0.9 \cdot \lambda / [b_s^2 - (b_o \cdot \text{tg } \theta_s / \text{tg } \theta_o)^2]^{1/2} \cos \theta_s \quad (2)$$

Fig. 5 - $\text{Ln}(D_{\text{BET}})$ versus $1/T_c$ for "pure" and doped ($\text{Mn}/\text{Sn} = 0.005$) SnO_2 calcined for 15 h.

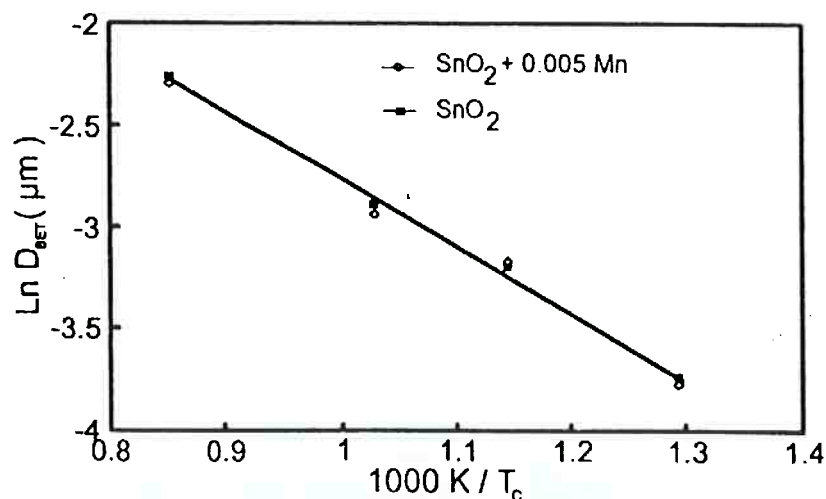
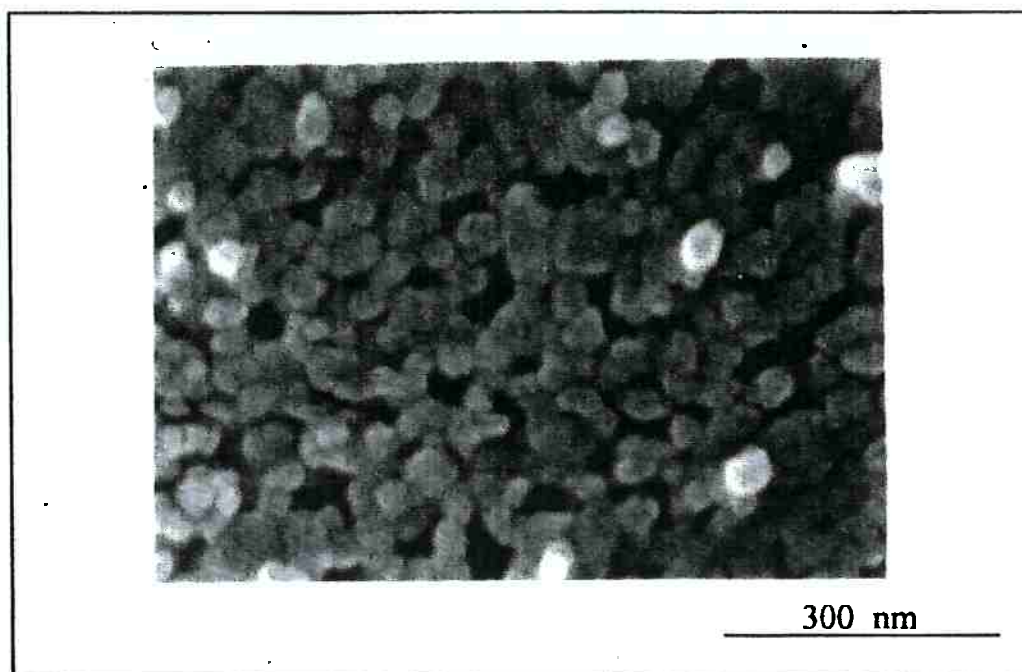


TABLE III - Influence of calcination conditions on the specific surface area and particle sizes of some SnO₂ based powders ($t_c = 15$ h).

$(\text{Mn}/\text{Sn})_{\text{atomic}}$ $\times 10^2$	T_c (°C)	S_{BET} (m ² /g) (± 3 %)	D_{BET} (μm) (± 0.002)	D_{XRD} (μm) (± 0.002)
0.00	500	35.7	0.024	0.014
0.19		35.2	0.024	0.014
0.52		36.8	0.023	0.012
0.00	600	20.9	0.041	0.017
0.19		20.0	0.043	—
0.52		20.7	0.042	—
0.00	700	15.4	0.056	0.025
0.19		15.4	0.056	—
0.52		16.4	0.053	—
0.00	900	8.2	0.105	0.047
0.19		8.3	0.105	—
0.52		8.5	0.101	—

Data reported on TABLE III indicate a continuous grain growth with calcination temperature. The duration of calcination has a weak influence on S_{BET} , D_{BET} and D_{XRD} . Moreover, the presence of manganese does not change significantly either the specific surface area, S_{BET} , or the average crystallite size, D_{XRD} . In the case of samples calcined during 15h, the quasi-linear behaviour of $\ln(D_{\text{BET}})$ versus $1/T_c$ (Fig. 5) suggests that grain growth is a thermally activated phenomenon independent on the Mn content. For samples calcined from 500 up to 900°C during 15h, D_{XRD} is on the whole significantly smaller than D_{BET} . Such a behaviour could be due to the presence of agglomerates (Fig. 6).

Figure 6 - SEM micrograph of a SnO₂ based powder calcined at 700 °C for 15 h.



In order to evaluate the strength of the agglomerates, mercury porosimetry measurements (Micromeritics Auto Pore II 9215) have been performed on green pellets uniaxially pressed at $P = 24$ or 294 MPa. A bimodal pore size distribution remains in the powders calcined for 15 h at 500 °C and pressed at 24 MPa (Fig.7) which is characteristic of the existence of intra or interagglomerate porosities. The largest pores (interagglomerate porosity) disappear after pressing the powder at 294 MPa and the remaining average pore size between particles is of the order of the grain size (Fig.7). Such a behaviour is now characteristic of a non-agglomerated powder. Equivalent measurements performed on samples calcined at 600 , 700 or 900 °C for 15h (Fig.8) lead to the same behaviour with an average pore size increasing with T_c , which is in accordance with the observed grain growth (TABLE.III). The presence of manganese does not affect significantly these results. Therefore, we can conclude that our SnO₂ based powders are mainly constituted of weak agglomerates. Nevertheless, in the case of powders calcined at 700 or 900 °C and pressed at 294 MPa, a small fraction of interagglomerate porosity still remains as indicated by the tail of the cumulative volume curve noticeable at large pore sizes (Fig.8). Some agglomerates have probably not been broken during the pressure application and behave like hard agglomerates.

Fig. 7 - Pore size distribution of undoped SnO_2 powder calcined at 500°C for 15 h and compacted at $P = 24$ or 294 MPa.

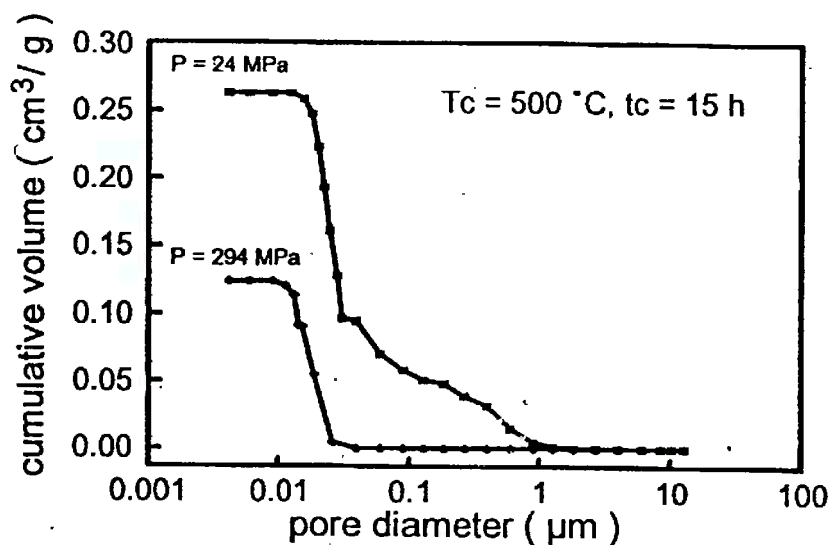
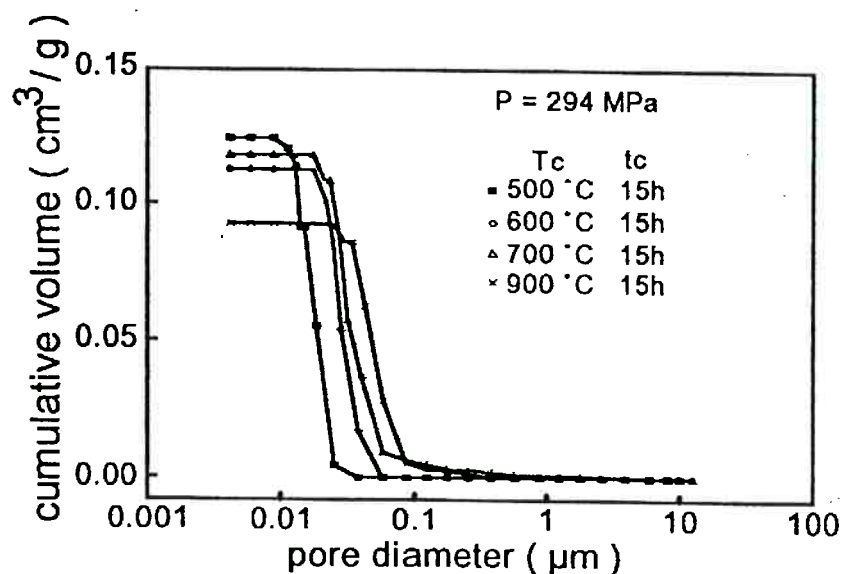


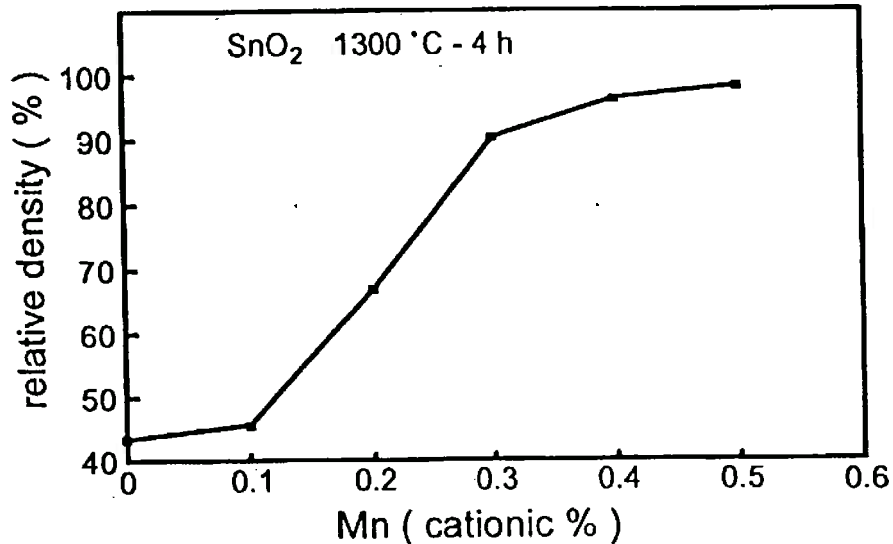
Fig. 8 - Pore size distribution of undoped SnO_2 powder calcined at various T_c , for 15 h, and pressed at 294 MPa.



Sinterability

The relative density of sintered SnO_2 powders (1300°C , 4h, air) containing 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 cationic percent of manganese and calcined at 500°C for 15 h are presented in Fig. 9. A sharp increase in the relative density occurs when the manganese content goes from 0.001 up to 0.003. Beyond this value, the sample relative density is greater than 91 % and reaches 98 % when the ceramic contains 0.5 cationic % of manganese.

Fig. 9 - Influence of Mn concentration on the relative density of SnO₂ based ceramics sintered at 1300 °C in air for 4h (heating ramp = 50 °C/min ; P = 98 MPa).



The homogeneous microstructures and high densities observed for low manganese concentrations are indicative of the homogeneity of the starting powders. Sintering of those powders will be described in details elsewhere.

CONCLUSION

A Pechini's derived method enables to prepare SnO₂ powders with a low and well controlled manganese content. The product is highly homogeneous and its specific surface area can be monitored with an appropriate calcination cycle. These weakly agglomerated powders present a high performance during sintering.

REFERENCES

- [1] J.A.VARELA, O.J.WHITTEMORE and M.J.BALL, "Sintering 85", Plenum Press, New York, 1987, p.259.

- [2] J.A.VARELA, E.LONGO, N.BARELLI, A.S.TANAKA and W.A.MARIANO, *Cerámica*, 1985, 31, p.241.
- [3] S.J.PARK, K.HIROTA and H.YAMAMURA, *Ceram. Int.*, 1984, 10, p.116.
- [4] M.K.PARIA, S.BASU and A.PAUL, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 1983, 42, p.90.
- [5] N.DOLET, J.M.HEINTZ, M.ONILLON and J.P.BONNET, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992, 5, p.19.
- [6] P.H.DUVIGNEAUD and D.REINHARD, "Science of Ceramics 12", Ceramurgia, Faenza, Italy, 1980, p.287
- [7] J.TAKAHASHI, I.YAMAI and H.SAITO, *J. Jap. Ceram.Soc.* , 1975, 83, p.362.
- [8] D.GOUVEA, J.A.VARELA, C.V.SANTILLI and E.LONGO, "Science of Sintering", ed. by D.P.Uskokopvic, Plenum Press, New York, 1989, p.529.
- [9] M.PECHINI, *US Pat.*, No 3 330 697, 1967.
- [10] P.A.LESSING, *Ceram. Bull.*, 1989, 68 (5), p. 1002.
- [11] N.G.EROR and H.U.ANDERSON, "Better Ceramics Trough Chemistry II", Materials Research Society Symposia Proceeding, vol. 73, ed. by C.J.BRINKER et al. , Materials Research Society, Pittsburg, 1986, p.571.
- [12] K.D.BUDD and D.A.PAYNE, "Better Ceramics Trough Chemistry ", Materials Research Society Symposia Proceeding, vol. 32, ed. by C.J.BRINKER et al., Elsevier, New York, 1984, p.239.
- [13] C.M.FLYNN, *Chem.Rev.*, 1984, 84, p.31.
- [14] M.M.BESSO, *US Pat.*, No 3 213 120, 1965.
- [15] T.FUJITA, *Chem. & Pharm. Bull.*, 1982, 30, p.3461.
- [16] R.M.SILVERSTEIN, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 4th Ed., Jonh Wiley and Sons, New York, 1981.
- [17] D.HENNINGS and W.MAYR, *J. Solid State Chem.*, 1978, 26, p.329.
- [18] V.C.FARMER, "The Infrared Spectra of Minerals", Mineralogical Society, London, 1974, p. 191 and 309 .
- [19] R.C.MEHROTRA, "Metal Carboxilates" , Academic Press Inc., London, 1983, p.145.
- [21] J.BRANDRUP and E.H.IMMERGUT, "Polymer Handbook", 3rd ed., A Wiley International Pub., New York, 1989, p. 376.
- [20] R.N.JONES, "Infrared Spectra of Organic Compounds", NCR Bulletin - 6, National Research Council, Ottawa, 1959, TABLE V.
- [22] P.PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", tome VII, Masson et Cie, Paris, 1963, p. 338.
- [23] H.P.KLUG and L.E.ALEXANDER, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", J.Wiley and Sons, New York, 1974.

Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese

D. GOUVEA and J. A. VARELA

Universidade Federal de São Carlos, Departamanto de Química,
Via Washington Luiz, km 235 São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13560

A. SMITH and J.-P. BONNET

Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces,
U.R.A.-C.N.R.S. 320, École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle,
47, avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France

(M. T., received July 27, 1995; accepted January 17, 1996.)

ABSTRACT: SnO₂ based powders containing increasing quantities of manganese ($0 \leq \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Sn}) \leq 0.15$ cationic ratio) were prepared by a chemical route derived from Pechini's patent. The resulting powders, after a calcination at 500°C, crystallize in the SnO₂ rutile structure. X-Ray diffraction spectra do not show the presence of any manganese-rich phase, which is indicative of a good homogeneity. Nevertheless, the presence of increasing quantities of manganese leads to a significant decrease in the powder average particle size. Finally, the effect of further heat treatments in the 500 - 1400 °C temperature range on the powder characteristics is also presented.

INTRODUCTION

Tin dioxide has found a wide range of technological applications especially like gas sensors, catalysts, optoelectronic or photovoltaic devices [1, 2, 3, 4, 5]. Most of these applications involve porous materials, dense ceramics or films [6, 7, 8]. The preparation of these polycrystalline materials has been extensively studied and several methods have been proposed to synthesize pure and doped tin dioxide [9, 10, 11, 12, 13]. Amongst the preparation methods, precipitation of hydrated tin dioxide from Sn⁴⁺ solutions by addition of ammonia (NH₃, H₂O) [9, 13, 14, 15, 16], and hydrolysis of a tin (IV) alkoxide [12, 17] are often used. With powders obtained from these chemical routes, it is difficult to control the grain size and the residual strains in the crystal lattice since these parameters are strongly dependent on the aging time of the solution

[10]. Besides, counter ions, such as Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , can act on the surface properties [18].

Thirty years ago, Pechini had proposed a route to limit the addition of inorganic counter anions and avoid a slow crystallization of particles [19] before calcination. The process can be summarized as follows :

1. introduction of the cationic precursor, e.g. organic salts, in a mixture of ethylene glycol and citric acid,
2. polyesterification of the solution in the 180-250°C temperature range,
3. pyrolysis of the polyester at a higher temperature, typically between 400-500°C.

This method is known to be especially adapted to the synthesis of homogeneously mixed oxides [20,21,22]. Its transposition to the preparation of tin dioxide powders containing different amount of additives is possible.

Amongst all the possible additives some of them are necessary to facilitate the difficult densification of tin dioxide. MnO_2 is especially effective in the absence of a liquid phase [23]. In order to identify the phenomena associated to the fast shrinkage observed when the Mn/Sn atomic ratio is higher than 0.3% [24], we have used Pechini's derived method to prepare tin dioxide powders containing different concentrations of manganese. The aim of the present paper is to identify the morphological changes induced by the presence of manganese ions in the tin dioxide powder. In order to detect significant modifications, we chose to study also mixtures containing amounts of manganese larger than necessary. Therefore, the described results concern manganese cationic percentages between 0 and 15%.

INFLUENCE OF MANGANESE CONTENT ON THE CALCINED POWDER CHARACTERISTICS

The flow chart for powder preparation is given in Fig. 1. Nitric acid addition is done in the stoichiometric quantity necessary to oxidize tin (II) into tin (IV). Therefore, its amount is independant on the quantity of solid manganese citrate which is added later in the process [24]. The average manganese cationic ratio, $X_{\text{Mn}} = \text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Sn})$, was similar in the powder to its value in the initial liquid mixture, which is indicative of no significant loss of manganese during the pyrolysis of the liquid precursor. The method used for the manganese analysis was previously described [24]. Further treatments were performed on the different starting powders for 1h in air at $600^\circ\text{C} \leq T_p \leq 900^\circ\text{C}$ (heating ramp : 200°C/min). Pressed disks of the starting powders were also prepared (compaction pressure, $P=98\text{MPa}$). They were heated for 1h in air

(heating ramp : 200°C/min) at $500^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 1400^{\circ}\text{C}$ before mercury porosimetry measurements.

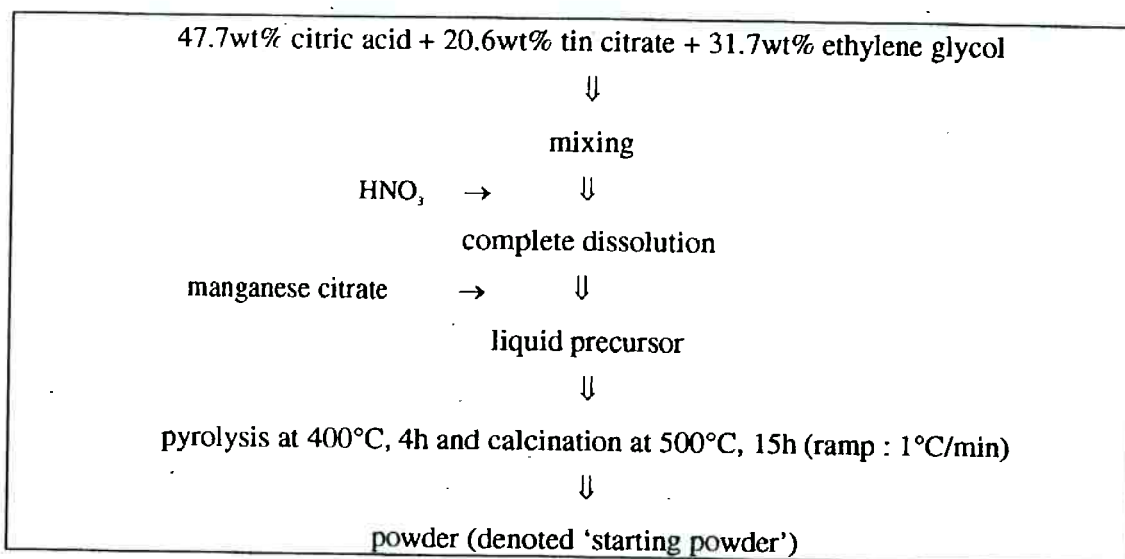


Fig. 1 - Flow chart for powder preparation.

X-ray diffraction characterization

X-ray diffraction analysis (XRD) has been carried out on all calcined powders using an INEL CPS 120 apparatus working with copper K_{α_1} radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Diffraction peaks characteristic of a manganese oxide, such as $\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 , or Mn_3O_4 , are never present, even for the greatest manganese content ($X_{\text{Mn}} = 0.150$). Bragg distances calculated for (110), (101) and (220) planes are independent of X_{Mn} and similar to those of SnO_2 (cassiterite), i.e. $d_{(110)}=0.335 \text{ nm}$, $d_{(101)}=0.264 \text{ nm}$ and $d_{(220)}=0.167 \text{ nm}$ (TABLE I). The main effect of manganese is to broaden the diffraction peaks of SnO_2 . The peak profile has been analyzed only for the three most intensive diffraction peaks. For the highest manganese contents, the broadening was too important for the other peaks to allow a reliable analysis.

The average crystallite size, D_{XRD} , was obtained by measuring the angular broadening, b_s , at half-height of the (110), (220) and (101) diffraction peaks observed at Bragg's angles, θ_s , equal to 13.29° , 27.38° and 16.96° , respectively. The instrumental contribution superimposed on the true crystallite size broadening was determined from the angular breadth at half-height, b_0 , of the (100) diffraction peak of a coarse ZnO powder ($\theta_0 = 15.87^{\circ}$). D_{XRD} was calculated from equation (i) [25] and the results are reported in TABLE I.

$$D_{\text{XRD}} = \frac{0.9\lambda}{\left[b_s^2 - \left(b_o \frac{\text{tg}\theta_s}{\text{tg}\theta_o} \right)^2 \right]^{1/2}} \cos\theta_s \quad (i)$$

X_{Mn}	$d_{(110)}$ ± 0.003 (nm)	D_{XRD} (110) (nm)	$d_{(101)}$ ± 0.003 (nm)	D_{XRD} (101) (nm)	$d_{(220)}$ ± 0.003 (nm)	D_{XRD} (220) (nm)
0.000	0.338	13.3	0.266	12.9	0.168	13.0
0.003	0.336	12.6	0.264	12.0	-----	-----
0.010	0.336	10.9	0.265	10.2	0.168	10.9
0.020	0.338	9.5	0.266	9.0	0.168	9.1
0.030	0.336	7.5	0.264	7.2	0.168	7.3
0.040	0.335	7.1	0.265	6.7	0.168	6.5
0.050	0.335	6.8	0.264	6.6	0.168	6.1
0.060	0.335	6.7	0.264	6.3	0.168	6.1
0.100	0.335	5.9	0.264	5.6	-----	-----
0.150	0.335	5.1	0.264	4.8	-----	-----

TABLE I - Bragg distances, $d_{(hkl)}$, and corresponding average crystallite sizes, D_{XRD} , of calcined powders containing different quantities of manganese.

Along the [110] crystallographic direction, the differences between the D_{XRD} values are barely dependent on the set of diffraction lines. Therefore, the effect of stresses in the powders can be neglected, at least along this direction, and peak broadening is mainly due to size effect. Finally, since D_{XRD} (110) and D_{XRD} (101) are fairly similar, there is no really marked morphological anisotropy and we can consider the powders as made of isotropic grains. TEM observation of the powder shows that all the grains are crystallized with an isotropic shape, roughly spherical (Fig. 2). In the following we shall assume a spherical shape.



Fig. 2 - TEM image of a powder corresponding to $X_{\text{Mn}}=0.01$

Specific surface area and average grain size

Experimental

The specific surface area, S_{BET} , of the calcined powders was determined from N₂ adsorption-desorption experiments using the BET approach. The measurements were performed with a Micromeritics Flow Sorb II 2300 apparatus. The precision of the data was estimated as $\pm 3.0\%$. In the absence of any noticeable anisotropy in grain shape, an average grain size, noted D_{BET} , was calculated considering a spherical grain approximation (i.e. $D_{\text{BET}} = 6/\rho \cdot S_{\text{BET}}$), where S_{BET} and D_{BET} are expressed in m²/g and μm , respectively. The bulk density was estimated considering a mixture of SnO₂ and Mn₂O₃. Three is the most probable valence for Mn in our experimental conditions as discussed elsewhere [24]. Since X-ray diffraction analysis showed that the crystalline parameters of our powders did not change with the Mn content, the molar volume was always considered as equal to its value for SnO₂ (21.67 cm³/mol). Mercury porosimetry measurements (Micromeritics Auto Pore II 9215) were performed on pressed pellets heated for 1h at T_d . The pore diameter was determined using Washburn's equation with a mercury surface tension equal to $485 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$ and a contact angle of 140° [26]. A specific surface area, S_{PORO} , was determined considering cylindrical pores and an average grain size, $D_{\text{PORO}} = 6/\rho \cdot S_{\text{PORO}}$, was estimated.

Results

The influence of the manganese amount on the specific surface area of powders calcined at 500 °C is shown in Fig. 3. A continuous increase of S_{BET} with X_{Mn} is observed. It should be noted in the results reported in Fig. 4 that whatever value X_{Mn} takes, D_{BET} and D_{PORO} are always more than twice D_{XRD} . Nevertheless, the variations with X_{Mn} are similar. In the following, the average grain size will be taken as equal to D_{BET} which appears in agreement with the scanning electron microscopy observations (e.g. $D_{\text{BET}} = 25 \text{ nm}$ and $D_{\text{SEM}} = 23 \text{ nm}$ for $X_{\text{Mn}} = 0.005$). If agglomerates are not broken during the pressing stage, S_{PORO} must be lower than S_{BET} of a powder. Consequently, D_{PORO} must be a little larger than D_{BET} as observed in Fig. 4a.

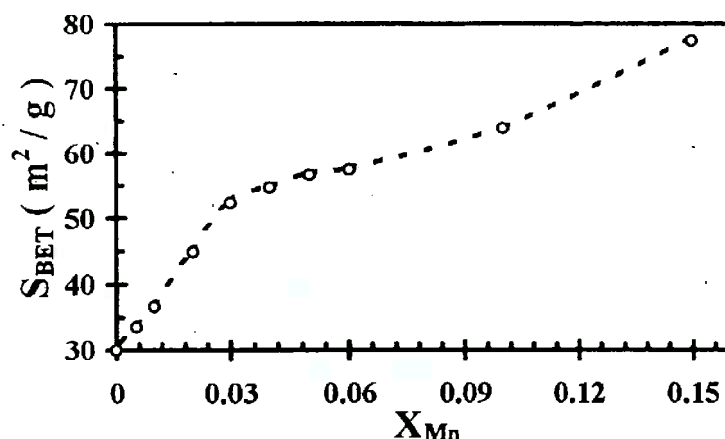


Fig. 3 - S_{BET} versus X_{Mn} for SnO_2 based powders obtained from Pechini's derived method after calcination at 500°C for 15h.

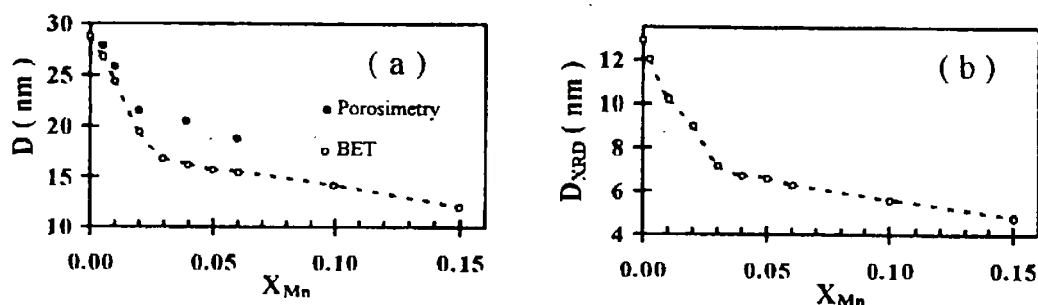


Fig. 4 - Influence of X_{Mn} on the average grain size calculated from (a) BET (D_{BET}) and mercury porosimetry (D_{PORO}), and (b) by XRD (D_{XRD}) measurements.

EVOLUTION OF THE CALCINED POWDER MORPHOLOGY DURING HEAT TREATMENT

The present section is devoted to the effect of heat treatment (temperature and time), in air, on the characteristics of the powder obtained after calcination at 500°C for 15h. In order to detect any possible densification effect, the heat treatments were performed on either unpressed or pressed samples.

At $T \leq 900^\circ\text{C}$, the specific surface area of the powder is weakly dependent on the heat treatment time for durations greater than 1h (Fig. 5). The sharp drop of the specific surface area observed during the first hour indicates that coarsening at low temperature is a fast phenomenon which occurs at the very beginning of the heat treatment. Taking in account the errors due to each measurements method, the values obtained for S_{PORO} (determined for pressed

pellets calcined at T_d) and S_{BET} (determined for dispersed powders calcined at T_p) are in rather in good agreement, at least for $T \leq 900^\circ\text{C}$ (TABLE II).

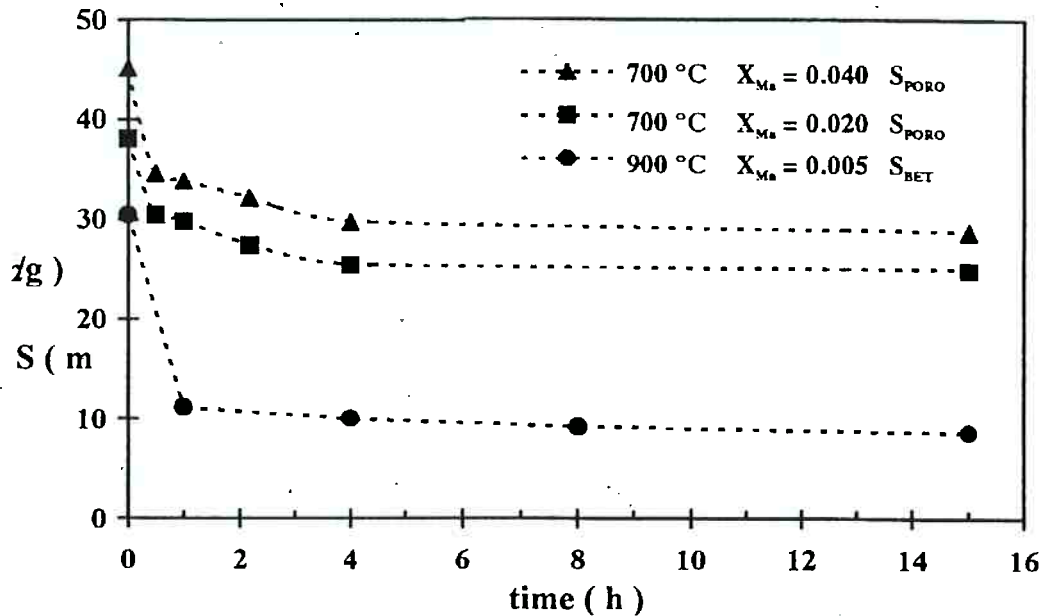


Fig. 5 - Influence of holding time at $T_p = 900^\circ\text{C}$ or $T_d = 700^\circ\text{C}$ on the specific surface area (S_{BET} or S_{PORO}) of SnO₂ powders containing different manganese concentrations (● $T_p = 900^\circ\text{C}$, $X_{Mn} = 0.005$, S_{BET} ; ■ $T_d = 700^\circ\text{C}$, $X_{Mn} = 0.020$, S_{PORO} ; ▲ $T_d = 700^\circ\text{C}$, $X_{Mn} = 0.040$, S_{PORO}).

Influence of temperature on the powder characteristics of pure SnO₂ ($X_{Mn} = 0.000$)

When tin dioxide powders are prepared by a chemical route, the state of division and the specific surface area of the powder were reported to be highly dependent on the calcination temperature [10]. Our SnO₂ powders prepared by Pechini's derived method well follow this general trend as shown by the results presented in TABLE II. BET method was used for the determination of the specific surface area of divided powders while mercury porosimetry measurements were performed on disks.

A pure SnO₂ calcined powder pressed and sintered for 1 h did not show any densification for $T_d \leq 1000^\circ\text{C}$. The relative shrinkage at higher temperatures was still very low ($-\Delta L/L_0 < 0.02$, for $T_d = 1400^\circ\text{C}$). For samples heated at $T < 900^\circ\text{C}$, the linear behavior of $\ln D$ versus $1/T$ (Fig. 6) suggests that coarsening is a thermally activated phenomenon.

T_p (°C)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (nm)
500	29.9	28.9
600	20.9	41.3
700	15.4	56.1
900	8.3	104
T_d (°C)	S_{PORO} (m ² /g)	D_{PORO} (nm)
500	32.0	26.9
600	23.0	37.6
700	17.0	48.7
800	13.4	64.6
900	10.5	82.2
1000	8.2	105
1200	2.8	311
1300	1.3	670
1400	0.6	1390

TABLE II - Influence of T_p or T_d on the specific surface area (S_{BET} or S_{PORO}) and on the average grain size (D_{BET} or D_{PORO}) determined for pure SnO₂ prepared by Pechini's method ($t_p=15h$ and $t_d = 1h$)[†]

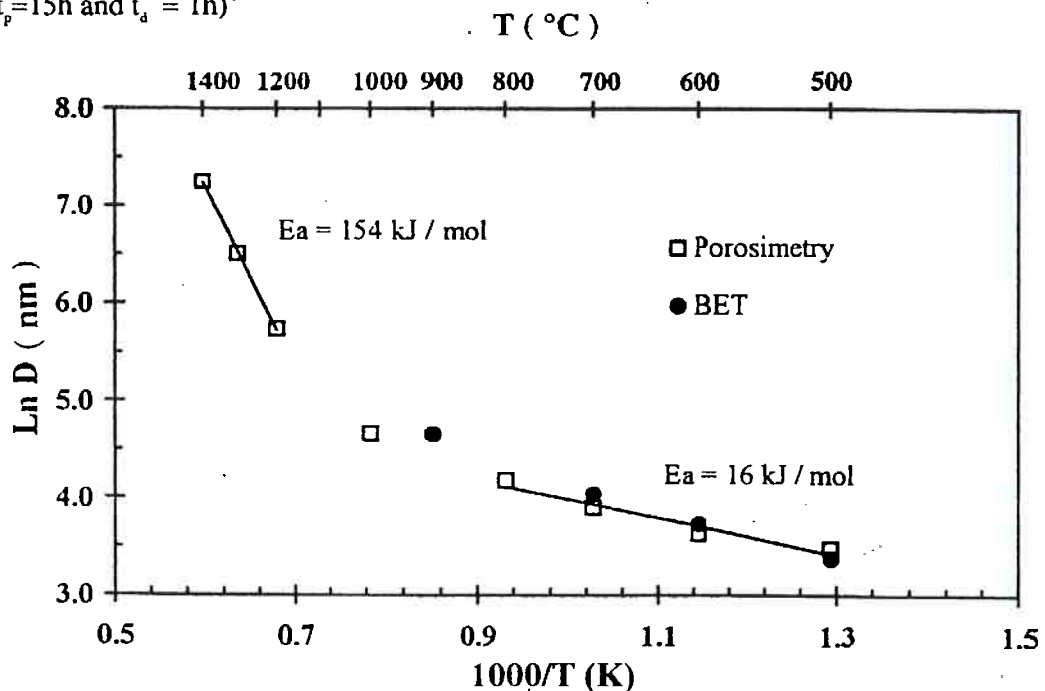


Fig. 6 - Ln D versus $1/T$ for pure SnO₂ powders prepared by Pechini's method and heated for $t_p = 15$ h (D_{BET}) or $t_d = 1$ h (D_{PORO}).

[†]The first set of data presented in TABLE III of ref. [24] do not correspond to a calcination temperature of 500°C. The actual temperature was 400°C.

The corresponding low activation energy ($E_a=16$ kJ / mol) is of the same order of magnitude than for surface area reduction limited by a surface diffusion mechanism [27]. The activation energy calculated for coarsening at higher temperatures ($T_d \geq 1200$ °C) is $E_a \cong 150$ kJ / mol. Such a high value could correspond to sintering controlled by evaporation-condensation [28]. These two mechanisms are in agreement with the absence of significant densification.

Influence of temperature on the characteristics of tin dioxide powders containing manganese ($X_{Mn} > 0.000$)

Mercury porosimetry measurements were performed on compacted samples containing different amounts of Mn and heated for $t_d = 1$ h at different temperatures. The corresponding S_{PORO} and D_{PORO} values are reported in TABLE III for temperatures where no noticeable densification was observed. For all the X_{Mn} values, the average grain size increases with T_d . When plotting $\ln D$ vs $1/T$ for different X_{Mn} (Fig. 7), it appears that the thermal activation energy is weakly dependent on X_{Mn} . Its value decreases from $E_a=16$ kJ/mol for pure SnO₂ to $E_a=10$ kJ/mol for $X_{Mn}=0.06$. Such values are still in agreement with a grain growth controlled by a surface diffusion mechanism. The presence of manganese should not modify significantly the nature of the mechanism involved.

An increase in the manganese concentration, X_{Mn} , can be correlated with an increase in the specific surface area, S_{PORO} , of the powder determined after heat treatment at a given temperature (TABLE III). It is similar to what was reported for powders calcined at 500 °C. It was observed that the temperature for starting noticeable densification decreased as X_{Mn} is increased. The corresponding data will be presented and discussed in another paper.

The SnO₂ based powders containing manganese show a very high ability for sintering. Chemical analysis in the core of large ceramic grains indicates that the solubility of Mn in the SnO₂ network is less than 40ppm. As discussed in reference [29], the influence of Mn on the powder morphology is mainly due to the segregation of manganese cations and oxygen vacancies at the surface. Correlation between surface composition, grain growth and sintering kinetics will be discussed in another paper.

X_{Mn}	T_d (°C)	S_{PORO} (m ² /g)	D_{PORO} (nm)
0.005	500	30.5	28.3
	600	24.6	35.2
	700	20.4	42.5
	800	15.4	56.1
	900	12.3	70.1
0.010	500	32.0	27.1
	700	22.5	38.5
	800	17.6	49.4
	900	13.9	62.5
0.020	500	38.1	22.9
	700	27.8	31.3
	750	26.4	33.0
	775	24.9	35.0
0.040	500	41.9	21.0
	700	32.1	27.4
	750	29.0	30.4
0.060	500	45.1	19.7
	600	37.7	23.6
	700	33.0	26.9

TABLE III - Influence of T_d on S_{PORO} and D_{PORO} of SnO_2 based ceramics containing different manganese amounts ($t_d = 1$ h).

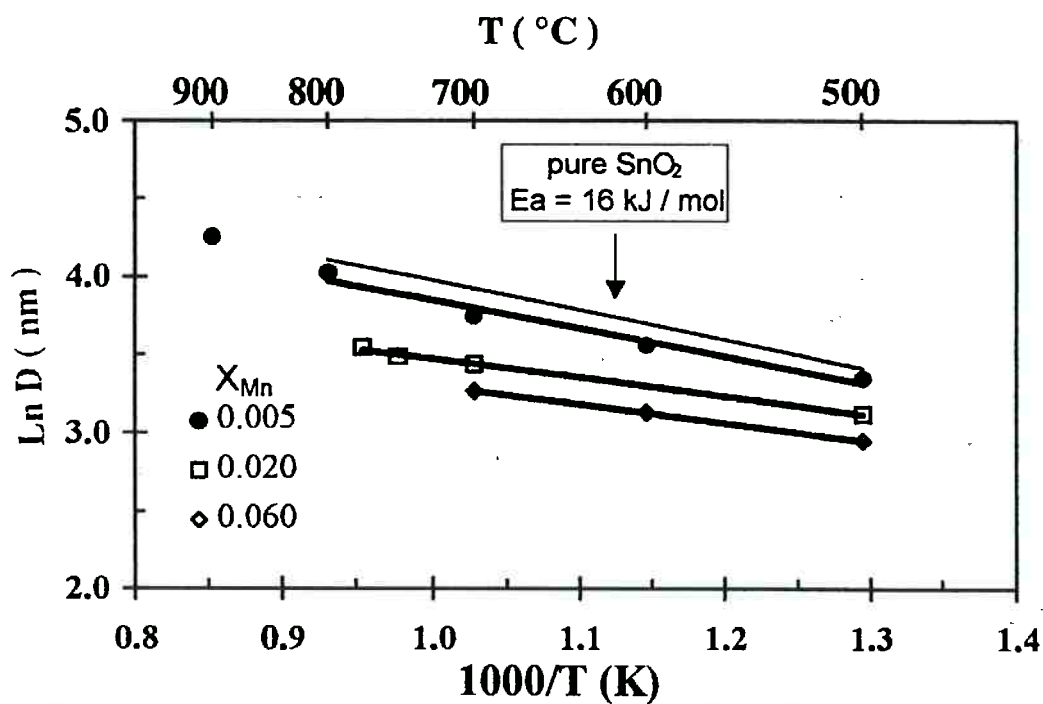


Fig. 7 - $\ln D$ versus $1/T$ for powders containing different manganese concentrations.

CONCLUSIONS

SnO₂ based powders, prepared by Pechini's derived method and containing increasing quantities of manganese ($0 \leq X_{Mn} \leq 0.15$) are chemically and morphologically homogeneous. Parasite or secondary phases are never detected by X-ray diffraction analysis, even for the largest amount of manganese ($X_{Mn} = 0.150$) and the crystallographic parameters for these SnO₂ based powders are unaffected by the Mn content. This chemical method enables to monitor the specific surface area of the product by using appropriate heat treatment cycles and manganese amounts.

At a given heat treatment temperature, lower than 900°C, an increase of the manganese concentration leads to a decrease of the average grain size of the powder. In these powders, grain growth is a fast phenomenon which occurs mainly at the beginning of heat treatment. The thermal activation energies calculated for grain growth of pure SnO₂ are about 16 and 150 kJ/mol at $T < 900^\circ\text{C}$ and $T \geq 1200^\circ\text{C}$, respectively. These values and the absence of densification during heat treatment of pure SnO₂ agree with a mass transfer controlled by surface diffusion at low temperatures and by evaporation-condensation at $T > 900^\circ\text{C}$. The presence of manganese does not affect significantly the grain growth activation energy at temperatures lower than 900°C, suggesting that the nature of the mechanism which controls the mass transfer at low temperatures is more related to the surface nature than to its cationic composition.

REFERENCES

-
- [1] Z.M.JARZEBSKI and J.P.MARTON, *J.Electrochem.Soc.*, 123 (7), 1976, p.199 C.
 - [2] Z.M.JARZEBSKI and J.P.MARTON, *J.Electrochem.Soc.*, 129 (9), 1976, p.299 C.
 - [3] J.G.FAGAN and V.R.W.AMARAKOON, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 73 (3), 1993, p. 119.
 - [4] K.L.CHOPRA, S.MAJOR and P.K.PANDYA, *Thin Solid Films*, 102, 1983, p. 1.
 - [5] J.G.DUHN, J.W.JOU and B.S.CHIOU, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (9), 1989, p. 2740.
 - [6] S.NOVEL, C.PIJOLAT, R.LALAUZE, M.LOESCH and L.COMBES, *Mat.Sci.Monogr.*, 66-D, 1991, p. 2467.
 - [7] S.J.PARK, K.HIROTA and H.YAMAMURA, *Ceram.Inter.*, 10 (3), 1984, p. 116.
 - [8] M.H.ISLAM and C.A. HOGARTH, *J.Mat.Sci.Lett.*, 8, 1989, p. 989.
 - [9] C.XU J., TAMAKI, N.MIURA and N.YAMAZOE, *J.Mater.Sci.*, 27, 1992, p. 963.
 - [10] G.PFAFF, J.P.BONNET, M.ONILLON and P.HAGENMULLER, *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, t.27, 1990, p. 367.

-
- [11] M.OCANĀ and MATIJEVIC, *J.Mater.Res.*, 5 (5), 1990, p. 1083.
- [12] J.C.GIUNTINI, W.GARNIER, J.V.ZANCHETTA and A.TAHA, *J.Mater.Sci.Lett.*, 9, 1990, p. 1383.
- [13] M.OCANĀ and MATIJEVIC, *J.Aerosol Sci.*, 21 (6), 1990, p.811.
- [14] C.XU, J.TAMAKI, N.MIURA and N.YAMAZOE, *J.Electrochem.Soc.Jpn.*, 58, 1990, p.1143.
- [15] P.H.DUVIGNEAUD and D.REINHARD, *Sci.Ceram.* [12], 287, 1980, p. 287.
- [16] S.MUSIC, S.POPOVIC, M.METIKOS-HUKOVIC and V.GVOZDIC, *J.Mater.Sci.Lett.*, 10, 1991, p. 197.
- [17] G.CARTURAN, P.G.ORSINI, P.SCARDI and R. DI MAGGIO, *J.Mater.Sci.*, 23, 1988, p. 3156.
- [18] C.M.FLYNN, *Chem.Rev.*, 84, 1984, p. 31.
- [19] M.PECHINI, *USPat.*, N° 3330697, 1967.
- [20] P.A.LESSING, *Ceram.Bull.*, 68 (5), 1989, p. 1002.
- [21] N.G.EROR and H.U.ANDERSON, "Better Ceramics Through Chemistry II", Materials Research Society Symposia Proceedings, vol. 73, ed. by C.J.Brinker et al., Materials Research Society, Pittsburg, 1986, p. 571.
- [22] K.D.BUDD and D.A.PAYNE, "Better Ceramics Through Chemistry", Materials Research Society Symposia Proceedings, vol. 32, ed. by C.J.Brinker et al., Elsevier, New York, 1984, p. 239.
- [23] M.K.PARIA, S.BASU and A.PAUL, *Trans.Indian Ceram. Soc.*, 42, 1983, p. 116.
- [24] D.GOUVEA, J.A.VARELA, E.LONGO, A.SMITH and J.P.BONNET, *Eur.J. Solid State Inorg. Chem.*, 130, 1993, p. 915.
- [25] H.P. KLUG and L.E.ALEXANDER, « X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials », John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [26] E.W.WASHBURN, *Proc.Nat.Acad.Sci.*, 7, 1921, p. 115.
- [27] D.W.READEY, J.LEE and T.QUADIR, Materials Science Research, vol.16, Sintering and Heterogeneous Catalysis, Ed.by G.C.KUCZYNSKI, A.E.MILLER and G.A.SARGENT, Plenum, New York, 1984, pp. 159-171.
- [28] C.L.HOENIG and A.W.SEARCY, *J.Am.Ceram.Soc.*, 49(3), 1966, p.128.
- [29] D.GOUVEA, *Univ. Thesis*, Limoges, France, 1995.

VI Anexo B



ELSEVIER

Applied Surface Science 195 (2002) 277–283

applied
surface science

www.elsevier.com/locate/apsusc

Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties

Gilberto J. Pereira, Ricardo H.R. Castro, Pilar Hidalgo, Douglas Gouvêa*

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Avenida Prof. Mello Moraes, 2463, CEP 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

Received 12 December 2001; received in revised form 12 December 2001; accepted 31 May 2002

Abstract

Surface properties of ceramic powders frequently play an important role in producing high-quality, high-performance, and reliable ceramic products. These properties are related to the surface bond types and interactions with the surroundings. Oxide surfaces generally contain adsorbed hydroxyl groups and modifications in the chemical composition of the surface may be studied by infrared spectroscopy. In this work, we prepared SnO₂ containing Fe or Mg ions by organic chemical route derived from Pechini's method. The prepared powders were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), dynamic electrophoretic mobility and surface area determination. Results demonstrated that the studied additives segregate onto the oxide surface and modify the hydroxyl IR bands of the adsorbed hydroxyl groups. These surface modifications change some macroscopic properties of the powder such as the isoelectric point (IEP) in aqueous suspensions and the final specific surface area. The increase of the surface area with additive concentration is supposedly due to the reduction of surface energy of the powders when additives segregate on the powder surface.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

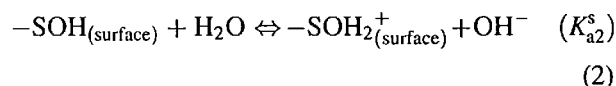
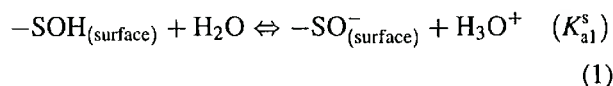
PACS: 78.30; 82.70.K; 68.35.B

Keywords: SnO₂; Pechini; Segregation; Surface; Additives; Dopants

1. Introduction

The macroscopic properties of ceramic powders, such as catalytic and sensor activities and isoelectric point of suspensions, are highly and sometimes even exclusively dependent on the surface properties of the powder. These properties depend fundamentally on the surface chemical groups, especially on the bond types and their relationship with the surroundings. In oxides, the interaction of the –OH surface groups with

the surrounding water molecules in aqueous suspensions, depending on their acidity or basicity, follow the reactions [1,2]:



When electron density in hydroxyl oxygen atoms is low, the ionization process will follow Eq. (1) and the surface may be classified as a Brønsted acid stronger than water ($\text{p}K_{a1}^s < \text{p}K_w$). Nevertheless, if the electron

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-5240;

fax: +55-11-3091-5421.

E-mail address: dgouvea@usp.br (D. Gouvêa).

density in hydroxyl oxygen atoms is high, the surface has high basicity, and the system will follow Eq. (2) and the surface may be classified as a Brønsted base stronger than water ($pK_{a2}^s < pK_w$). The equilibrium constants proposed for oxides are macroscopic, as in polyelectrolytes, and differ from the intrinsic ones [3]. The crystal structure of the surface makes its reaction sites dependent on each other. Hence, a loss of protons on the surface decreases the net charge and will decrease the dissociation constants.

The acidity of the surface hydroxyl groups is usually a function of the crystalline plane in which they are bonded, i.e. in Eqs. (1) and (2); the dissociation constants will strongly depend on the S type. Therefore, hydroxyl groups with different ionization constants are naturally present in the surface of ceramic powders [4]. Moreover, the observed macro physical–chemical behavior is the result of the influence of each different group and their interaction with each other.

One of the most useful tools employed in the study of these hydroxyl groups and their acidity has been infrared spectroscopy (FT-IR) [5] that allows identification of most of the different hydroxyl groups in the surface, especially utilizing a diffuse reflectance technique (DRIFT) [6,7]. In addition, one may modify the acidity of the surface groups absorbing molecules onto the surface [5,8]. These molecules change the electron density on the surface and, consequently, the ionization constants. Such modifications are clearly detectable by means of FT-IR spectroscopy and shifts in the vibration peaks to lower wavenumber values will be observed if the molecule makes the surface more acid, and vice versa [8]. The surface electron density may also be modified introducing additive ions into the crystalline phase. As an attached molecule, the additive ion changes the electron distribution around it, and, therefore, the higher its concentration, the greater its effect on the physical–chemical surface properties.

When additive ions are introduced into a powder, they may follow different paths: (a) diffuse into the bulk of the particle, forming of a new crystallographic structure or a solid solution, (b) migrate to the surface (surface additives) or (c) nucleate a second phase. The highest effect in the acidity/basicity of the powder would, therefore, be observed when the additive migrates to the surface. It is known, however, that an ion segregates onto the surface only if the consequent

surface energy decrease is higher than the energy decrease if the additive stays in the crystalline bulk [4]. Chemically, one may say that an additive would migrate to the surface if its oxidation number and or its bond character are quite different from the crystalline bulk ones, but not different enough to rapidly nucleate a second phase.

A notable advantage in introducing surface additive ions to powders such as SnO_2 is that this procedure may minimize costs in the production of specific sensors and catalytics, since the active chemical elements, which are usually the most expensive ones, are restricted to a monolayer over the base material. This same thought could be applied to the ceramic suspensions field if the addition of surface additive ions could change isoelectric points and other suspension properties in a controlled way.

Tin dioxide is an important base material for a great variety of gas sensors. Studies have shown that the additive ion Mn segregate on the surface of SnO_2 particles, changing the morphologic properties of the powder [9]. Moreover, studies also showed that Sb, Nb and In segregate, to some extent, to the surface of SnO_2 , but these additives have high solubility in the crystalline bulk, and the segregation could be observed only at low doping concentrations [10]. The intention of this paper is to study the segregation of Fe or Mg additive ions on the surface of SnO_2 powders prepared by Pechini's method [11] and their relation with the morphology of the powder. This method is usually applied to obtain homogeneous and reactive oxide powders and, moreover, allows an energetically stable distribution of the additives, since they are introduced in a liquid phase. Also examined in this work is the influence of the ions in the acidity of the hydroxyl surface groups by measurements of electrokinetics sonic amplitude (ESA) [12,13] of the particles and the correlation of the results with the FT-IR spectroscopy measurements.

2. Experimental procedure

The SnO_2 powder preparation was based on Pechini's method [9]. The process can be described as follows: (a) addition of a cationic precursor, $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (tin citrate prepared from $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —Synth [14]), into a ethylene glycol (Synth),

20.6 wt.%, and acid citric, 47.7 wt.%, solution, in this stage, HNO₃ is added to the system to promote the solubilization of the citrate; (b) polyesterification of the solution at a temperature between 180 and 200 °C; and (c) thermal decomposition [11,15,16]. In the thermal decomposition, the liquid precursor was first treated at 450 °C for 4 h and, after a desagglomeration of the obtained powder; it was treated for 15 h at 500 °C. The additives Fe(NO₃)₃·9H₂O (Reagen) and MgO (Synth) were added directly in the liquid precursor before the thermal treatment. The MgO was dissolved in acid medium of organic solution. The concentrations were 2, 5 and 10 mol% for both additives.

The powder microstructure was studied by specific surface area measurements (S_{BET}) N₂ adsorption/desorption (Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyser) and by X-ray diffraction (XRD) (X-ray Diffractometer, X Bruker AXS Model D8 Advance), where the phase composition could be observed. Infrared spectroscopy of the powders with a reflectance apparatus (Magna 560 Nicolet) was also carried out. For the FT-IR measurements, the powders were dried for 6 h at 70 °C.

For the ESA measurements (ESA-8000, Matec Applied Sciences), aqueous suspensions of the powders were prepared (1 vol.%) and, thereafter, they were ball milled for 16 h. The milling was carried out to break agglomerates that result from the calcinations of the powder. IR studies showed that this milling time does not change the chemical groups on the surfaces; that is, the appearance of new surface planes due to particle breakage is not observed.

The suspension titration was carried out with HNO₃ solution—2 N (Synth) and KOH solution—2 N (Synth) to determine the isoelectric point (IEP) of each doped powder.

3. Results and discussion

Table 1 shows the effect of the additives in the specific surface area of SnO₂.

It is observed that surface area of SnO₂ increases with additive concentration for both additives. This effect may be studied and related with the factors that interfere with particle size during thermal treatment. The particle size evolution during crystallization, at

Table 1
Surface area of SnO₂ based powders, calcined at 500 °C for 15 h, with different amounts of Fe or Mg

Additive concentration (%)	S_{BET} (m ² /g)	
	Fe	Mg
0	32.1	32.1
2	38.3	42.5
5	48.9	61.5
10	61.1	73.7

constant temperature, generally follows the equation [4]:

$$a^n - a_0^n = kt, \quad \text{where } k = \frac{3Dc_0\gamma M}{4\rho RT} \quad (3)$$

where c_0 is the equilibrium solubility, a the particle radius, D the diffusion coefficient, γ the surface energy and ρ is the material density. T is the temperature and n is a kinetic factor. The particle radius is directly related to the thermal treatment time. This time dependence is related to diffusion kinetic factors and, consequently, the radius converges to an equilibrium value with increasing time, and the converging rate will depend on the factor n . In the study of the influence of any variable of the Eq. (3) in the particle size, therefore, the time of treatment has to be large enough for the system to reach the particle size equilibrium. The time for the heat treatment of 15 h was considered adequate [9].

The variables that may be modified by an additive are the diffusion coefficient and the surface energy. Hence, if an additive increases the diffusion of the system, the particle's growth would be favorable, and vice-versa. On the other hand, the surface energy could also be controlled and, if the surface energy were decreased while the bulk energy is constant, the particle size would decrease in order to raise the ratio between surface area energy and bulk volume energy.

It is now important to note that, in a system of two or more components, the distribution of constituents will occur in a way that minimizes total free energy [4]. The surface energy reduction may be supposed to arrive when segregation is verified.

In the case of SnO₂, the addition of Fe should not provoke decreased diffusion. It has been reported that the additive cations are located on Sn substitutional sites at low temperatures. However, at temperatures

above about 400 °C, the additive migrates from ordered substitutional sites within the lattice to more disordered regions, most likely the surface regions of the nanocrystals [17]. Therefore, this migration would promote a surface energy decrease and, consequently, a more stable specific surface area at the same temperature and time of heat treatment. Similar behavior would be expected for the Mg doped SnO₂ based powders.

The experimental verification of such segregation hypothesis is carried out by XRD, the reflectance infrared spectra (DRIFT), and dynamic electrophoretic mobility measurements. The XRD spectra of the powders—with and without the additives—are shown in Figs. 1 and 2.

Fig. 1 shows that the only phase present is the tetragonal SnO₂ phase for the iron doped oxide even at high concentration of the additive (10 mol%), and iron oxide second phase is not observed. This behavior is also observed for the Mg doped powders in Fig. 2, i.e. no second phase is observed, even at 10 mol% of additive. In addition, no significant shifts in the SnO₂ doped XRD peaks are observed, indicating there must be little solubility of the additives in the crystalline bulk. These results confirm that the ions must be segregating to the surface of the powder, and just an enlargement of the peaks after the additive addition is notable, indicating a decrease in the crystallite size [10].

The segregation of the additive to the surface suggests that it could be changing the electron's

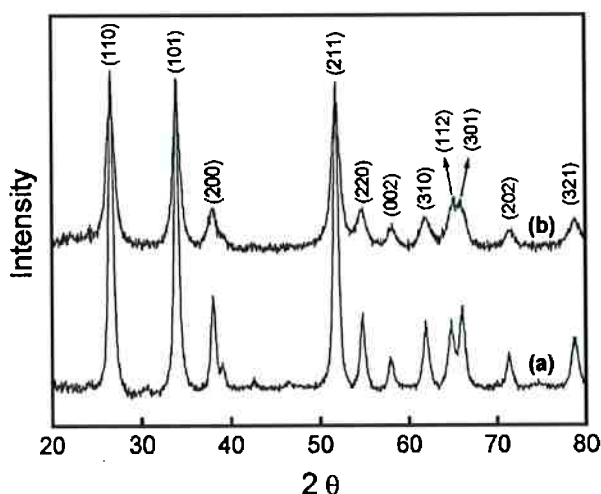


Fig. 1. XRD of (a) SnO₂ and (b) SnO₂ 10% Fe prepared by the Pechini's method, only SnO₂ phase is detected.

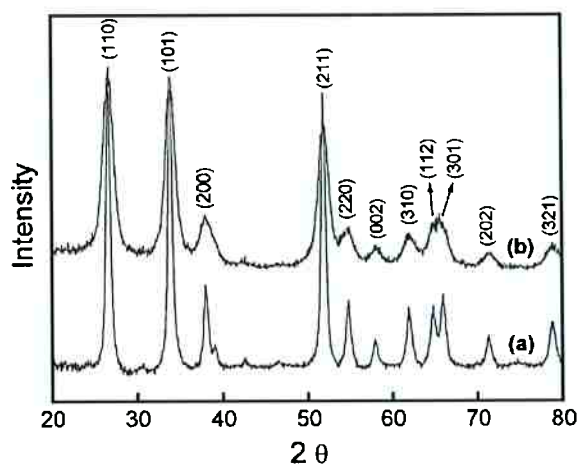


Fig. 2. XRD of SnO₂ and SnO₂ 10% Mg prepared by Pechini's method, only SnO₂ phase is detected.

distribution of surface chemical groups. The surface modification is evidenced with DRIFT spectra (Figs. 3 and 4).

A decrease can be observed in the intensity of the vibration band at 3480 cm⁻¹, and a slight increase of the band at 3700 cm⁻¹ with increasing additive concentration. These bands are attributed to hydroxyl groups on the oxide surface [18,19], and indicate that iron or magnesium ions change the surface structure of the powder surface. The DRIFT spectra of MgO or Fe₂O₃ are shown in Fig. 5. A high intensity peak at 3700 cm⁻¹ can be observed for both powders, but

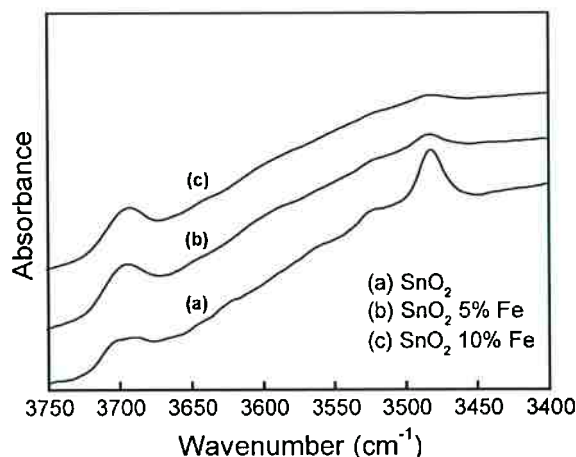


Fig. 3. DRIFT spectra of (a) SnO₂ pure, (b) SnO₂ 5% Fe and (c) SnO₂ 10% Fe.

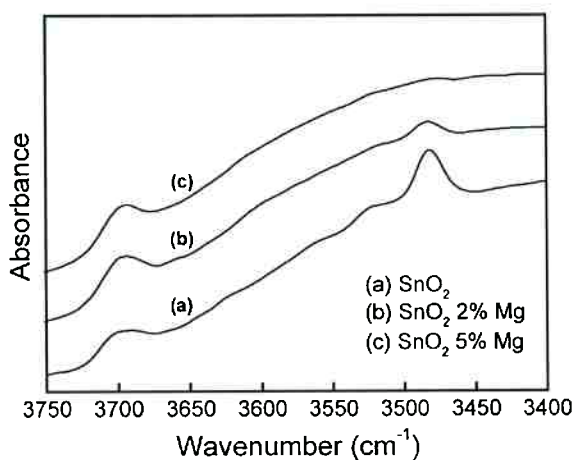


Fig. 4. DRIFT spectra of (a) SnO₂ pure, (b) SnO₂ 2% Mg and (c) SnO₂ 5% Mg.

especially high for the MgO, and the 3480 cm⁻¹ band is not observed. These spectra agree with the surface evolution observed in Figs. 3 and 4 and indicates that the surface chemical composition change and an increase of surface concentration with additive oxide may be assumed.

The surface composition modification is also observed in macro properties of the powders, as is seen in Figs. 6 and 7. The electrokinetic mobility measurements of the tin oxide based powders during the titration of the aqueous suspensions indicate the changes in the isoelectric point with the increase of additive concentration. The isoelectric point of the SnO₂ has

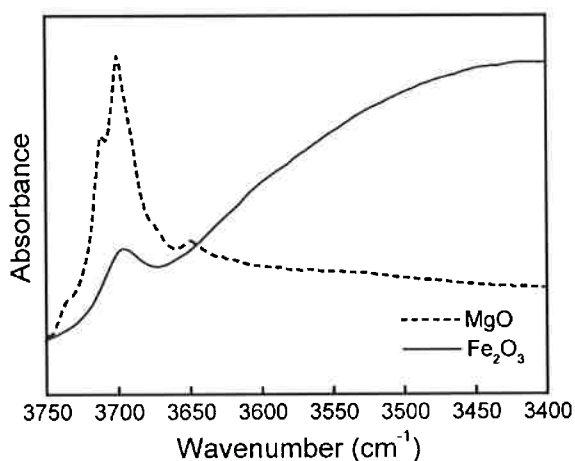


Fig. 5. DRIFT spectra of Fe₂O₃ and MgO prepared by Pechini's method and calcined at 500 °C for 15 h.

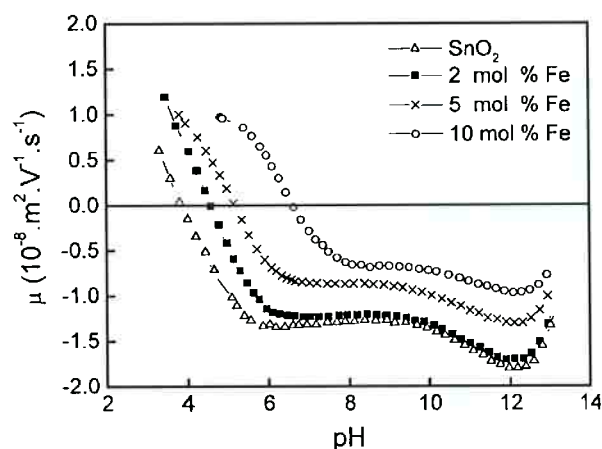


Fig. 6. Electrokinetic mobility vs. pH for SnO₂ based powders with different Fe amounts.

shifted to basic pH values. This behavior is seen for both additives and the isoelectric values are compiled in Table 2.

Magnesium oxide is known to have a strong basic surface with a pH on the isoelectric point reported around to 12.5 [20]. The basic character of the hydroxyl group related to the 3700 cm⁻¹ band ($pK_a \sim 15$) [5,8] is probably the mainly responsible for this behavior. The presence of Mg on the surface of SnO₂ increases the intensity of the basic 3700 cm⁻¹ band as observed in the FT-IR spectra and, therefore, one may expect a increase in the basicity of the surface. Fe₂O₃ also has a basic surface, but not as strong

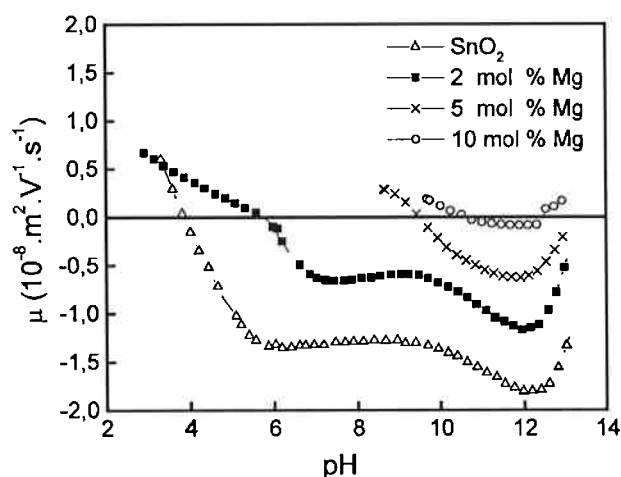


Fig. 7. Electrokinetic mobility vs. pH for SnO₂ based powders with different Mg amounts.

Table 2
Isoelectric points of SnO₂ based powders containing different amounts of Fe and Mg obtained from Figs. 5 and 6

Additive concentration (%)	Isoelectric point (IEP)	
	Fe	Mg
0	3.8	3.8
2	4.6	5.7
5	5.2	9.4
10	6.6	10.5

as MgO, with isoelectric point equal to 8.3 [21]. The SnO₂ based powders containing Fe would become more basic while the surface is covered and would also probably be related to the 3700 cm⁻¹ band.

It is important to note that surface behavior is a function not only of a specific hydroxyl group, but a sum of the influence of all hydroxyl types and their relative amounts. The two hydroxyl bands at 3700 and 3480 cm⁻¹ present on the spectrum of SnO₂ powder without additives also seem to determine the powder suspension behavior. The band at 3700 cm⁻¹ is related to a basic hydroxyl site, and the 3480 cm⁻¹ may be related to a more acid hydroxyl. These hydroxyls react differently with water molecules in aqueous suspension and the electrophoretic mobility behavior will be a balance between the both –OH acidities. When Mg or Fe is introduced to the system, the relative amount of these groups is changed, and the balance will be dislocated to more basic values.

It is interesting to note that in Figs. 6 and 7 most of the curves show two inflections when titrated to basic pH. This may be related to the two different hydroxyl groups, i.e. hydroxyl groups with different pK_a values, as shown in the FT-IR spectra (Figs. 3 and 4). This hypothesis is reinforced when at high Fe or Mg concentrations the inflection phenomenon is seen less. At high additive concentration it can be noted that the peak at 3480 cm⁻¹ is almost negligible, and just one kind of hydroxyl group would be acting in the system.

4. Conclusions

Tin oxide based powders were prepared using Pechini's method and characterized by FT-IR, X-ray diffraction, dynamic electrokinetic mobility and surface area determination. Results showed that the

studied additives segregate onto the tin oxide powder and change the chemical composition of the surface, identified by modifications in the hydroxyl FT-IR bands of the adsorbed hydroxyl groups. These surface modifications change some macroscopic properties of the powder, such as the isoelectric point (IEP) in aqueous suspensions and the final specific surface area. The IEP of the SnO₂ based powders change for more basic pH, indicating that chemical composition of the surface changes, and increases the concentration of the additive. The increase of the surface area with additive concentration is supposedly due to the reduction of the surface energy of the powder when additives segregate on the powder surface.

Acknowledgements

The authors wish to thank FAPESP (97-06152-2 and 99/10798-0), CAPES and CNPq/PIBIC for the financial support and Ambriex S.A. for the DRIFT equipment.

References

- [1] P.J.D. Lindan, Chem. Phys. Lett. 328 (2000) 325.
- [2] T. Zuyi, D. Wenming, J. Coll. Interf. Sci. 208 (1998) 248.
- [3] F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, D.P.F. de Souza, Cerâmica 43 (280) (1997) 77.
- [4] Y.-M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, Wiley, New York, 1997.
- [5] M. Hair, W. Hertl, J. Phys. Chem. 74 (1970) 91.
- [6] N. Takezawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 3177.
- [7] C.M. Koretsky, D.A. Sverjensky, J.W. Salisbury, D.M. D'Aria, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (11) (1997) 2193.
- [8] J.A. Lercher, H. Noller, J. Catal. 77 (1982) 152.
- [9] D. Gouvêa, A. Smith, J.P. Bonnet, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 (1996) 1015.
- [10] D. Szczyko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Werzig, Appl. Surf. Sci. 179 (2001) 301.
- [11] M. Pechini, US Patent no. 3,330,697 (1997).
- [12] R.J. Hunter, Coll. Surf. A 141 (1998) 37.
- [13] A. Börner, R. Herbig, Coll. Surf. A 159 (1999) 439.
- [14] M.M. Besso, US Patent no. 3,213,120 (1965).
- [15] D. Gouvêa, R.L. Villalobos, J.D.T. Capocchi, Mat. Sci. Forum 299 (1999) 91.
- [16] D. Gouvêa, J.A. Varela, E. Longo, A. Smith, J.P. Bonnet, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30 (1993) 915.
- [17] S.R. Davis, A.V. Chadwick, J.D. Wright, J. Mater. Chem. 8 (9) (1998) 2065.

- [18] P.G. Harrison, A. Guest, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (11) (1987) 3383.
- [19] P. Jones, J.A. Hockey, *T. Faraday Soc.* 67 (1971) 2679.
- [20] M. Persson, surface and colloid chemistry in ceramic casting operations. In: R.J. Pugh, L. Bergström, Marcell Dekker (Eds.), *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing—Surfactant Science Series*, Vol. 51, New York, 1994.
- [21] C.W. Hoogendam, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, B.H. Bijsterbosch, *Langmuir* 14 (1998) 3285.

VII Anexo C



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Surface Science 214 (2003) 172–177



www.elsevier.com/locate/apsusc

Microstructure and structure of NiO–SnO₂ and Fe₂O₃–SnO₂ systems

Ricardo H.R. Castro^{a,*}, Pilar Hidalgo^a, R. Muccillo^b, Douglas Gouvêa^a

^a*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica,
Universidade de São Paulo, Avenida Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP 05508-900, Brazil*

^b*Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, CCTM–Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
CP 11049, Pinheiros, São Paulo, SP 05422-970, Brazil*

Received 5 August 2002; received in revised form 5 August 2002; accepted 1 March 2003

Abstract

The microstructure and the structure of NiO–SnO₂ and Fe₂O₃–SnO₂ were studied by X-ray diffraction (XRD) and adsorption analysis (BET). The segregation of Ni or Fe on the surface of SnO₂ was observed even in specimens with 30 mol% addition. The segregation caused a decrease in the surface energy of the powders and, therefore, an increase in the surface area as expected by the Ostwald ripening model. After the saturation of the tin oxide surface, there is no increase in the surface area, but a decrease due to second phase nucleation. Adding more Ni to the system, similar segregation of Sn on the surface of NiO as well as the effect on the surface area were observed. In Fe₂O₃–SnO₂, an iron phase other than hematite was detected at high concentrations of Fe (Fe₂O₃–20% SnO₂), suggesting the formation of magnetite or a ferrite spinel. Gibbs energy diagrams that could be used to predict stable phases of certain compositions were drawn for both systems based on the observed data.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.20.E; 68.35.B; 61.10.N; 68.35.M

Keywords: Tin oxide; Microstructure; Additives; Surface

1. Introduction

Many studies have shown that several additives (cations: Fe, Cu, Co, Cr, Al, Mn, Mg; and anions: P, S) lead to an increase of the surface area of SnO₂-based powders [1,2]. Since the studied additives were chemically different, it was firstly suggested that the active elements that stabilize the SnO₂ surface, and promote a decrease in grain size, are not the additives themselves,

but some induced defects related to either tin or oxygen, influencing diffusion parameters [3–6].

Actually, the influence of additives in the microstructure of ceramic powders is usually related to such diffusion parameters during thermal treatments [7]. However, the diffusion may be regarded as just the path by which the system reaches the most stable energetic state and some additives should also be acting on driving forces for the microstructure modifications. The use of the Ostwald ripening model for studying the influence of additives on the microstructure of oxides has already been proposed [8]. The model describes the particle size evolution during

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-5240;
fax: +55-11-3091-5421.
E-mail address: ricardo@cecm.usp.br (R.H.R. Castro).

crystallization at a constant temperature. The influence of additives on the surface energy, an intrinsic variable of Ostwald equation [7], is proposed to explain the morphologic data. The surface energy decrease is related to the segregation of the additives onto the surface powder.

Usually, for many multicomponent systems, the surface will be enriched by the constituent that has the lowest surface free energy in order to minimize the positive surface energy [9]. This enrichment should, therefore, change the energy balances related to the morphology of the powder, e.g. grain sizes and dihedral angles, since interface energies are modified.

Reports have shown that several additives that influence particle growth are prone to segregate onto the surface of SnO₂-based powders, and a significant modification of the surface properties related to surface composition was noted [3,4,8,10]. The aim of this paper is to study the morphology of the Fe₂O₃-SnO₂ and NiO-SnO₂ systems prepared by the Pechini's method [4,11] and to observe the relationship between the segregation of the components and the observed morphology. The effect of NiO or Fe₂O₃ as additives on SnO₂ as well as SnO₂ as additive in both NiO and Fe₂O₃ were carefully studied by X-ray diffraction (XRD) and specific surface area measurements.

2. Experimental procedure

Tin oxide-based powders, containing Fe and Ni ions as additives, were synthesized by the polymeric precursor method [12], derived from the Pechini's method [11], without and with 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10 and 30 mol% additive concentrations. Iron and nickel oxide-based powders without and with 20 mol% Sn were also prepared by the same method.

The synthesis process for the SnO₂-based powders can be described as follows: (a) addition of a cationic precursor, Sn₂(C₆O₇H₄)·H₂O (tin citrate prepared from SnCl₂·2H₂O—Synth [13]), into a solution of 20.6 wt.% ethylene glycol (Synth) and 47.7 wt.% citric acid; (b) polyesterification of the solution at a temperature between 110 and 120 °C; and (c) thermal decomposition [11,12,14]. In the thermal decomposition, the liquid precursor was first treated at 450 °C for 4 h and, after grinding in an agate mortar; treated for 15 h at 500 °C. Fifteen hours was considered

adequate time for the system to reach the particle size equilibrium. Fe(NO₃)₃·9H₂O (Reagen—99.9%) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merk—99.9%) were added directly into the liquid precursor.

For the nickel and iron-based powders with 0 and 20 mol% of Sn, the cationic precursors were Fe(NO₃)₃·9H₂O and Ni(NO₃)₂·6H₂O and the process followed the procedure detailed above. The additive was tin citrate.

The powders were analyzed by X-ray diffraction with a model D8 Advance Bruker—AXS diffractometer, with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The specific surface area, S_{BET} , of the calcined powders was determined from N₂ adsorption-desorption experiments using the BET method. The measurements were performed with Micromeritics Gemini III 2375 equipment.

3. Results and discussions

Specific surface area measurements of SnO₂-based powders show that both iron and nickel additives drastically influence the morphology of the powders. Table 1 summarizes S_{BET} data and is an evidence that the addition of 30 mol% of either Ni or Fe increases the surface area by a factor of ~ 3 , and that the increasing effect is independent on cation type. Considering diffusion parameters, the experimental surface area data would only be expected if the diffusion of the system decreases for increasing additives concentration. However, one may note that the valences of both additive ions are lower than that of tin (4+).

Table 1
Specific surface area (S_{BET}) of SnO₂-based powders with different additive concentration (Ni or Fe)

Additive concentration (mol%)	S_{BET} (m ² /g)	
	Ni	Fe
0	29.2	29.2
0.5	33.6	35.4
1	38.8	36.8
2	43.3	38.1
3	51.1	42.2
4	55.8	44.3
5	59.0	46.9
10	61.2	62.1
30	90.0	93.5

Hence, even if the ions disperse into the lattice, oxygen vacancies would be expected to be produced in order to maintain charge neutrality, and hence the diffusion would increase as well as the particle size.

As proposed [8], the final particle size should be mainly dependent on the ratio between surface area energy and bulk volume. A modification of any of these energies by changes in the system composition would generate microstructure changes. Except for the nucleation of a second phase, the introduction of an additive into the system should change the energy balances and morphology of the powder, since the additive would be positioned inside the lattice or at the interface. XRD measurements of SnO₂ with Fe or Ni presented only the SnO₂ tetragonal phase, even with 30 mol% of both additives (Figs. 1 and 2). Moreover, two important points to note are the absence of second phases nucleated by the additives for all concentrations, and no displacements of the SnO₂ reflections, indicating that there must be small or no solubility of the additives in the crystalline bulk. These results suggest that the ions must be segregated onto the surface of the powder even at high concentrations (<30%), and just an enlargement of the diffraction peaks (after addition) is noticeable because the crystallite size decreases.

Since multicomponent systems surfaces are usually enriched by the component with the lowest surface energy [9], the observed segregation indicates that

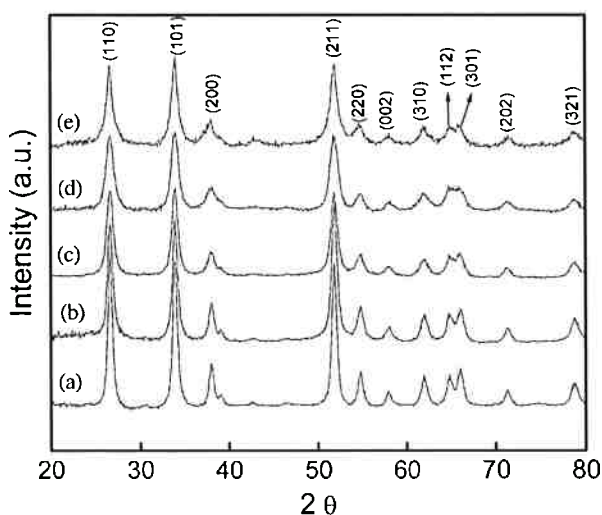


Fig. 1. XRD patterns of tin oxide powders containing Ni: (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 2 mol%, (d) 10 mol% and (e) 30 mol%.

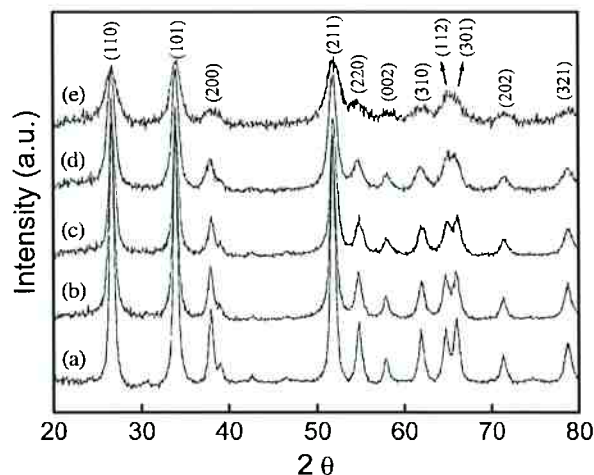


Fig. 2. XRD patterns of tin oxide powders containing Fe: (a) 0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 2 mol%, (d) 10 mol% and (e) 30 mol%.

both Ni and Fe oxides have lower surface energies than SnO₂. The segregation decreases the surface energy of the powder while the bulk energy is maintained constant. Hence, there is a driving force for the particle size decrease, in order to raise the ratio between surface area and bulk volume.

Despite even at 30 mol% total segregation of the additives is still observed, since the surface has a finite area and just a mono-atomic covering layer may be expected [9,10], at a certain critic concentration the additive will totally cover the surface. Beyond this critical concentration, the additives cannot further segregate and additional quantities will disperse inside the lattice or nucleate a second phase, depending on the total energy increment associated with each path.

Since the segregation is related to the surface energy decrease, the saturation of the surface by the additive indicates a point beyond which the surface energy cannot be further lowered. If the bulk energy is kept constant, this means that the particle size would be constant with further increase in concentration of the segregated component. This is expected when, after surface saturation, there is nucleation of a second phase. However, if the additive component disperses inside the lattice after saturation, the bulk energy would be changed and, therefore, also the particle size, which depends on the ratio.

To further evaluate the behavior of the NiO–SnO₂ and Fe₂O₃–SnO₂ systems, we analyzed the morphology of nickel and iron oxides with 0 and 20 mol% of

Table 2
Specific surface area (S_{BET}) of NiO and Fe₂O₃-based powders as a function of Sn concentration

Sn concentration (mol%)	S_{BET} (m ² /g)	
	Ni	Fe
0	17.1	11.5
20	43.4	47.8

Sn (that would correspond to SnO₂ systems with extremely high concentrations of Ni or Fe). Pure nickel and iron oxides presented low surface areas (17.1 and 11.5 m²/g, respectively), but the areas increased with the addition of the component Sn to the system (Table 2). Influenced by Ostwald model, this could be explained considering the segregation of the Sn cations onto the powder surface. Actually, the XRD measurements of NiO–20% Sn presented SnO₂ tetragonal phase as well as NiO (Fig. 3) but, a preliminary analysis shows no displacements of the NiO or SnO₂ peaks. However, a broadening of NiO peaks with the addition of the cations is observed. This indicates a decrease of the crystallite size, possibly related to the minimization of the interface energy by the segregation of the cations.

This observation contradicts the hypothesis that components with the lowest surface tensions are expected to segregate to the surface [9]. The experimental data show that for both SnO₂–30% Ni and NiO–20% Sn systems, the lower concentration component segregates

to the interface and, moreover, the surface energy and the particle size decrease in both cases. The segregation is not directly related to the surface energy of pure oxides but to the total energy entailed to the system after the segregation. Considering each crystal a closed system, and applying simple energetic arguments, it is clear that, if the segregation of the additive component is observed, the total energy of the crystal, specially of its surface, must be lower than that of the pure one; otherwise, the component would have nucleated a second phase or dispersed inside the lattice.

A free energy diagram as a function of the composition for the bi-component system may be constructed based on the presented data. The Gibbs free energy is here a composition of bulk and surface energies contributions:

$$G = G(\text{b}) + G(\text{s}) \quad (1)$$

As Ni is introduced to SnO₂, the surface energy of the single phase is decreased due to segregation of the cation, and the bulk energy is kept constant. Therefore, total free energy is expected to decrease in Fig. 4 and the phase is stable. When the segregated element saturates the surface of the base material, the component is expected to nucleate a second phase or to disperse into the lattice. The X-ray diffraction pattern of SnO₂–40% NiO in Fig. 5 shows the SnO₂ tetragonal phase as well as small amplitude peaks of NiO as a second phase. Therefore, no further decrease in the surface energy may be expected and an adobe single

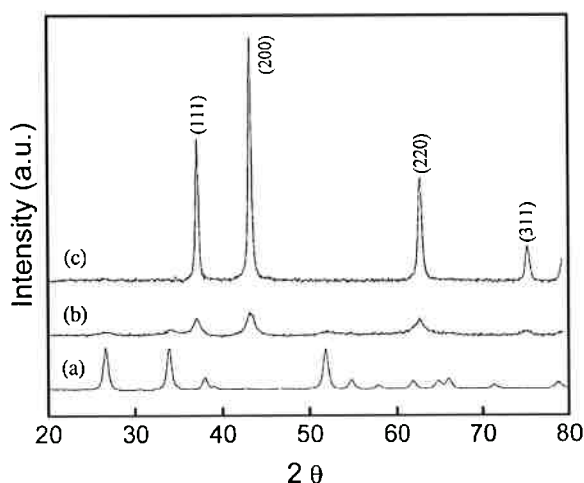


Fig. 3. XRD patterns of nickel oxide powders containing Sn and SnO₂ powder: (a) SnO₂, (b) NiO–20% SnO₂ and (c) NiO.

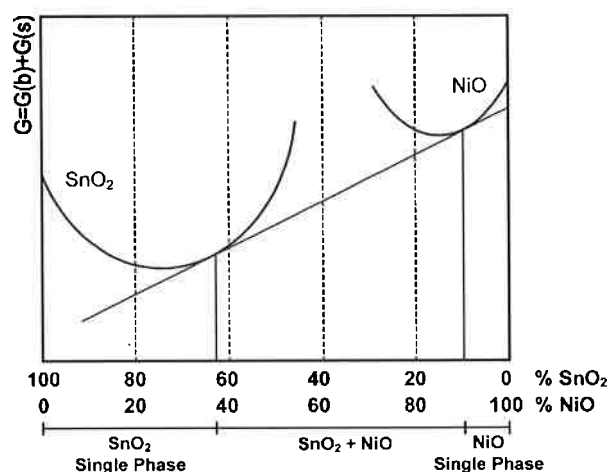


Fig. 4. Gibbs energy diagram for NiO–SnO₂.

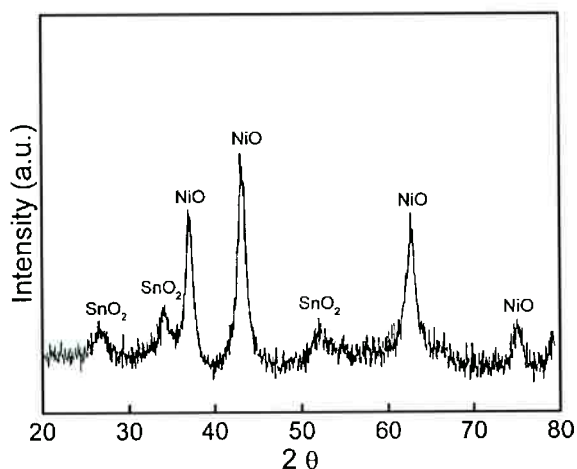


Fig. 5. XRD patterns of tin oxide powder containing 40 mol% NiO.

SnO₂ phase would become unstable (SnO₂ Gibbs energy increases). At least up to NiO–20% Sn, the bi-component system is composed by two phases. At certain point between NiO–20% SnO₂ and NiO–0% SnO₂, no SnO₂ second phase would be observed, but just small particles of NiO with Sn on the surface. Therefore, a Gibbs energy curve for NiO may be constructed in Fig. 4. This is the energy diagram for the system at 500 °C. A phase diagram could be constructed joining energy curves for other temperatures but this is not in the scope of this work. A schematic representation of the morphology of the system is presented for clearness in Fig. 6. Note the decrease in grain size with increasing coverage of the SnO₂ (NiO) surface by Ni (Sn). Surface saturation is followed by the nucleation of second phases.

A similar diagram can be constructed for the bi-component system Fe₂O₃–SnO₂. However, for such system the diagram should be more complicated. In Fig. 7, very small quantities of hematite (Fe₂O₃)

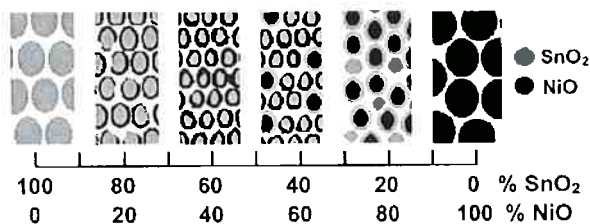


Fig. 6. Schematic representation of the powder morphology evolution with the composition of the NiO–SnO₂ system.

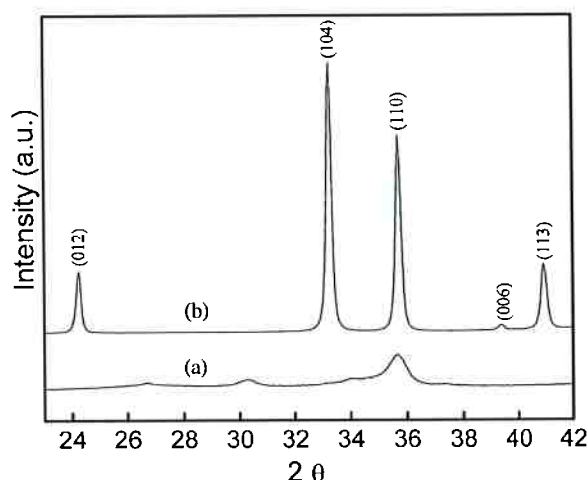


Fig. 7. XRD patterns of iron oxide powders containing Sn: (a) 0 mol% and (b) 20 mol%.

are identified in the X-ray diffraction pattern of Fe₂O₃–20% SnO₂, but SnO₂ tetragonal phase and some foreign peaks ($2\theta = 30.30$ and 35.68°) are clearly observed. These foreign peaks could be attributed to (2 2 0) and (3 1 1) magnetite planes, respectively; however, the angles would be slightly displaced to higher values indicating a decrease in the lattice parameters. The peaks could also be related to ferrite spinels as Fe_{2.95}Sn_{0.05}O₄ [15]; however, this should be discussed in more details.

Despite the non-evidence of the nature of the foreign diffraction peaks, an energy diagram may be drawn. Up to the saturation of the surface of SnO₂ by Fe cations,

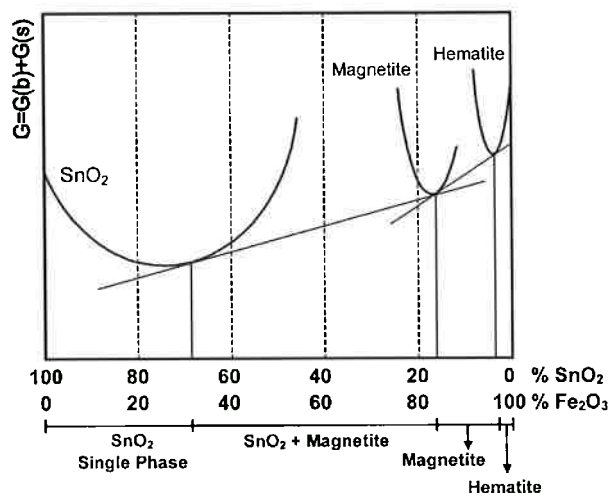


Fig. 8. Gibbs energy diagram of Fe₂O₃–SnO₂.

the energy curve should be similar to that of NiO–SnO₂. With increasing iron content, “magnetite” is nucleated up to a certain point. With further increase, hematite is expected to occur as shown in Fig. 8. Due to the formation of the unexpected phase, there are insufficient data to construct a schematic representation of the morphology of the system, as constructed for NiO–SnO₂.

4. Conclusions

Microstructure and structure of NiO–SnO₂ and Fe₂O₃–SnO₂ systems were studied and the segregation of the lower concentration component to the surface of the powder matrix was observed in both cases. The segregation caused a decrease of the surface energy of the powders and hence an increase of the surface area. After surface saturation by the component, there is no further increase of the surface area, but instead a decrease due to second phase nucleation. For Fe₂O₃–20% SnO₂, an iron phase other than hematite was detected and supposed to be either magnetite or a ferrite spinel. Gibbs energy diagrams that could be used to predict phases at certain composition were proposed for both systems based on the observed data.

Acknowledgements

The authors wish to thank Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processes 96/09604-9, 99/10798-0 and 01/10053-7 for financial support.

References

- [1] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 963.
- [2] S.R. Davis, A.V. Chadwick, J.D. Wright, *J. Mater. Chem.* 8 (9) (1998) 2065.
- [3] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B* 3 (1991) 147.
- [4] D. Gouvêa, A. Smith, J.P. Bonnet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1015.
- [5] J. Lalonde, R. Ollitrault-Fichet, P. Boch, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2415.
- [6] D. Gouvêa, W.C. Las, W. Sano, *Solid State Sci.* 1 (1999) 331.
- [7] Y.-M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, *Physical Ceramics—Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.
- [8] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 277.
- [9] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, *Chem. Rev.* 75 (5) (1975) 547.
- [10] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Werzig, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 301.
- [11] M. Pechini, US Patent 3,330,697 (1997).
- [12] D. Gouvêa, R.L. Villalobos, J.D.T. Capocchi, *Mater. Sci. Forum* 299 (1999) 91.
- [13] M.M. Besso, US Patent 3,213,120 (1965).
- [14] D. Gouvêa, A. Smith, J.P. Bonnet, E. Longo, J.A. Varela, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 30 (1993) 915.
- [15] V.A. Bokov, G.V. Novikov, Yu.G. Saksonov, V.A. Trukhtanov, S.I. Yushchuk, *Sov. Phys. Solid State* 16 (12) (1975) 2364.

VIII Anexo D

Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina (*Study of the influence of the Mn ion on the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transition*)

R. H. R. Castro, D. Gouvêa

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,
Avenida Prof. Mello Moraes, 2463, S. Paulo, SP, 05508-900

Resumo

A origem da transformação de fase da alumina tem sido alvo de intensos estudos devido a interesses tecnológicos associados às fases cristalinas envolvidas. Entretanto, há dúvidas quanto sua origem, principalmente quando se trata da influência de aditivos na temperatura da transição. Este trabalho tem como objetivo um maior esclarecimento dos mecanismos pelos quais ocorre a transição, partindo do estudo do efeito do íon Mn como aditivo. O íon Mn provoca diminuição notável da temperatura de transição $\gamma \rightarrow \alpha$, sendo esta observada a 1012 °C para 10% mol de Mn, enquanto que a 1100 °C para alumina pura preparada pelo método Pechini. A presença de um tamanho crítico comum tanto para a transformação em Al_2O_3 como Al_2O_3 -10%Mn, juntamente com resultados de DRX apontando a solubilização do Mn na rede da alumina antes da transição, reforçam a natureza da transformação numa associação de fatores energéticos e cinéticos. Um tamanho crítico é fundamental para transformação, tendo sua origem na razão de energia de superfície e de rede, mas seu alcance é controlado por fatores cinéticos, que são modificados pela inclusão de aditivos.

Palavras-chave: alumina, transição, aditivo, energia, manganês.

Abstract

Despite the large number of studies concerning alumina phase transitions, many contradictions about their origins and the influence of additives still remain. In the present work, alumina doped with Mn is used as a reference system to study the mechanisms by which phase transformations occur. The introduction of Mn ions decreases the temperature of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition, which is observed around 1012 °C with 10 mol% of Mn while at 1100 °C for alumina synthesized by the Pechini's route. The presence of a critical particle size similar for both doped and undoped material and the formation of solid solution Mn with alumina indicate that the transition is dependent on energetic factors as well as on kinetic factors. A critical particle size controlled by the ratio between surface energy and bulk energy is required for transformation to occur, but grain growth, which highly depends on the additives, determines when the system will reach such critical value.

Keywords: alumina, phase transition, additive, manganese.

INTRODUÇÃO

A síntese de óxidos metálicos freqüentemente fornece materiais com estruturas diferentes das fases termodinamicamente estáveis. Este caso se aplica ao óxido de alumínio (Al_2O_3) que, de modo semelhante à zircônia (ZrO_2) tetragonal e a ítria (Y_2O_3) monoclinica, surge usualmente como aluminas de transição, tais como gama, teta e eta-alumina, durante o processo de síntese [1, 2]. O surgimento destas fases metaestáveis é por vezes aceito como um fator depreciador da energia total do sistema a partir de um decréscimo na energia de superfície. Assim, fases metaestáveis, ou de transição, cujas energias de superfície são usualmente menores que as das fases estáveis, seriam priorizadas pela utilização de sínteses gerando produtos com elevadas áreas específicas. No entanto, algumas dúvidas quanto às evoluções destes sistemas para as fases termodinamicamente estáveis surgem particularmente na discussão da morfologia durante a transição e da influência de

aditivos no fenômeno.

O efeito da energia superficial nestas transformações foi alvo de amplos tratados na literatura [1, 3, 4]. Particularmente para estudos sobre óxido de zircônio, um tamanho crítico de partícula foi introduzido, a partir do qual a estrutura se transforma. Isto é, sendo a energia livre de superfície da estrutura tetragonal menor que da estrutura monoclinica, se um monocristal coalescido é sujeito a um processo de subdivisão, resultará uma competição entre a mudança na energia livre da rede cristalina e a energia de superfície associada à transformação. Em algum ponto, ao passo que a razão de átomos de superfície e da rede se aproxima de um valor crítico, a forma tetragonal será estável mesmo numa temperatura $T \ll T_{ci}$, onde T_{ci} significa a temperatura de transição de um cristal infinito. Pode-se quantificar a discussão equacionando a variação de energia livre de um monocristal e igualando a zero no valor crítico de partícula. Para um cristal esférico de raio r :

$$\Delta G_0 = (4/3)\pi r_c^3 \Delta G_{\text{vol}} + 4\pi r_c^2 \Delta G_{\text{sup}} = 0 \quad (\text{A})$$

onde ΔG_{vol} e ΔG_{sup} se referem às mudanças na energia livre por unidade de volume e por unidade de área, respectivamente, associadas à transição; r_c denota o valor do raio crítico da partícula necessário para transição.

Assim como para a zircônia, diferenças marcantes nas estruturas das fases da alumina geram energias superficiais distintas, sugerindo a aplicabilidade do modelo também a este sistema. Simulações em dinâmica molecular das superfícies dos polimorfos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apontam as energias de superfície de alfa significativamente maiores que aquelas para gama, independentemente do plano de exposição [5]. Considerando, no entanto, os resultados para exposição preferencial das superfícies de menor energia [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001)] e aplicando a discussão acima apresentada, gama deve tornar-se energeticamente estável quando a área superficial exceder $\sim 125 \text{ m}^2/\text{g}$. Baseado nestes cálculos preliminares, o modelo do tamanho crítico foi aplicado à transição da fase gama para a fase estável alfa [1, 6]. Apresentando medidas reais das energias de superfície das fases envolvidas nas transições, demonstrou-se uma área superficial crítica (tamanho de partícula crítico) para a presença da estrutura gama de $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$, abaixo da qual ocorre a transição para estrutura alfa [1].

Ademais à elegância do modelo acima apresentado e satisfatoriamente demonstrado, observações experimentais, particularmente quanto à microestrutura das partículas durante a transição, colocam dúvidas quanto ao modo como ocorre efetivamente a transformação. A aparente dependência da nucleação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no tamanho do cristal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode levar à aplicação de um modelo de nucleação martensítica à transformação ou até um modelo de nucleação por difusão [7, 8], resumindo o escopo da energia à afirmação de que a transição é termodinamicamente favorável devido a alta estabilidade da rede cristalina na fase transformada.

Transformações martensíticas geralmente encontram efeitos de tamanho de grão e de cristal devido à natureza cooperativa dos movimentos atômicos envolvidos [8]. Como átomos da superfície, do contorno de grão e contidos nos defeitos não são tão tensionados como os átomos da rede cristalina, estes resistem a um processo cooperativo. Pequenos cristais contêm um número de átomos de superfície por unidade de volume maior que cristais maiores e, deste modo, são menos propensos a transformações martensíticas. Cristais menores também contêm menor potencial de nucleação de defeitos, o que aumenta a probabilidade de catalisar um processo de nucleação (nucleação heterogênea). A teoria de transformação martensítica, entretanto, é aplicada apenas ao mecanismo de nucleação. O crescimento de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a transformação deve proceder-se por crescimento por difusão, levando à microestrutura vermicular característica de alfa [9].

Sugere-se, no entanto, improvável a presença de dois mecanismos de transformação envolvendo o mesmo fenômeno. Deste modo, a observação de um tamanho crítico de partículas pode ainda ser relacionada à processos de difusão governando

a transformação desde o início [7]. Sendo a nucleação por difusão mais favorável em superfícies e contornos, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ seria esperado nuclear na superfície de cristais de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou em pescoços entre cristais. Assim, um tamanho crítico de cristal pode ser necessário para a nucleação por difusão, pois os cristais $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devem coalescer suficientemente para produzir sítios potenciais de nucleação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta explicação vem satisfazer a observação marcante do tamanho de partícula médio consideravelmente maior da fase nucleada já nos primeiros momentos da transformação se comparada com a fase inicial.

Apesar da coerência individual de cada modelo proposto para a transformação, sendo, numa análise preliminar, todos satisfatórios, quando tratando da influência de aditivos no fenômeno, a literatura trata os efeitos dos aditivos como simples controladores de mecanismos de transporte de massa. A maneira pela qual estes aditivos agem exatamente, entretanto, é incerta e díspar, sendo dadas explicações isoladas para cada íon aditivo estudado, apesar do número de esforços no sentido de sistematizar o quadro [10, 11, 12].

Foi proposto que alguns aditivos que diminuem a temperatura da reação de transformação (Zn, Ti+Cu, Ti+Mn, Cu, V, e Li) devem formar uma fase líquida a temperaturas menores que a temperatura normal de transformação [12]. Desde que o processo deveria ocorrer por nucleação de crescimento, este deve ser acelerado pela fase líquida que permite um aumento no transporte de massa via mecanismo de solução-precipitação. Alguns estudos endossam a hipótese de fase líquida no efeito do íon Cu^{2+} como aditivo de controle de temperatura, o qual pode estar relacionado com uma fase líquida numa temperatura eutética em $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ derivada da presença inicial de CuAl_2O_3 [13]. No entanto, estes mesmos estudos mostram que o efeito do íon Mn^{2+} não está relacionado com a formação de fase líquida, mas com a formação de grãos de Mn_2O_3 e MnAl_2O_4 que funcionariam como sítios de nucleação heterogêneos. Ainda outros estudos com outros diferentes aditivos foram realizados, dos quais Fe^{3+} e Ti^{4+} identificaram-se como marcantes aceleradores [14, 15], mas o mecanismo de atuação não é esclarecido.

Centrando o estudo no íon Mn, a literatura reporta a temperatura de início de cristalização da α -alumina sendo decrescida à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ com a adição de 7% em mol de óxido de manganês [16]. Este trabalho aponta por análises de difração de raios X que não há formação de fase secundária do manganês durante a calcinação da alumina dopada com Mn e tampouco solubilização do íon na rede do óxido matriz, o que se opõe a resultados previamente estabelecidos [13] e desacredita uma teoria de nucleação heterogênea por fases secundárias assim como formação de fase líquida. O trabalho propõe, em contraponto, que haja segregação do aditivo para a superfície do grão, semelhante ao que acontece para pós de SnO_2 dopados com Mn, Fe e Mg [17, 18], sendo este fenômeno ligado ao caráter covalente tanto das ligações Sn-O quanto das Al-O [19]. No caso do SnO_2 , a segregação dos aditivos foi reportada como intimamente ligada à diminuição na tensão superficial dos cristais, observando um aumento na área de

superfície do material com um aumento da concentração de aditivo [18]. Para a alumina, o excesso superficial do aditivo estaria ligado a um controle da energia do sistema e, portanto, da temperatura de transição.

Estes últimos dados abrem discussão da real influência dos aditivos na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência do íon Mn na transição, considerando a possibilidade de modificação de energias superficiais e fatores cinéticos relacionados. Os íons Mn são adicionados à alumina sintetizada por um processo de precursores poliméricos, e o efeito na temperatura de transição, bem como área específica (tamanho crítico) e difração de raios X, são correlacionados de modo a fundamentar a ação global do aditivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção da alumina foi utilizado método baseado na patente de Pechini [16], que propõe uma via de preparação química de óxidos que limita a adição de contra íons inorgânicos e permite a cristalização lenta das partículas. O precursor polimérico foi preparado pela adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ anidro P.A. (Synth - >98%) a uma solução de ácido cítrico anidro P.A. (Synth - >99,5%) e etileno glicol P.A. (Synth) na proporção 23,32%, 44,21% e 29,47 % em massa, respectivamente. Seguiu-se um processo de polimerização a 120 °C, decomposição química a 450 °C por 4 horas, desaglomeração e calcinação a 500 °C por 15 horas.

Aluminas contendo 3, 5 e 10% em mol de Mn foram preparadas pela inclusão do aditivo na forma de carbonato de manganês (II) P.A. (Alfa Aesar - 99,9%) na etapa anterior a decomposição química, levando à incorporação do aditivo na fase líquida e, logo, à boa homogeneidade de distribuição do aditivo.

Para determinação da temperatura de transição do pó puro e contendo Mn foi realizada análise térmica diferencial (DTA) à taxa de 10 °C por minuto em atmosfera de ar sintético partindo da temperatura ambiente até 1300 °C. Foi utilizado para os ensaios o equipamento de Análise Térmica Simultânea STA-409E - Netzsch.

Determinada a temperatura de transição para cada pó, amostras de alumina pura e contendo 10% em mol de Mn calcinadas a 500 °C/15 h foram aquecidas em um forno tubular partindo da temperatura ambiente até as temperaturas de interesse a 10 °C/min, sem patamar, de acordo com os resultados de DTA, de modo a obter as estruturas durante a transição. Assim, para alumina pura, foram calcinados pós a 1055, 1080, 1100, 1120, 1158, 1200 e 1230 °C. Para alumina 10% em mol Mn, amostras foram calcinadas a 975, 995, 1015, 1055, 1085, 1100 e 1120 °C.

Cada amostra calcinada teve então sua área específica determinada pelo método BET (Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyser), após tratamento a 180 °C em vácuo por 12 horas.

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em amostras de alumina pura calcinadas segundo o

procedimento descrito à 1080 °C e alumina 10 % Mn à 975 °C, num difratômetro de raios X Bruker-AXS D8 Advance, utilizando tubo de Cu com passo de 0,05°/5 s no intervalo de 2θ de 20 a 80° e contendo padrão interno de Si.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados experimentais confirmam a ação do íon Mn como redutor da temperatura da transformação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O efeito do aditivo é progressivo com a concentração, como apontado na Fig. 1, na qual o aumento do teor do íon provoca deslocamento do pico exotérmico característico da

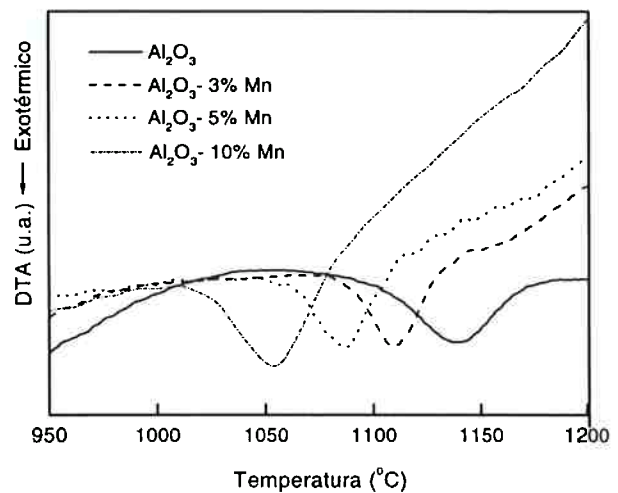


Figura 1: Análise térmica diferencial de alumina com diversas concentrações de Mn, evidenciando pico exotérmico da transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[Figure 1: Thermal analysis (DTA) of alumina and alumina with different concentrations of Mn.]

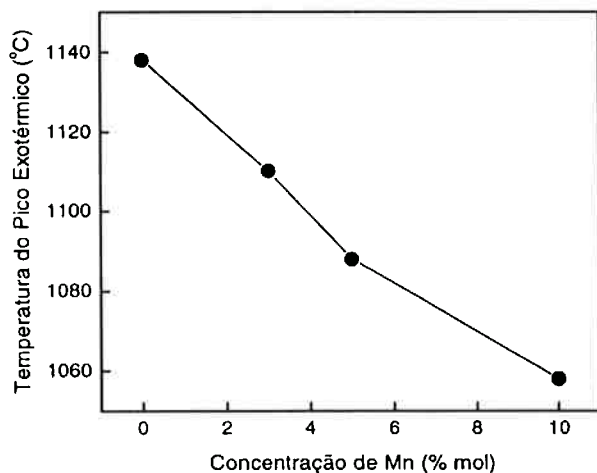


Figura 2: Valores dos picos exotérmicos do DTA da transição de fase da alumina, mostrando a influência do aumento da concentração de Mn. [Figure 2: DTA exothermic peak values showing the influence of Mn on the transition temperature.]

transição para temperaturas mais baixas, alcançando 1058 °C com 10 % em mol do aditivo. A Fig. 2 compila os valores dos picos exotérmicos em função da concentração de Mn na alumina. Nota-se que o comportamento da Fig. 2 é praticamente linear, estando o coeficiente angular ligeiramente diminuído em módulo quando a concentração atinge 10% em mol, apontando um possível ponto de estabilização em concentrações mais elevadas. Esta estabilização pode e deve estar relacionada à distribuição e saturação do aditivo na matriz, assim como observado para o SnO₂ [18].

O mecanismo de atuação do aditivo na redução da temperatura de transição pode ser analisado avaliando, primeiramente, as hipóteses apresentadas na literatura sobre os reguladores do fenômeno. Supondo a hipótese de segregação do aditivo na superfície da γ -alumina [16], o valor da energia livre por volume da rede não seria alterado, pois as ligações não são rompidas ou distorcidas, mantendo-se a simetria da rede. Assim, a energia livre de rede do material puro e contendo o aditivo seria a mesma. A energia de superfície, por sua vez, seria minimizada pelo excesso do aditivo na região e alteraria o tamanho crítico da transição, desde que este é fundamentalmente dependente da relação entre as energias de superfície e de rede [1, 3]. Observando os dados de área específica na Fig. 3, nota-se uma variação abrupta da área no início da transição (comparando com as análises de DTA na Fig. 1) para alumina pura e contendo 10% em mol de Mn. Ademais, estudando os valores da transição, a área crítica para início (70 °C antes do valor máximo do pico) da transformação para alumina pura gira em torno de 47,1 m²/g, ao passo que a área crítica do material contendo o aditivo para estágio equivalente da transição é 45,3 m²/g. Aplicando o modelo de tamanho crítico com partículas esféricas, fixando o valor da energia de rede como constante, o resultado implica em valores também semelhantes das energias de superfície de cada material ($\sigma_{Mn} \sim 1,02 \sigma_{puro}$). Isto é, a hipótese de variação de

energia superficial para este sistema é falsa, a menos que acompanhada por variação proporcional de energia na rede, com uma constante de proporcionalidade dependendo de fatores exclusivamente geométricos. Esta situação concorda com uma solubilização do aditivo na rede, ao invés da segregação na superfície, ocupando posições de átomos de alumínio e gerando, se necessário, vacâncias de oxigênio para manter neutralidade de carga do sistema ou, no caso extremo, a formação de um novo espinélio.

Esta possibilidade foi estudada por difração de raios X, analisando o deslocamento de picos na curva de DRX, tendo como padrão Si. O pó analisado foi "congelado" na situação imediatamente anterior à transição, determinada pela curva de DTA. Assim, a alumina pura calcinada a 1080 °C e a alumina-10% Mn a 975 °C foram estudadas. A análise de DRX de ambos os pós apresentam como fase principal uma alumina de transição adicionada, no caso da alumina pura, de uma pequena porção de α -alumina já transformada (Fig. 4).

A estrutura da γ -Al₂O₃ ainda é foco de alguma discussão; no entanto, é comumente aceita como um espinélio defeituoso. Tais defeitos têm de ocorrer, pois a estequiometria da Al₂O₃ não comporta uma estrutura espinélio. Se todas as posições catiônicas da estrutura espinélio fossem completadas com átomos de alumínio, haveria um excesso de alumínio. Assim, algumas posições devem permanecer vazias. Sítios catiônicos de dois tipos aparecem no espinélio: tetraédricos e octaédricos. A questão que permanece é onde as vacâncias prevalecem. Estudos experimentais são contraditórios quanto ao assunto [5, 20], no entanto, simulações considerando a presença de vacâncias apenas em sítios tetraédricos suportam esta possibilidade [21]. Assim, a estrutura pode ser derivada do espinélio normal AB₂O₄, no qual cátions B trivalentes ocupam metade dos sítios octaédricos e cátions A divalentes ocupam 1/8 das posições tetraédricas. Se a fórmula Al₂O₃ é expressa como Al_{2,67}O₄ e é assumido que dois íons Al ocupam sítios

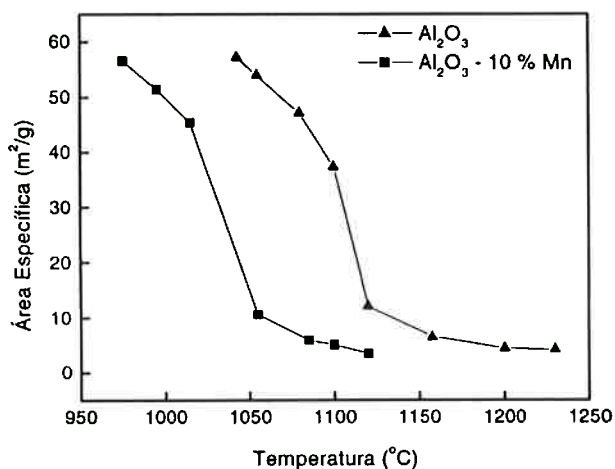


Figura 3: Área específica em função da temperatura de calcinação para alumina pura e contendo 10% em mol de Mn.

[Figure 3: Specific surface area of pure alumina and alumina with 10 mol% Mn as a function of the calcination temperature.]

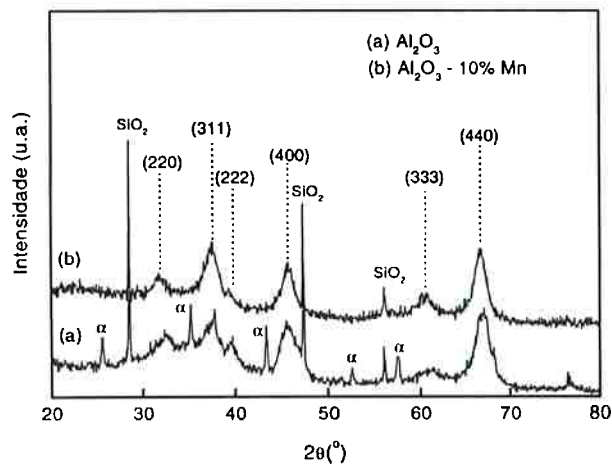


Figura 4: Curva de difração de raios X para alumina pura calcinada a 1080 °C e alumina-10% Mn calcinada a 975 °C.

[Figure 4: XRD of pure alumina calcined at 1080 °C and alumina with 10 mol% Mn calcined at 975 °C.]

octaédricos e 0,67 ocupam sítios tetraédricos, o restante 0,33 de vacâncias catiônicas deve estar preferencialmente localizados em sítios tetraédricos [22].

O difratograma na Fig. 4 aponta a presença de reflexões características dos planos do espinélio γ - Al_2O_3 , tanto para alumina pura como para alumina contendo manganês [23]. Uma observação mais detalhada das curvas de DRX revela uma influência considerável do aditivo Mn na estrutura do espinélio, sendo notada solubilização do íon na rede, o que poderia interferir em fatores cinéticos para a transformação de fase da alumina como veremos. A Fig. 5 ressalta um deslocamento do pico de reflexão do plano (220) com a inclusão do aditivo. Através de refinamentos Rietveld de DRX e simulações computacionais [23] propôs-se a associação das zonas de reflexão com sub-redes de alumínio tetraédricos, octaédricos e sub-redes de oxigênio presentes no espinélio. Desta maneira, o plano (220) é relacionado exclusivamente a sub-rede de Al tetraédricos, o que caracteriza uma substituição acentuada do Mn nestes sítios. Os íons Al destes sítios são preferencialmente divalentes, podendo ter algum grau de desordem e troca com cátions trivalentes de posições octaédricas [24]. Para possuir raio iônico semelhante ao Al^{2+} , Mn deve aparecer também como cátion divalente, sendo esta substituição neutra, não devendo surgir vacâncias de oxigênio relacionadas.

Apesar da ausência de reflexões particulares dos sítios da sub-rede de Al octaédrico, reflexões com participação pronunciada destes sítios também apontam deslocamentos, como por exemplo os planos (440) e (222). O plano (222) (Fig. 6) foi correlacionado à ação conjunta dos sítios octaédricos e sub-rede de oxigênio [23]. Observando o deslocamento para ângulos menores, bem como diminuição da intensidade do pico, acredita-se que haja substituição do Mn nos sítios octaédricos e ainda uma diminuição na ordenação da sub-rede, tornando a estrutura mais semelhante à alumina de transição η -alumina do que γ -alumina propriamente dita. Estes dois isomorfos apresentam pequenas diferenças quanto às temperaturas das transições. Assim, foi proposto que mesmo γ - Al_2O_3 possuindo uma sub-rede de oxigênio mais ordenada que η - Al_2O_3 , os sítios tetraédricos pouco ocupados de coordenação 48 na estrutura η , tanto em distribuição e ocupação, mais aproximados dos sítios tetraédricos de α - Al_2O_3 , que os sítios tetraédricos mais ocupados de coordenação 8 da γ - Al_2O_3 , fazem com que a temperatura de transição de η seja mais baixa [23]. Esta hipótese é uma possível explicação para o sistema, mas pouco provável quando observado o tamanho de partícula crítico semelhante para os dois isomorfos neste trabalho.

A semelhança dos raios de Al^{3+} e Mn^{4+} indica que a substituição dos sítios octaédricos deva ocorrer com este grau de oxidação do manganês. Assim, vacâncias de oxigênio devem se formar para manter a neutralidade do sistema. Estas vacâncias seriam, portanto, responsáveis pelo aumento da difusão no sistema e conseqüente aumento do crescimento de grão, como observado nas análises de área superficial, onde o pó contendo o aditivo tem tamanho de partícula maior numa

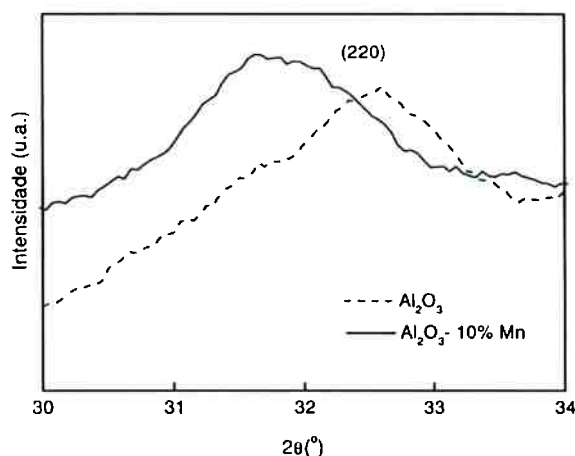


Figura 5: Curva de difração de raios X para alumina pura calcinada a 1080 °C e alumina-10% Mn calcinada a 975 °C centrada no pico de reflexão do plano (220).

[Figure 5: XRD of pure alumina calcined at 1080 °C and alumina with 10 mol% Mn calcined at 975 °C; (220) diffraction plane.]

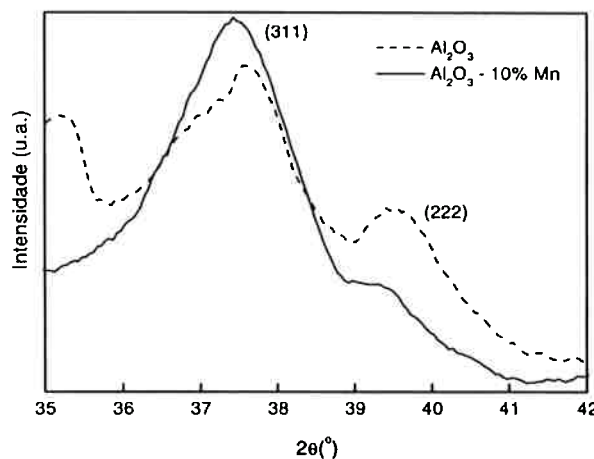


Figura 6: Curva de difração de raios X para alumina pura calcinada a 1080 °C e alumina-10% Mn calcinada a 975 °C centrada no pico de reflexão do plano (222).

[Figure 6: XRD of pure alumina calcined at 1080 °C and alumina with 10 mol% Mn calcined at 975 °C; (222) diffraction plane.]

temperatura de calcinação menor.

A coincidência dos valores críticos de transição observada para as estruturas contendo ou não o aditivo desacredita a origem destes na nucleação heterogênea ou transformação martensítica, como proposto. Os fatos vêm reforçar a origem da transformação numa associação de fatores energéticos e cinéticos. O tamanho crítico é fundamental para transformação, tendo sua origem na razão de energia de superfície e de rede do material, mas o alcance da configuração crítica pelo sistema é controlado por fatores cinéticos, que são modificados pela inclusão de aditivos tais como o íon Mn.

O efeito do Mn é progressivo com a concentração, desde

que a substituição na rede e desordenação da sub-rede do oxigênio é gradual. Uma saturação da rede pelo aditivo causaria a diminuição do efeito deste como agente redutor da temperatura de transição, desde que a cinética não seria mais alterada, já que a quantidade de defeitos é estável.

Após o alcance do tamanho crítico, as partículas devem sofrer transformação martensítica, ocorrendo reorientação das ligações, de maneira a minimizar a energia da rede a qual tem seu volume progressivamente aumentado [23, 25]. Tratando-se de reação exotérmica, desde que a minimização da energia da rede cristalina sobressai ao aumento da energia de superfície, a energia liberada é responsável por um aumento local da difusão dos átomos, os quais conduzem a um crescimento de grão acelerado, fazendo com que os picos de alfa-alumina no difratograma de raios X surjam inicialmente já definidos e finos [3].

CONCLUSÃO

A temperatura de transição $\gamma \rightarrow \alpha$ da alumina foi controlada pela adição de Mn. Com 10% em mol de Mn a temperatura foi diminuída para 1012 °C. Um tamanho crítico de partícula para a transição foi observado, sendo seu valor semelhante tanto para alumina pura quanto para alumina contendo 10% Mn. Esta observação associada à solubilização do aditivo na rede da alumina de transição, demonstrada por análises de difração de raios X, indica a dependência da transição tanto com fatores termodinâmicos como cinéticos. Isto é, um tamanho crítico de partícula para transição, dependente da razão entre a energia de superfície e da rede, é fundamental para ocorrência do processo, mas o alcance deste tamanho de partícula pelo sistema é dependente da cinética de crescimento de partícula, que por sua vez é dependente da ação de aditivos. No caso do Mn, o aditivo aumenta a difusão no sistema quando solubilizado, diminuindo a temperatura de transição, já que as partículas crescem mais rapidamente.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), Processos 96/09604-9, 99/10798-0 e 01/10053-7, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 603.
- [2] E. Dörre, "Alumina: processing, properties, and applications", Springer-Verlag Berlin, Alemanha, 1984.
- [3] R. C. Garvie, M. F. Goss, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1253.
- [4] J. E. Bailey, Z. M. Librant, D. Lewis, L. J. Porter, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **71**, 1(1972) 25.
- [5] S. Blonski, S. H. Garofalini, *Surf. Sci.* **295** (1993) 263.
- [6] J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, *Science* **277** (1997) 788.
- [7] R. B. Bagwell, G. L. Messing, P. R. Howell, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1833.
- [8] P. M. Kelly, L. R. Francis Rose, *Prog. Mater. Sci.* **47** (2002) 463.
- [9] F. W. Dynys, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 9 (1982) 442.
- [10] M. Ozawa, O. Kato, S. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 564.
- [11] D. L. Bye, G. T. Simpkin, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 8 (1974) 367.
- [12] L. A. Xue, I. W. Chen, *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 443.
- [13] K. Okada, A. Hattori, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 4 (2000) 928.
- [14] R. A. Shkrabina, N. A. Koryabkina, V. A. Ushakov, M. F. Lausberg, E. M. Moroz, Z. R. Ismagilov, *Kinetics and Catalysis* **37**, 1 (1996) 117.
- [15] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 465.
- [16] D. Gouvêa, R. L. Villalobos, J. D. T. Capocchi, *Mater. Sci. Forum* **299** (1999) 91.
- [17] J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvêa, E. Longo, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 3 (1996) 799.
- [18] G. J. Pereira, R. H. R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 277.
- [19] D. Gouvêa, A. Smith, J. P. Bonnet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33**, 10 (1996) 1015.
- [20] V. Jayaram, C. G. Levi, *Acta Metall.* **37** (1989) 569.
- [21] L. J. Alvarez, J. F. Sanz, M. J. Capitán, J. A. Odriozola, *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 463.
- [22] G. Urretavizcaya, A. L. Cavalieri, J. M. Porto López, I. Sobrados, J. Sanz, *J. Mater. Synth. Proces.* **6**, 1 (1998) 1.
- [23] R-S. Zhou, R. L. Snyder, *Acta Cryst.* **B47** (1991) 617.
- [24] Y-M. Chiang, D. Birnie, W. D. Kingery, "Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [25] B. C. Lippens, J. H. DeBoer, *Acta Cryst.* **17** (1964) 1312. (*Rec. 09/10/02, Ac.31/01/03*)

IX Anexo E

Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared *via Pechini's* method

M. C. Esteves¹, D. Gouvêa², P. T. A. Sumodjo¹

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo,

Av. Prof. Lineu Prestes 748, São Paulo, 05508-900 SP, Brasil

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,

Av. Prof. Mello Moraes 2463, 05508-900 São Paulo, SP, Brasil,

Abstract

Surface modification of ceramic powders is an important method to change and control the the properties of the material. Grain size, surface charge density and consequently the powder|surroundings interfacial properties can be modified by the use of additives. The surface properties of SnO₂-based powders doped with F, prepared via an organic chemical route derived from *Pechini's* method, was studied using infrared spectroscopy (FT-IR), surface area determination, X-ray diffraction (XRD) and dynamic electrophoretic mobility. The results showed that there is an F saturation concentration and above 5 molar %, the surface characteristics of the powder became constant. Addition of F to SnO₂ during powder preparation results in a powder with an acid surface (isoelectric point = 3.31) and small grain size. This work shows arguments that support the additives surface segregation.

Keywords: SnO₂, Pechini, Segregation, Dopants. Fluorine.

1. Introduction

Tin dioxide has been widely used in the ceramics and glass industry as base for pigments or as an opacifier [1]. However, because of its optical transparency and electrical conductivity (increased by doping), among other properties, make it suitable for many varied applications such as in gas sensors, in solar cells or as anodes for sewage or water treatment [2]. Indium doped tin oxide (ITO) films are widely used because of their high electrical conductivity and optical transparency. Based on the relative commercial success of that material, SnO₂ doping has become subject of many investigations. Several elements are being studied as potential additives, and we have studied the effect of added Fe and Mg on the properties of SnO₂ based powders [3]. The macroscopic properties of an oxide powder, such as catalytic activity, depend strongly on the acid/base characteristics of the oxide|surroundings interface. We have shown that the nature and content of the dopant control the characteristics of the powder such as grain size and surface charge density and therefore, the oxide|surroundings interface.

Literature already presents some studies on the use of fluorine as dopant for tin oxide [1,4-6]. However, most of the studies describe the effect of processing conditions and parameter on the characteristics of the resulting material and, therefore, there is still a lack of basic studies to explain and rationalize the achieved results. To have a better understanding of the effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders, this paper discusses the resulting surface characteristics of fluorine doped tin oxide powders prepared *via Pechini's* method in terms of the mechanism of dopant incorporation into the powder. The powders were characterized using X-ray diffraction (XRD), dynamic electrophoretic mobility, infrared spectroscopy (FT-IR) and surface area determination.

2. Experimental Procedure

SnO₂ powders were prepared using a modified Pechini method, as described elsewhere [3]: (a) the cationic precursor was prepared by mixing 20.6 wt.% tin citrate, Sn₂·(C₆O₇H₄)·H₂O, (prepared from SnCl₂) with 47.7 wt.% citric acid and 31.7 wt.% ethylene glycol. Enough HNO₃ was added to the mixture to assist the complete dissolution of the citrate; (b) polyesterification of the mixture at a temperature between 180 and 200 °C; and (c) thermal decomposition in two stages: pre-heating at 450 °C for 4 hours; after desagglomeration, the solid was heated at 500 °C for 15 hours. Dopant was added in the form of HF before the calcination step. Powders were prepared containing 1, 5 and 10 molar % F (nominal concentration).

The specific surface area of the powders was measured using a S_{BET} – Micrometrics Gemini III 2375 Surface Area Analyser and the electrokinetic mobility was determined by electrokinetics sonic amplitude, ESA, measurements. For these measurements, aqueous suspensions of the powders (1 vol.%) were prepared. To prepare the suspension the powder and the corresponding amount of water were mixed and ball milled for 16 hours. Milling was necessary to break the agglomerated material resulting from the calcination. Titration of the suspensions to determine the isoelectric point (IEP) was carried out using 2 M HNO₃ and 2 M KOH. Physical and chemical characteristics of the powders were determined by XRD (X-ray Diffractometer, X Bruker AXS Model D8 Advance) and FT-IR spectroscopy (Magna 560 Nicolet). Thermogravimetric studies (Shimadzu TGA-50; air atm, 50 mL/min; 10 °C/min) were performed in two different conditions: (a) under dry atmosphere; and (b) under high water vapour content atmosphere.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the XRD patterns for the SnO₂ powders with different F content. It shows that addition of the dopant did not result in the development of new crystal orientations or changes in preferential orientations. Hence, independently of the presence or absence of the dopant the material is constituted of one single phase, tetragonal SnO₂. Figure 2 shows a blow-up of the XRD pattern for the peak corresponding to the (110) orientation for the non-doped SnO₂ and doped with 10 molar % F. It is clearly seen that the presence of the dopant did not alter significantly the position of the XRD peak but decreased slightly its intensity. The same behavior was already observed for Fe and Mg doping [3]. This observation is strong evidence that the addition of a dopant in the processing of SnO₂ powders does not favor the formation of a solid solution and therefore, the only reasonable explanation is that F segregates to the surface. Solid solution formation is the most common explanation for additive action. Additive species enter the grain structure causing the development of defects, which are responsible for electric conductivity improvement. Given that we did not observe the formation of a solid solution, increase in conductivity and transparency of SnO₂ films and ceramics by the incorporation of dopants cannot be rationalized using that model. A possible explanation for the effect of the additive on the observed conductivity changes is the lowering of the potential barrier between grains by the presence of the segregated dopant in the grain boundaries. Additionally, the observed peak enlargement is an indication that the presence of the dopant decreased the crystallite size. Particle size, calculated using the Scherrer formula [7], decreased from 15 to 10 nm with increasing additive content.

As expected from the XRD analysis, the effect of additive content on the surface area of the powder is to increase the area with increasing dopant content (Figure 3). With the addition of 10 molar % F there was an increase of 46 % in the surface area. It

shows that the surface area of the SnO₂ powder increased sigmoidally with the content of added F. After an initial linear increase of the surface area with the additive concentration, it tended to attain a constant value for F content > 5 molar %. From this observation it can be inferred that there is an F saturation concentration and therefore, above an F concentration of 5 molar %, certain characteristics of the material would remain constant.

If fluorine segregates to the surface, surface charge density would be strongly negative or at least, more negative than the undoped material. Dynamic electrophoretic mobility measurements show exactly this behavior (Fig. 4). A shift in the IEP (isoelectric point) to more acid values is observed whilst the oxide is doped with F. Because the surface density charge is becoming more negative, more acid is needed to neutralize the surface. Moreover, the effect is little affected by doubling the additive content, supporting the suggestion that there is an additive saturation concentration between 5 and 10 molar % of fluorine. Processing SnO₂ under dopant saturation conditions yields a powder showing determined interfacial characteristic, i.e., minimum IEP and maximum surface area. Table 1 shows IEP values for SnO₂ doped with an anion (F, from fig. 4) and with cations (Fe and Mg, from previous results [3]). It shows that the IEP for SnO₂-based powders shifts to more positive values with the dopant in the following sequence: Mg > Fe > F. The observed acidity of SnO₂-based powders containing Fe or Mg as dopant was already discussed elsewhere [3]. The main conclusion that can be drawn from Table 1 is that depending on the dopant, one can choose the surface charge of the tin oxide powder just by choosing the correct dopant and its content. The use of one of the studied additives allows the preparation of doped tin oxide with surface charges that can vary from acid values up to basic ones. Hence, by changing the surface charge, the affinity of tin oxide in different media can be controlled.

Reflectance infrared spectra (DRIFT) for the undoped SnO₂ powder and for the oxide containing different doping concentrations are shown in Figure 5. The sample containing no dopant shows a spectrum having two bands: 3700 and 3480 cm⁻¹. These bands refer to –OH surface groups [8]. Presence of F in low concentration (1 molar % F) diminished the intensity of the bands and, for higher F content, they were totally suppressed. However, it is important to highlight that the noise *vs.* signal relation becomes worse to the doped powders. It happens because the grains become too small. Then, one cannot assure if these bands were really suppressed. The bands between 2000 and 1000 cm⁻¹, related to adsorbed water, shows the same behavior. A more detailed IR study about the tin oxide system was already done [ref dos alemães], showing that the SnO₂ surface is very sensible, and depending on the way the powder is prepared and stored, these bands can vary. Therefore, fluorine addition can really be changing the surface hydroxyl groups.

In order to obtain more information about water adsorption, thermoanalysis were performed. Results showed some differences in water adsorption for the samples kept under dry atmosphere (fig.6). As can be seen, fluorine is modifying the adsorption mechanism because there are two more types of water adsorbed in the doped powder (37 and 48 °C). It probably happens due to hydrogen bonds between water and fluorine. Moreover, when treated under a high water vapour content atmosphere, 10% F powders present less relative water adsorption. Undoped powder showed around 16,5% of water content, while 10% F powder showed around 15,3%, but its surface area is 46% greater.

Although the infrared results are not totally reliable, the other techniques were able to assure that fluorine addition occurs onto the powder surface. Moreover, it clearly causes changes in the surface properties of the powder and influence the grain size.

4. Conclusion

Fluorine doped tin oxide were prepared *via* Pechini's method. FT-IR, XRD, surface area determination and dynamic electrophoretic mobility were used to characterize the powders.

The presented results show modifications on the grain surface when fluorine ions are added, yielding to changes in the isoelectric point to more acid values plus a surface area increase. Furthermore, XRD shows no solid solution formation, the only phase being tetragonal SnO₂, confirming that the additive is only segregating onto the grain surface. The surface energy is probably reducing due to the fluorine presence, which explains the increase in the surface area.

The surface segregation of additives was already showed in previous studies, but using cations as dopants. However, this paper presents the same behaviour when using an anion. Moreover, the use of halogens as tin oxide additive is very interesting, since they do not absorb visible light. So, these kind of material has a good potential to be either applied as transparent and conducting films, or simply as an additive to improve the tin oxide ceramic's qualities without changing its colour.

Acknowledgements

Financial support from the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) is gratefully acknowledged.

References

- [1] H. Cachet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance, *Thin Solid Films* **388** (2001) 41.
- [2] C. Longo, G. Abadal, F. Sanz, P.T.A. Sumodjo, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2169.

- [3] G. Pereira, R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *App. Surf. Sci.*, **195**, (2002) 277.
- [4] M. Soliman, M. Hussein, S. El-Atawy, M. El-Gamal, *Renewable Energy*, **23** (2001) 463.
- [5] M. Mwamburi, E. Wäckelgard, A. Roos, *Thin Solid Films*, **374**, (2000) 1.
- [6] S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasamy, *Materials Science and Engineering*, **57**, (1999) 127.
- [7] B.D. Cullity, **Elements of X-ray Diffraction**, 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1978, p. 91.
- [8] P.G. Harrison, A. Guest, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83** (1987) 3383.
- [9]
- [10] P. Marcos, D. Gouvêa, *Cerâmica* **48**, 308 (2002) 187.

Table 1. Isoelectric point of SnO₂-based powders with different dopant elements and contents. (*) Data from ref. [3].

Additive concentration	isoelectric point		
	Fe (*)	Mg (*)	F
0%	3.85	3.85	3.85
5%	5.75	9.73	3.26
10%	6.73	10.87	3.31

Caption to the Figures

Figure 3: Effect of the additive concentration on the surface area of the oxide powder.

Figure 4: Electrokinetic mobility vs. pH for undoped and fluorine doped (5 and 10% mol) SnO₂ powders.

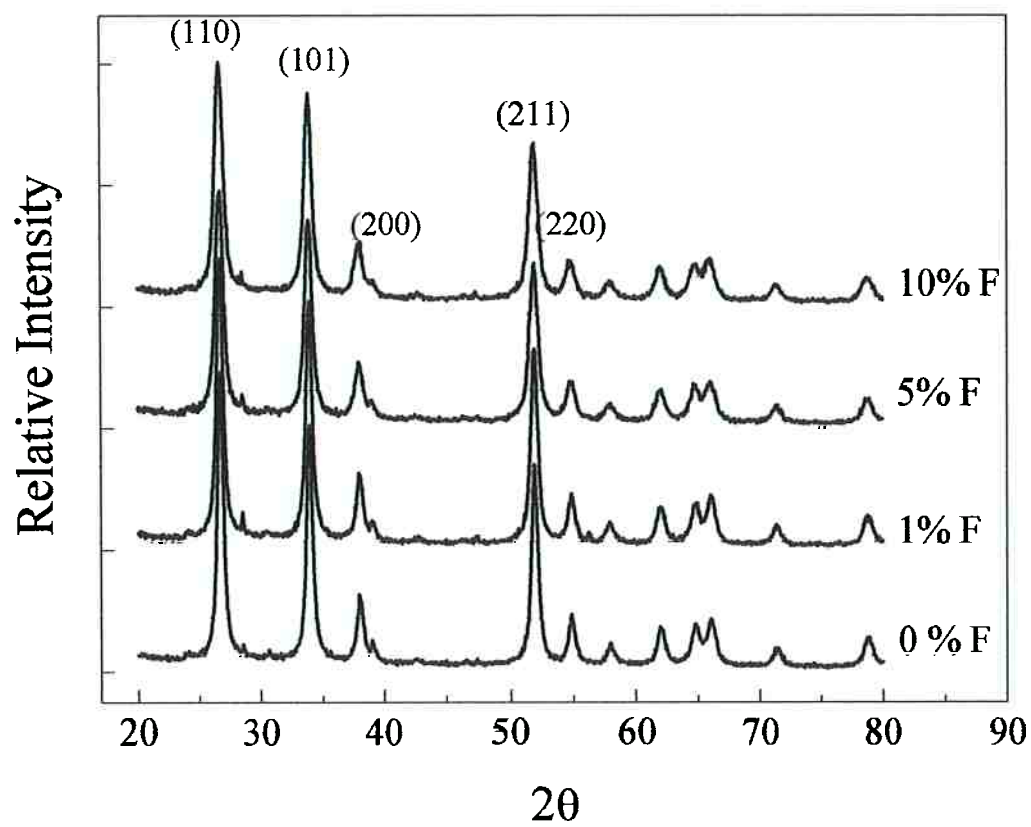


Figure 1

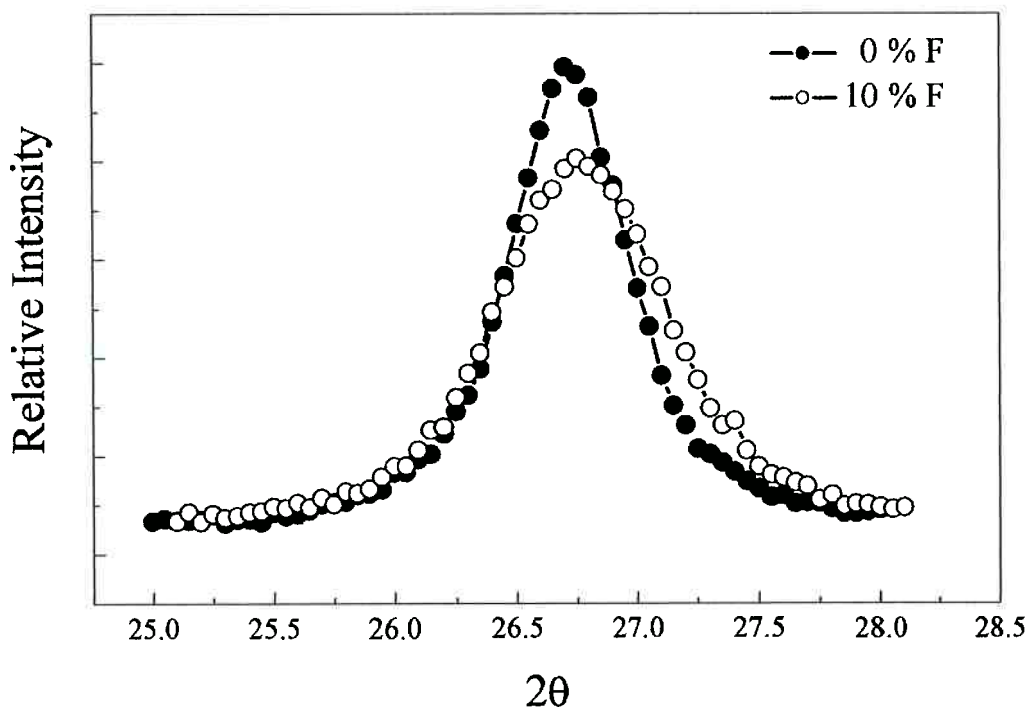


Figure 2

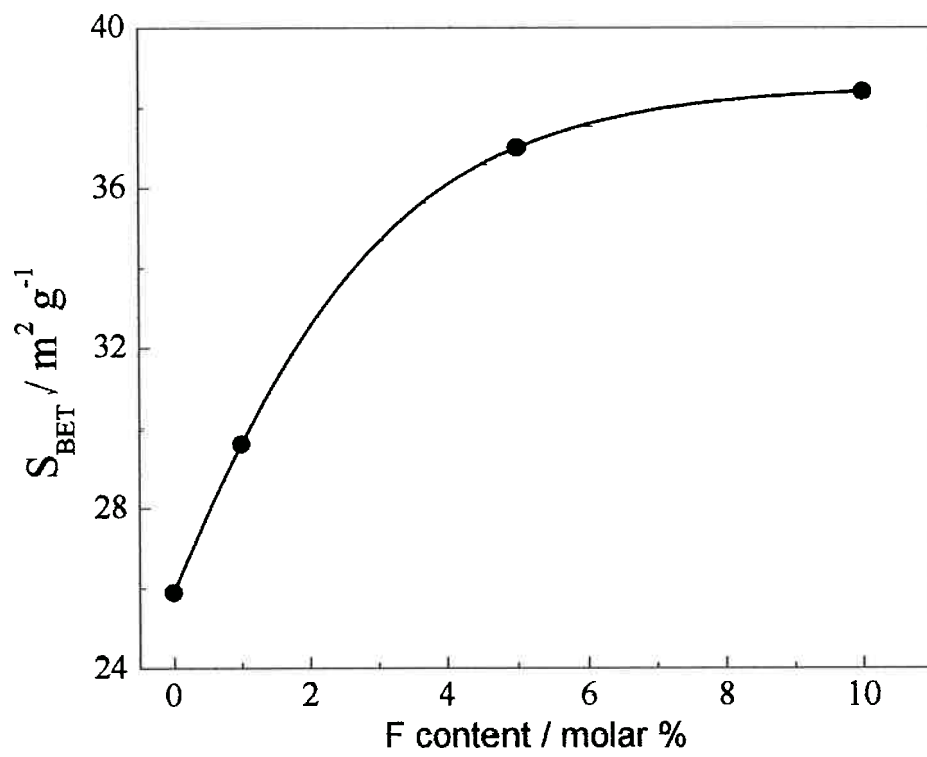


Figure 3

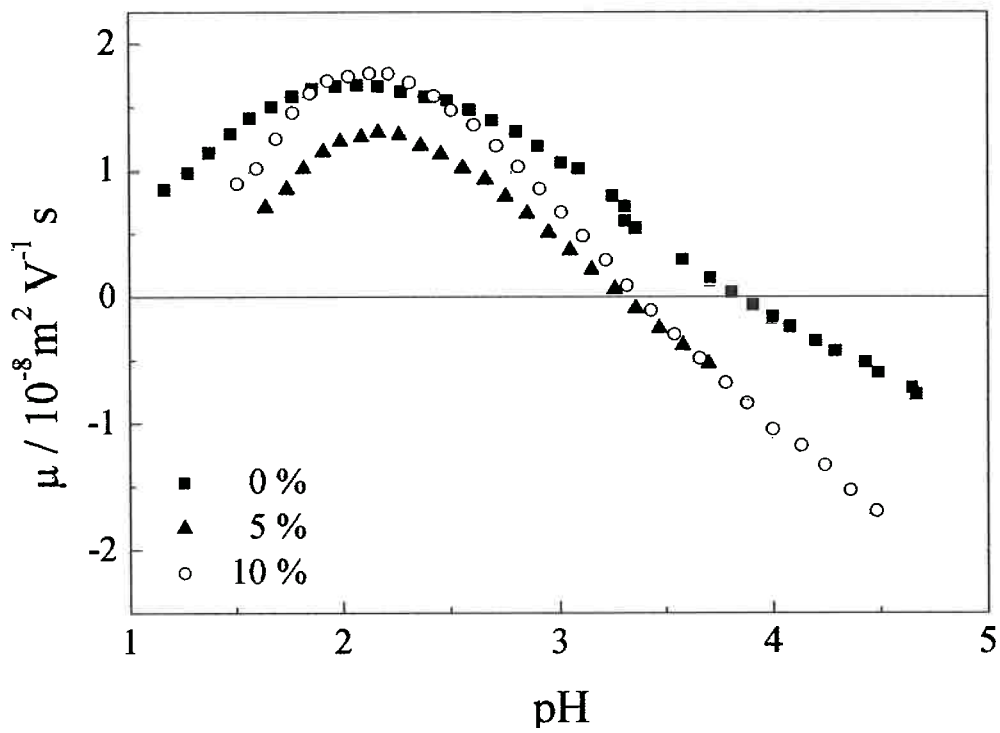


Figure 4

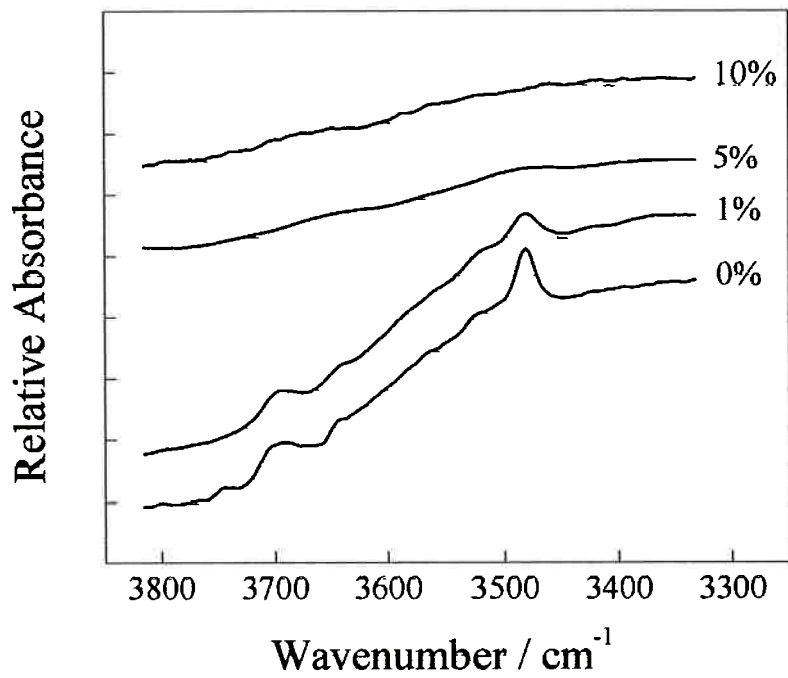
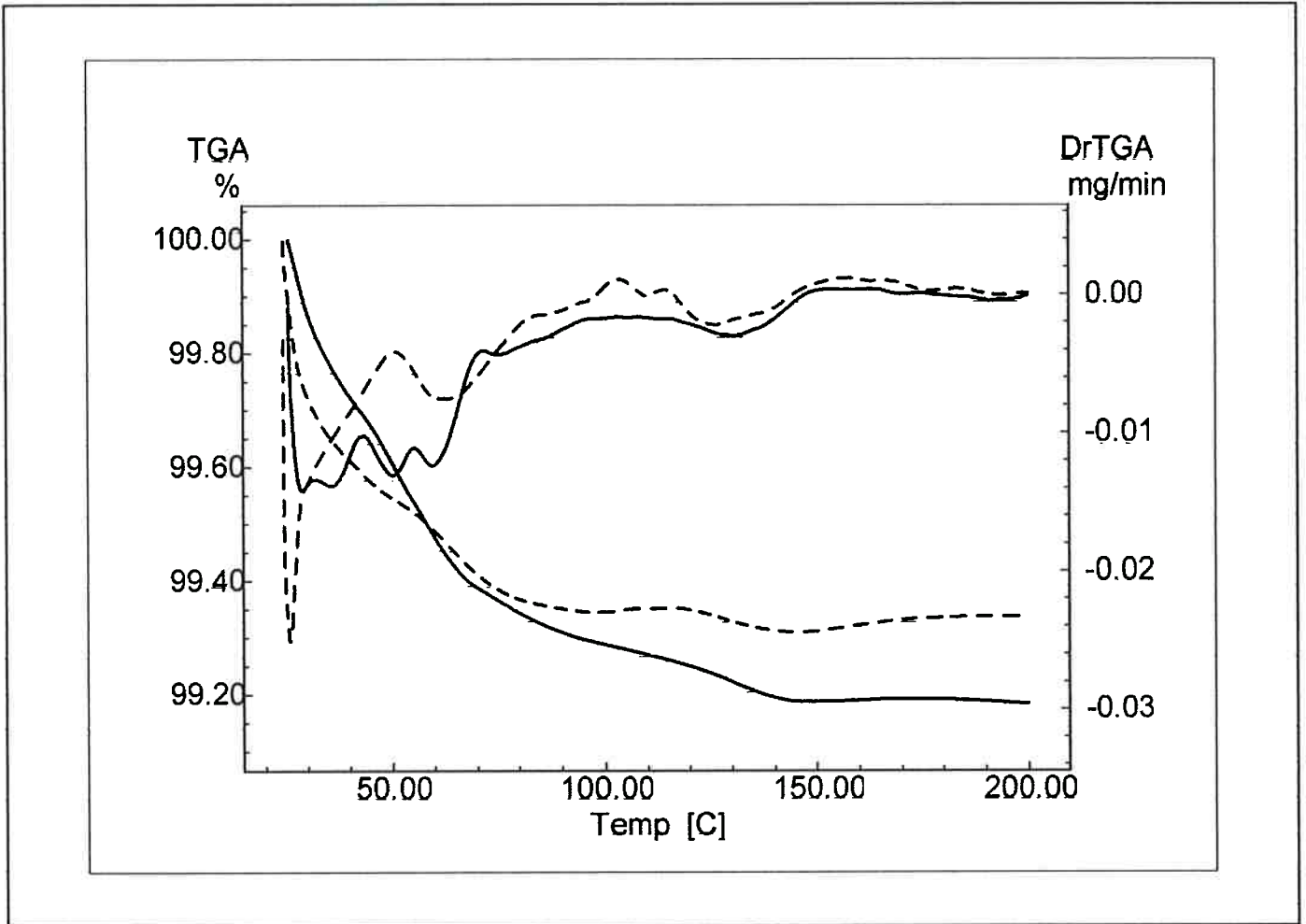


Figure 5

figure 6 – tracejado é o puro.



X Anexo F



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Surface Science 217 (2003) 194–201

applied
surface science

www.elsevier.com/locate/apsusc

Sintering: the role of interface energies

Douglas Gouvêa, Ricardo H.R. Castro*

*Department of Metallurgical and Materials Engineering, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo,
Avenida Prof. Mello Moraes 2463, SP 05508-900, Brazil*

Received 16 August 2002; received in revised form 16 August 2002; accepted 22 March 2003

Abstract

Sintering has been recognized as a complex evolution of microstructure during thermal treatments. The densification in such process is usually attributed to diffusion parameters, i.e. certain mass transport mechanisms would promote densification and others would not. In this work, a new model demonstrating that the interface energies are determinant factors in the densification is drawn. Considering that the mass transport mechanism of grain growth is the same as that of pore elimination, and supposing some reasonable hypothesis about the geometric evolution during sintering, densification is related to the dihedral angle of the system. Since the dihedral angle is directly proportional to interface energies, the ratio between grain surface and grain boundary energies determines densification. Good agreement of the numerical predictions with the experimental data was obtained.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.20.E; 68.35.M; 68.35; 61.72.M

Keywords: Sintering; Model; Interface; Energy; Dihedral angle

1. Introduction

Sintering is the common term for the process by which a slight (non-densification) or large (densification) reduction in pore volume occurs when heating a powder compact to temperatures close to melting. The process has been recognized as a very complicated evolution of microstructure through the action of several different transport mechanisms [1]. Therefore, though the phenomenon has been studied for several years, many of the qualitative and mathematical models attempting to describe the several stages of sintering [2–4] are restrict to specific systems, and there is a lack of any unified theory to explain sintering.

The most general concept of sintering is the interface elimination process, i.e. the particles sinter together by atomic motions that act to eliminate the high surface energy associated with an unsintered powder [5]. Therefore, during the process, the total free energy of the system would decrease. Such variation of the total free energy can be described by $dG = \sum \sigma_j dA_j$, where dG is the total free energy variation, σ_j and dA_j are the interface energy and interface area variation, respectively, of the interfaces named j ($j = \text{GB}$ for grain boundary or P for pore) [6].

In initial sintering stage models, $\sigma_{\text{GB}} dA_{\text{GB}}$ is usually considered negligible in relation to $\sigma_{\text{P}} dA_{\text{P}}$ and, hence, $dG \approx \sigma_{\text{P}} dA_{\text{P}}$. Therefore, the curvature difference between the grain and the neck would provide the driving force for necking and sintering process would be a phenomenon limited only by kinetic factors. Based on this approach, it is widely

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-5240;
fax: +55-11-3091-5421.
E-mail address: ricardo@cecm.usp.br (R.H.R. Castro).

accepted the fact that the source and sink of matter, as well as the mass transport mechanisms are the determinant parameters in predicting densification [6]. Consequently, densification would fail to occur when surface diffusion and/or evaporation–condensation are the main mass transport mechanisms, because grain growth, and a consequent driving force reduction, would take place [6].

This approach is satisfactorily applicable to describe sintering of most metal powder systems as a result of the non-directional bonds, and consequent low grain boundary energies. However, due to the high-energy and directional bonds, and the surface energy anisotropy of ceramic materials, one may expect high-energy grain boundaries in such systems, and, hence, $\sigma_{GB} dA_{GB}$ could not be negligible in relation to pore energy, e.g. grain boundary energy in Al_2O_3 has been established to be almost half the surface energy of the most stable surface of alumina [7,8].

Despite such fundamental differences, the low-energy grain boundary approach has been extensively used to describe ceramic sintering. Therefore, some experimental data showing simultaneous pore and grain growth with no significant densification, especially in specific atmospheres for several ceramic materials (such as ZnO [9], ZrO_2 [10], TiO_2 [11] and Fe_2O_3 [12]) are always explained, based on the approach, considering surface diffusion and evaporation–condensation as the main mass transport mechanisms in all cases. Similar phenomenon was observed in SnO_2 studies; however, it is independent of the atmosphere type [13].

Nevertheless, prior to diffusion mechanisms, some data suggest that the low-energy grain boundary approach may hide thermodynamic barriers for densification related to $\sigma_{GB} dA_{GB}$. In the specific case of SnO_2 , for instance, a very low concentration of manganese oxide (0.3 mol%) is sufficient to reach a high degree of densification ($\geq 97\%$ of the theoretical density). Moreover, the densification begins to occur when a critical concentration of manganese is reached in the grain interface [14]. As the spontaneous segregation of additives on surface is directly related to an surface energy reduction, and segregated additives should not markedly alter diffusion mechanisms [6,15,16], one may conclude that densification or not during solid state sintering is determined by the relationship between grain boundary energy and

surface (pore) energy. Therefore, especially for ceramic systems, grain boundaries energies could not be neglected in considering dG for densification. This work proposes to construct a model based on the above premise, integrating the contribution of interface energy of grain boundary to the solid state sintering by considering the same mass transport that promotes grain growth contributing to the densification.

2. Relationship between grain growth and pore elimination—the model

Grain growth and densification are generally considered antagonistic phenomena because the particle size increase would lead to a decrease in the grain curvature and, thence, a reduction in driving force for densification. However, some reports have already presented ideas that do not agree with this traditional picture. Kellett and co-worker suggested that the grain growth enhances densification by changing the equilibrium dihedral angle [17,18]. Moreover, it is reported that a minimum energy is attained when the dihedral angle reaches a state of equilibrium. Actually, one observes that grain growth and densification may arrive simultaneously during sintering [2–4]. In this section, a mathematical relationship between grain growth and pore volume elimination is drawn, considering that the mass transport mechanism of grain growth is the same as that of pore elimination.

Consider an interface layer of thickness δ in the grains of 1 g of a powder material. For large grains (diameter $\gg \delta$), the interface volume may be written as follows:

$$V_i = S\delta \quad (1)$$

where S is the specific surface area. Assuming symmetrical grains, Eq. (1) can be rewritten as

$$V_i = \frac{6\delta}{\rho_T D} \quad (2)$$

where D is the average grain size and ρ_T is the theoretical density of the material. The derivative of Eq. (2) is given by

$$dV_i = -\frac{6\delta dD}{\rho_T D^2} \quad (3)$$

Since apparent density of a porous ceramic, ρ , can be expressed by

$$\rho = \frac{1}{V_p + (1/\rho_T)} \quad (4)$$

where V_p is the pore volume of a powder compacted containing 1 g of material, the variation of the pore volume, dV_p , with respect to density is

$$dV_p = -\frac{d\rho}{\rho^2} \quad (5)$$

Considering the interface and bulk densities equals and unaltered during the whole process, the solid skeleton volume should also be constant, and the following condition is necessary:

$$V_b + V_i = \text{constant} \quad (6)$$

where V_b is the total grain bulk volume for 1 g of material. Hence, the V_b increasing during grain growth can be related to the interface volume change by

$$dV_i = -dV_b \quad (7)$$

At this point, one may argue that the matter flux at the interface layer originates from the mass transport from the interface towards the grain bulk. This same matter flux would be responsible for both grain growth and pore elimination (when occurring). Therefore, we may state, as a hypothesis, the simple relationship between the volumes derivatives:

$$dV_p = -K dV_b \quad (8)$$

where K is a proportionality factor and, hence,

$$dV_p = K dV_i \quad (9)$$

Combining Eqs. (3), (5) and (9), we obtain a relationship between grain growth and density:

$$\frac{dD}{D^2} = \frac{\rho_T}{6K\delta} \frac{d\rho}{\rho^2} \quad (10)$$

Integrating the expression above, using the initial grain size, D_0 , and the initial density, ρ_0 , as the low integration limit, we obtain

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = \frac{\rho_T}{6K\delta} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (11)$$

Rewriting, a simpler general expression for the grain size variation as a function of density appears

$$\frac{1}{D} = A \frac{1}{\rho} + B \quad (12)$$

where $A = \rho_T/6K\delta$ and $B = -A(1/\rho_0) + (1/D_0)$.

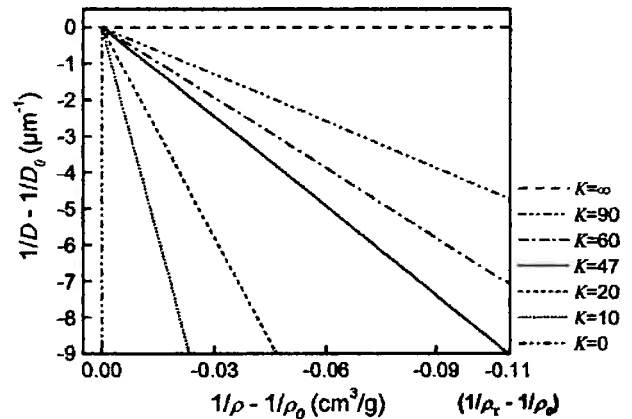


Fig. 1. Plot representation of the Eq. (12) for different K values.

Simulations of Eq. (12) using different K values are shown in Fig. 1. Without loss of generality, ρ_T was set as 6.95 g/cm^3 (SnO_2 theoretical density), $\rho_0 = 3.95 \text{ g/cm}^3$, $D_0 = 0.11 \mu\text{m}$ and $\delta = 0.335 \text{ nm}$ [19]. The figure demonstrates that K is closely related to the microstructure of the powder: when $K \rightarrow 0$, there would be grain growth without densification, and when $K \rightarrow \infty$, densification without grain growth would occur. Simultaneously grain growth and densification is predicted for all other values of the K factor (between 0 and ∞). Note that K appears as a densification factor, i.e. K value determines the capability of a system to densify during the grain growth.

Besides, an interesting consequence of the approach is the appearance of a critical value of K , below which the system does not reach theoretical density, even for infinite grain growth. Therefore, the non-densification behavior would not be related to inefficient mass transport mechanisms, but to an insufficient driving force to pore elimination.

2.1. Verification of the model by experimental results

Due to the large amount of information available about grain size and apparent density during isothermal sintering of different ceramic and metallic powders, the validity of the proposed model could be easily studied. The model was successfully applied in almost all systems and the considered hypothesis in Eq. (7) was satisfactory. Here, we present just a selection of some data that emphasize the importance of the interfaces during sintering and

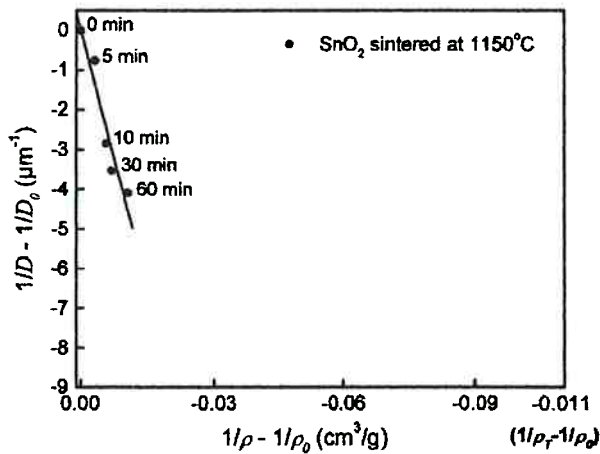


Fig. 2. $(1/D - 1/D_0)$ vs. $(1/\rho - 1/\rho_0)$ plot of SnO_2 sintering data at 1150°C in air.

data of materials with extremely high or low densification.

Fig. 2 compiles grain size and density data of SnO_2 sintered at 1150°C in air for different times. Samples were fast firing sintered and experimental procedures were described previously [14]. $(1/D - 1/D_0)$ versus $(1/\rho - 1/\rho_0)$ plot follows Eq. (11), and SnO_2 sintering is marked by grain growth and the absence of densification. As expected, K is close to zero ($K \cong 8.0 \times 10^{-6}$) and was calculated considering $\delta = 0.335 \text{ nm}$ [20], $D_0 = 0.11 \mu\text{m}$ and $\rho_T = 6.95 \text{ g/cm}^3$, tin oxide theoretical density. K determines when densification will occur, i.e. for this particular system, K is close to zero, and densification is not observed even for long time sintering. However, sintering for 60 min (as presented in Fig. 2) is unnecessary, since the first few points of the curve are sufficient to predict K and doubtless preview non-densification.

Several authors have extensively studied alumina sintering. Thompson and Hammer [20] reported the influence of sintering atmosphere in grain size and density of alumina at 1850°C . The report showed that, during alumina sintering, the presence of moisture in the H_2 sintering atmosphere drastically changes the relation between grain size and density. Fig. 3 shows data for alumina sintered in both moisture H_2 and dry H_2 atmospheres. $1/D$ versus $1/\rho$ was plotted instead of $(1/D - 1/D_0)$ versus $(1/\rho - 1/\rho_0)$ for didactic reasons. The plots accord with Eq. (11) and indicate that water increases the potential for densification of the system, since K for moisture H_2 atmosphere is greater than that

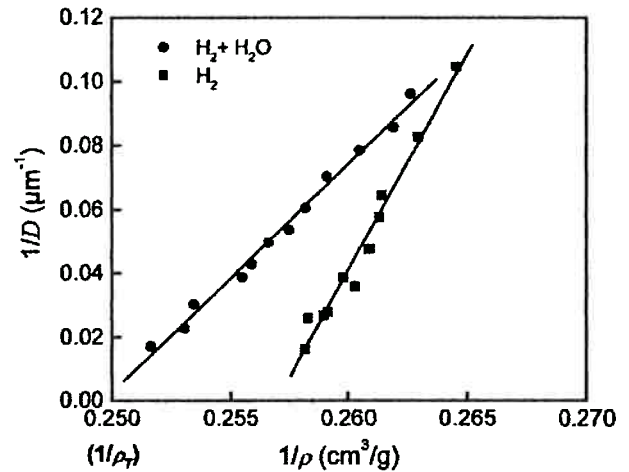


Fig. 3. $1/D$ vs. $1/\rho$ for alumina sintered in H_2 atmospheres at 1850°C with and without moisture—data from [21].

for dry H_2 . Therefore, full densification is exclusively expected in alumina sintered in moisture H_2 . One knows that the sintering atmosphere fundamentally influences surface energies of the materials. As will be seen in the next section, such influence in the surface energies must be directly related to the observed distinct K values.

Density and grain size data for alumina powders containing MgO sintered at 1700°C for different times show similar linearity (Fig. 4) [21]. The beneficial role of MgO for Al_2O_3 densification and abnormal grain growth control is well known. Despite the mechanisms by which MgO acts are not clear, grain

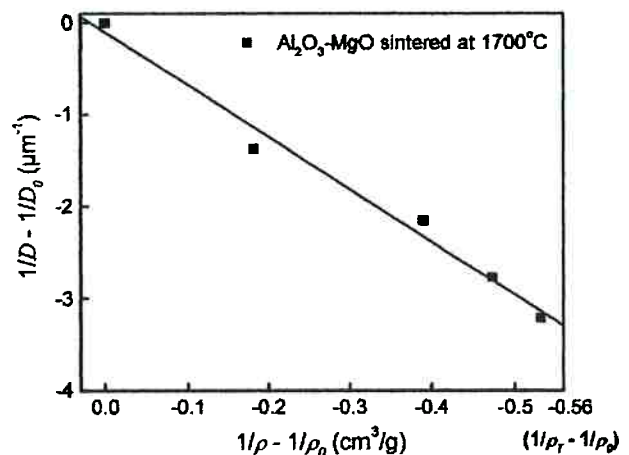


Fig. 4. $(1/D - 1/D_0)$ vs. $(1/\rho - 1/\rho_0)$ for MgO -doped alumina sintered at 1700°C for different times—data from [22].

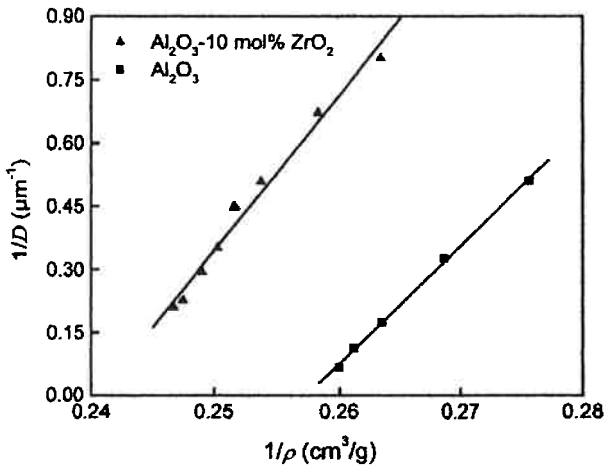


Fig. 5. $1/D$ vs. $1/\rho$ for alumina and alumina– ZrO_2 —data from [26].

boundary energy is certainly involved [6] and segregation of the additive to interface is observed [22–24]. Again, interface properties seem to play an important role in the densification of the powder.

Zhao and Harmer proposed a model for simultaneous densification and grain growth considering pore size distribution during microstructure developments [25]. Grain sizes and densities of sintered alumina and alumina 10 vol.% ZrO_2 with large pores generated by incorporating latex spheres into the powders before firing were studied. The results are plotted according to Eq. (12) in Fig. 5 and the expected linear behavior is observed. The non-densification behavior, attributed to the high-coordinated pores by Zhao and Harmer, were predicted, demonstrating the applicability of the model to powder mixtures.

Although ceramic sintering was the main objective of the model, experimental data prove that it is also functional for metal systems. For instance, Aigeltinger and Drolete [26] studied the evolution of the grain size and the density during the sintering of metallic Fe at 870 °C. Fig. 6 represents $1/D$ versus $1/\rho$ plot for the metal sintering. Good agreement with the proposed model is observed.

For all systems, the model proposes K as a densification factor, which determines when or not densification occurs. However, the nature of the factor is not clear. K was introduced as a proportionality element to entail pore and bulk volumes variations during sintering. However, the experimental data

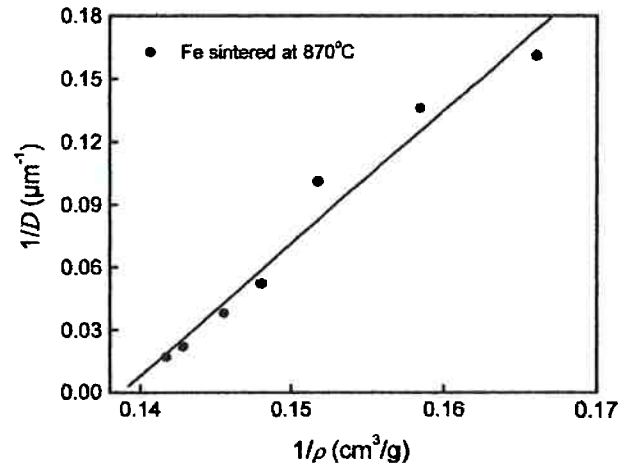


Fig. 6. $1/D$ vs. $1/\rho$ representation of Fe samples sintered at 870 °C—data from [26].

above suggest it would seem likely that it is related to interface properties.

2.2. K factor—geometric approach

A simple geometric approach of sintering may be constructed considering spherical grains organized in an ideal simple cubic arrangement to study K factor origin. The grain volume in such model would be given by

$$V_G = V_S - 6V_{SS} \\ = \frac{1}{3}\pi R^3[4 - 6(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)] \quad (13)$$

where V_G is the grain volume, V_S the volume of a sphere and V_{SS} is the volume of the sphere section due to neck formation during sintering. Note that, before sintering occurs, V_{SS} is zero, and $V_G = V_S$. R is the radius of the grain and θ is the angle shown in Fig. 7.

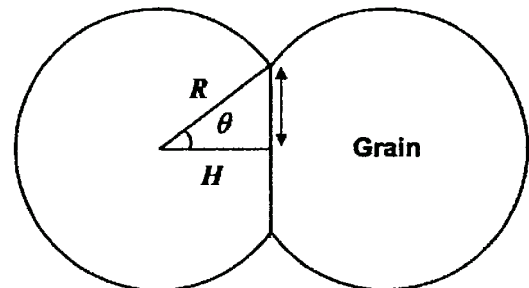


Fig. 7. Neck formation during sintering: R = grain radius; H = distance between grain center and grain boundary; and θ = angle between R and H .

We considered that the pores are not enclosed inside the grains and that pore volume can be calculated by the simple geometric formula:

$$V_P = V_{\text{cube}} - V_G = 8H^3 - V_G = 8(R \cos \theta)^3 - V_G \quad (14)$$

which refers to the holes created when grains are arranged in the proposed simple cubic system. V_{cube} is the volume of an imaginary cube joining the centers of the grains and H is the distance between the grain center and the grain boundary (Fig. 7).

For 1 g of material, one may calculate the number of pores, based on the proposed arrangement, by the ratio between the volume of 1 g of material and the pore volume established in Eq. (14). Therefore,

$$N = \frac{V_{\text{gram}}}{V_G} = \frac{1}{V_G \rho_T} \quad (15)$$

where N is the number of pores and V_{gram} is the volume of 1 g of material. Using Eq. (4) and considering the total pore volume of 1 g of material equal to NV_P , we may write an expression for $\rho(\theta)$:

$$\frac{\rho}{\rho_T} = \frac{4\pi - [6\pi(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)]}{24 \cos^3 \theta} \quad (16)$$

Since $\cos \theta$ is H/R (Fig. 7), Eq. (16) gives us a relationship between the grain size, the neck dimension (H) and the density of the material. To simulate sintering, a generic kinetic relation ($R^n - R_0^n = kt$), with $n = 3$ [6], may be used to calculate grain size evolution as a function of time, during an isothermal sintering. While grain size changes, neck formation also occurs, and is computed by the distance between the center of the grain and the grain boundary (H). As a preliminary approach, we may suppose H linearly varying with R , and, therefore,

$$\frac{\Delta H}{\Delta R} = \omega = cte \quad (17)$$

with $0 < \omega < 1$. We have, then,

$$H - H_0 = \omega(R - R_0) \quad (18)$$

and,

$$H = \omega(R - R_0) + R_0 \quad (19)$$

Despite the simplicity of such geometric model, Fig. 8 shows that it fits the experimental results for

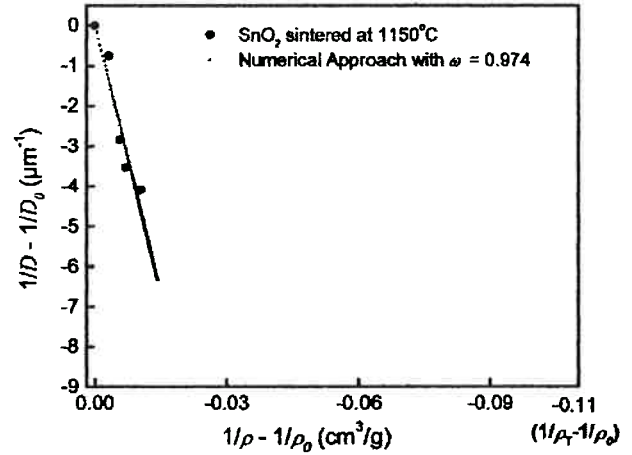


Fig. 8. Calculated densities calculated by the geometric model. The model fits SnO₂ experimental data when $\omega = 0.974$.

SnO₂ sintering. Grain size evolution was computed numerically up to 3000 min of sintering, establishing the parameters $R_0 = 0.11 \mu\text{m}$, $\rho_T = 6.95 \text{ g/cm}^3$, $n = 3$ and $k = 10$. Different k values were tested in the simulations, but it appears unimportant in the densification path of the system. The factor interferes exclusively in the kinetic of the microstructure evolution. Calculated densities fit experimental results when the proportionality constant ω is stated as 0.974. Since θ is directly related to ω , this value represents an evolution of the angle from zero, when there is not neck, up to 13° .

Surprisingly, the model fits all other experimental results adequately adjusting ω . Therefore, ω is particular for each system and, moreover, since it determines the angular coefficient of $(1/D - 1/D_0)$ versus $(1/\rho - 1/\rho_0)$ plot, it “predicts” densification, just like K does. Therefore, a close relationship between these factors is found. When $K \rightarrow 0$, θ does not significantly vary during sintering, and a small final angle is reached (little densification is observed). However, if $K \rightarrow \infty$, θ increases up to the total densification.

However, it is of great importance to note that θ is nothing but half the dihedral angle. Therefore, the model reinforces the statements of Kellett and co-worker [17,18] that suggested a relationship between densification and dihedral angle. The dihedral angle is determined by the equilibrium between surface energy and grain boundary energy, according to equation [6]:

$$2\gamma_P \cos \theta = \gamma_{GB} \quad (20)$$

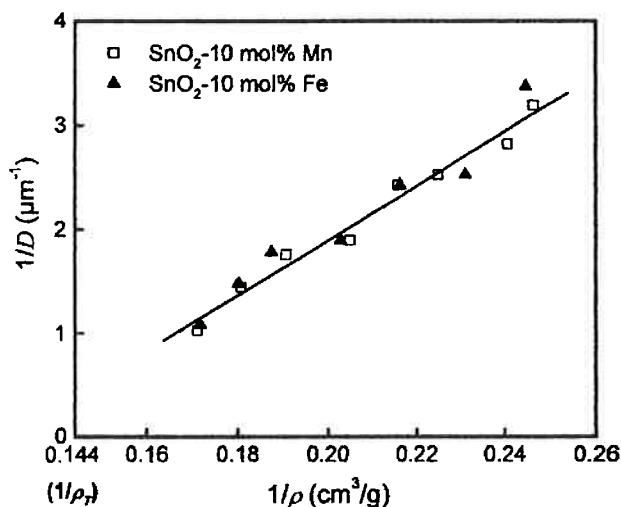


Fig. 9. $1/D$ vs. $1/\rho$ for SnO_2 doped with 1 mol% of Fe or Mn, sintered at 1175 °C [14].

where γ_p is the energy of the grain surface (pore) and γ_{GB} is the energy of the grain boundary. A relationship between K and interfaces energies emerges. Eq. (20) may be rewritten as

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{GB}}{2\gamma_p} \quad (21)$$

When $\cos \theta$ approaches one ($K \rightarrow 0$), surface (pore) energy is half the grain boundary energy, and little densification will occur. When $\cos \theta$ approaches zero, the surface energy should be drastically greater than the grain boundary energy to maintain the established relationship. In such case, densification would be favorable. Note that the angle, and thence K , is a consequence of the energy balance between grain boundary and pore surface. The manipulation of the interfaces energies will govern densification during sintering. Thus, as suggested in the last section, additives may change interface energies and, therefore, benefit or not densification.

Fig. 9 shows the influence of additives in SnO_2 sintering. When comparing with Fig. 1, it becomes clear that both Fe and Mn promote densification. Both additives are known to act on SnO_2 interfaces [14,15]. The additives modify the pore and grain boundary energies and promote a favorable ratio (K) for densification. Finally, the situations demonstrate that the effect of grain boundary energy in driving force for densification is an important and non-negligible parameter.

3. Conclusions

A densification factor, K , was introduced hypothesizing a linear relationship between the variation of the bulk volume and the pore volume. The approach successfully fitted sintering experimental data and the factor is directly related to the system densification or not. A geometric model of the sintering clarified the K attributes. The model related the factor to the dihedral angle, establishing that the higher the final dihedral angle, the higher the densification of the system. Since the dihedral angle is defined as the ratio between the pore energy and the grain boundary energy, such ratio would, therefore, determine the capability of densification of a system. Additives are a good solution to control the interfaces energies and, therefore, to promote densification of the system.

Acknowledgements

The authors wish to thank Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (proc. 99/03375-6, 97/06152-2 and 01/10053-7) and RHRC thanks Luciana for her inspiring beauty.

References

- [1] H. Su, D.L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (12) (1996) 3211.
- [2] N.J. Shaw, *Powder Metall. Int.* 21 (3) (1989) 16.
- [3] N.J. Shaw, *Powder Metall. Int.* 21 (5) (1989) 331.
- [4] N.J. Shaw, *Powder Metall. Int.* 21 (6) (1989) 25.
- [5] S.J. Schneider, *Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses*, vol. 4, ASM International, 1991.
- [6] Y.-M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*, Wiley, New York, 1997.
- [7] P.R. Kenway, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (2) (1994) 349.
- [8] M. Kitayama, A.M. Glaeser, *Key Eng. Mater.* 159–160 (1999) 193.
- [9] T. Quadir, D.R. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (2) (1989) 297.
- [10] M.J. Readey, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (7) (1986) 580.
- [11] M.J. Readey, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (12) (1987) C358.
- [12] J. Lee, D.W. Readey, *Microstructure development in Fe₂O₃ in HCl vapor*, in: G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent (Eds.), *Sintering and Heterogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York, 1984, pp. 145–157.

- [13] J.A. Varela, O.J. Whittemore, M.J. Ball, Structural evolution during the sintering of SnO₂ and SnO₂-2 mol% CuO, in: G.C. Kuczynski, D.P. Uskokovic, H. Palmour III, M. Ristic (Eds.), *Sintering'85*, Plenum Press, New York, 1987, pp. 259–268.
- [14] D. Gouvea, A. Smith, J.P. Bonnet, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (4) (1998) 345.
- [15] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *App. Surf. Sci.* 195 (1–4) (2002) 274.
- [16] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, *Chem. Rev.* 75 (5) (1975) 547.
- [17] B.J. Kellett, F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (5) (1989) 725.
- [18] F.F. Lange, B.J. Kellett, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (5) (1989) 735.
- [19] D. Gouvea, A. Smith, J.P. Bonnet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1015.
- [20] A.M. Thompson, M.P. Hammer, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (9) (1993) 2248.
- [21] C. Greskovich, K.W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (3) (1972) 142.
- [22] D. Monceau, C. Petot, G. Petoervas, J.W. Fraser, M.J. Graham, G.I. Sproule, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (9) (1995) 851.
- [23] P.R. Kenway, P.M. Oliver, S.C. Parker, D.C. Sayle, T.X.T. Sayle, J.O. Titiloye, *Mol. Simul.* 9 (2) (1992) 83.
- [24] D. Monceau, C. Petot, G. Petoervas, M.J. Graham, P.N. Rowley, G.I. Sproule, *J. Eur. Ceram. Soc.* 12 (5) (1993) 337.
- [25] J. Zhao, M.P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (7) (1988) 530.
- [26] E. Aigeltinger, J.P. Drolete, Third-stage of carbonyl iron powder, in: H.H. Hausner, W.E. Smith (Eds.), *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 6, Metal Powder Industries Federation, NJ, 1974, pp. 323–341.

XI Anexo G

Influência das Energias das Superfícies e Interfaces na Densificação Durante a Sinterização – Um Modelo Geométrico

Douglas Gouvêa

I Resumo

Devido a grande importância dada aos processos difusionais na sinterização, ou seja, a fatores cinéticos, pouco tem evoluído o conhecimento da sinterização no estado sólido do ponto de vista da energia do sistema de partículas. Alguns pesquisadores têm se esforçado em compreender a importância das energias da superfície dos poros e da interface do contorno de grão no processo de densificação e sua relação com os processos difusionais e a termodinâmica da sinterização. Contudo, pouco avanço tem sido obtido nesse sentido. O presente trabalho foi desenvolvido sobre um modelo simples de empacotamento de esferas sobre o qual foram realizados cálculos para se avaliar as variações de densidade, área específica dos poros e dos contornos de grão durante três situações: densificação sem crescimento de grãos, crescimento de grãos sem densificação e crescimento de grãos e densificação. Os resultados sugerem existir uma relação entre a evolução da microestrutura para a densificação ou não de um sistema de partículas em função da razão entre as energias do contorno de grão e da superfície dos poros.

II Introdução

Estudos sobre a sinterização no estado sólido vêm sendo realizados nas últimas sete décadas na tentativa de se elaborar um modelo que, levando em consideração variáveis como: temperatura, composição química, distribuição de tamanho de grãos, distribuição de tamanho de poros e atmosfera, possa prever o comportamento da densificação em função do tempo de sinterização [1]. Contudo, atualmente não existe um modelo único que permita prever o comportamento de um sistema em suas diferentes etapas de eliminação de porosidade (inicial, intermediária e final), bem como a ausência de densificação observada em alguns sistemas de forma satisfatória.

O motor termodinâmico para a sinterização de partículas, com ou sem densificação, é a eliminação do excesso de energia livre das superfícies e interfaces. A energia da superfície (poros) é considerada muito elevada em comparação à energia das interfaces (contornos de grãos) e desta forma, quando um sistema de partículas é submetido a um tratamento térmico onde os átomos apresentam certa mobilidade, deve ocorrer a eliminação dos poros e formação de contornos de grão, ou seja, densificação. Essa consideração é bastante aceitável quando o material a ser sinterizado é um metal. A ausência de direção de ligação e de cargas elétricas das ligações desse tipo de material faz com que o átomo da superfície apresente um estado energético bastante desfavorável, pois por um lado a sua coordenação de equilíbrio não está satisfeita, por outro, o átomo no contorno de grão apresentará em uma

situação energética bastante mais favorável, já que sua coordenação pode estar muito próxima daquela de equilíbrio. Ao mesmo tempo, não é necessário que exista uma direção preferencial de ligação para o átomo presente no contorno de grão. O mesmo não pode ser considerado para materiais cerâmicos iônicos e covalentes. A presença de cargas nos materiais iônicos e de uma direção preferencial de ligação em materiais covalentes pode fazer com que a energia do contorno de grão se torne bastante elevada. A adsorção de gases e a segregação de íons aditivos ou contaminantes na superfície dos poros podem reduzir a sua energia [2] fazendo com que a diferença entre a energia do contorno de grãos e a dos poros se torne pequena. Levando em conta que estes fatores podem ocorrer simultaneamente, o motor da densificação pode ser prejudicado e a densificação pode não ocorrer em condições habituais de sinterização, sendo necessários recursos mais energéticos para a densificação do sistema como altas temperaturas, uso de pressão superior à atmosférica, controle de atmosfera entre outros. A importância da energia do contorno de grão nos modelos de sinterização é pequena e existem poucos modelos que levam a sua contribuição em consideração.

A eliminação das superfícies e formação das interfaces esta ligada tanto a fatores termodinâmicos como a cinéticos e muito pouca atenção tem sido dada a estes últimos, devido principalmente, à dificuldade de se avaliar essas grandezas durante o processo de sinterização. Outro fenômeno importante que deve ser considerado é que o crescimento dos grãos (coalescência) também está diretamente relacionado à modificação de superfícies e

interfaces.

Este trabalho tem como objetivo calcular as variações de grandezas geométricas como tamanho de grãos, distância entre grãos, área do contorno de grãos, área do poro e volume de poro durante a sinterização de um sistema ideal de partículas nas diferentes condições, a saber: densificação sem crescimento de grãos, coalescência sem densificação e coalescência com densificação. É proposto um modelo geométrico de empacotamento de grãos em um sistema cúbico simples e os resultados são discutidos com relação à termodinâmica das superfícies e interfaces.

III Modelo geométrico

III -1. Definições

Para simplificação do problema consideraremos um empacotamento cúbico simples de grãos esféricos e de raios idênticos. A célula primitiva bem como algumas variáveis a serem utilizadas no modelo geométrico como: o raio do grão (R), a metade da menor distância entre dois grãos (ou da distância do centro do grão ao contorno de grão (H), o ângulo entre R e H (θ) são mostrados na Figura 1.

Figura 1

Outra grandeza apresentada que será utilizada posteriormente na discussão é o ângulo diedro, Ψ .

Com as variáveis definidas é possível o cálculo de algumas grandezas para a célula unitária como a área do contorno de grão (A_{CG}), a área do

poro (A_P), o volume do grão (V_G) e o volume do poro (V_P) lembrando-se que existe um poro e um grão por célula unitária:

$$A_{CG} = \pi x^2 = \pi(R^2 - H^2) = 3\pi R^2(1 - \cos^2 \theta) \quad \text{Equação 1}$$

$$A_P = A_{\text{esfera}} - 6 A_{\text{calota}} = 2\pi R^2 [2 - 6(1 - \cos \theta)] \quad \text{Equação 2}$$

$$V_G = V_{\text{esfera}} - 6 V_{\text{calota}} = \frac{\pi R^3}{3} [4 - 6(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)] \quad \text{Equação 3}$$

$$V_P = V_{\text{cubo}} - V_G = 8 (H)^3 - V_G = 8 (R \cos \theta)^3 - V_G \quad \text{Equação 4}$$

Todas as grandezas podem ser calculadas conhecendo-se as variáveis R e H (lembrando-se que $\cos \theta = H/R$).

A partir do cálculo das grandezas para a célula unitária, ou seja, para um grão, é possível fazer o mesmo para um grama de grãos considerando-se que o número de grão por grama do material, N, pode ser obtido através da razão do volume de um grão pelo volume por grama do material (V_{grama} ou inverso da densidade teórica = $1/\rho_t$) segundo a relação:

$$N = \frac{V_{\text{grama}}}{V_G} = \frac{1}{V_G \rho_t} \quad \text{Equação 5}$$

A área do contorno de grão ($\overline{A_{CG}}$), a área dos poros ($\overline{A_P}$), e o volume dos poros ($\overline{V_P}$) para um grama de amostra são obtidos multiplicando-se o número de grãos, N (Equação 5), pelas relações das equações 1, 2 e 4,

respectivamente.

A densidade do material (ρ) pode ser calculada conhecendo-se $\overline{V_p}$ pela relação:

$$\rho = \frac{1}{\overline{V_p} + \frac{1}{\rho_t}} \quad \text{Equação 6}$$

Através da Equação 6 é possível também verificar a mudança da densidade conhecendo-se a variação de R e H.

Uma vez estabelecidas as relações geométricas que possibilitam o cálculo de $\overline{A_{CG}}$, $\overline{A_p}$, e ρ através do conhecimento de R e H é possível realizar a simulação de algumas condições específicas da mudança de H em função da mudança do raio R. Três casos serão simulados:

- 1) O primeiro considerando o número de grãos, N, constante. É preciso lembrar que o princípio de conservação de massa deve ser respeitado em todos os casos. No primeiro caso o volume do grão é constante;
- 2) O segundo caso em que a variação de H é igual à variação de R, ou seja, $dH/dR = 1$. Esta condição pode ser analisada simplesmente como a razão H/R é constante durante o crescimento dos grãos e;
- 3) O terceiro é aquele no qual H cresce proporcionalmente ao tamanho das partículas, mas de forma linear, ou seja, $dH/dR = A$, onde A é uma constante cujo valor está compreendido entre 0 e 1 ($0 < A < 1$).

As três condições propostas têm o objetivo de simular os casos observados durante a sinterização de partículas, ou seja: densificação sem crescimento de partículas, coalescência de grãos sem densificação e densificação com crescimento de grãos.

III -2. Estudo: volume e número de grãos constante

O primeiro estudo foi realizado considerando que o número de grãos é constante e tem por conseqüência que o volume de um grão é constante. A variação da razão H/R permite que sejam determinadas as variações de $\overline{A_{CG}}$, $\overline{A_P}$ e ρ (para um material com densidade igual a 1 g cm^{-3} e raio inicial igual a $1 \text{ }\mu\text{m}$) e que estão representados na Figura 2.

Figura 2

Verifica-se que ocorre a diminuição da $\overline{A_P}$, o aumento simultâneo de $\overline{A_{CG}}$, bem como da densificação do material, como previsto pelos os modelos de densificação sem crescimento de grãos. O modelo geométrico adotado permite que o cálculo seja realizado para ângulos pouco superiores a 45° , pois a partir destes valores existe interação entre mais de dois grãos para a formação do mesmo contorno de grão e o modelo matemático não é mais válido.

A consideração de que o número de grãos é constante tem uma conseqüência ligada à conservação de massa do sistema. A aproximação do centro das esferas com a diminuição de H e o volume dos grãos constante leva ao aumento de R devido a conservação de massa do sistema. Desta forma,

mantendo o volume do grão constante é possível calcular a variação de R em função de H (Figura 3).

Figura 3

O raio da parte esférica pode crescer até cerca de 20% para uma diminuição da mesma proporção de H. Vale evidenciar que ocorre uma variação inicial bastante rápida para H enquanto R permanece praticamente constante como previsto para modelos de sinterização baseados em formação de pescoço entre as partículas. Contudo, para estados adiantados de densificação, R deve crescer numa proporção maior que H e a aproximação feita nos modelos de estágio inicial de sinterização deve ser válida somente para o início da formação de pescoço ($H/R < 0,95$). A diferença entre a energia da superfície e da interface deve ser elevada nessa condição, já que deve existir a minimização da energia livre do sistema segundo a Equação 7.

$$dG = \gamma_p dA_p + \gamma_{CG} dA_{CG}$$

Equação 7

Como a variação da área do contorno de grão é positiva, para que o sistema seja termodinamicamente favorável é preciso que a energia da superfície (ou poro) seja maior que a do contorno de grão. Este é a consideração energética proposta nos modelos tradicionais.

III -3. Estudo: aumento do número de grãos com $dH/dR = 1$.

A segunda simulação foi realizada considerando-se que a taxa dH/dR permanece constante e igual a 1 enquanto o número de grãos diminui, ou seja, no caso em que ocorre coalescência de partículas. A aproximação do

centro dos grãos ocorre na mesma proporção que o raio das partículas aumenta. Esta consideração leva em conta que o mesmo fenômeno que produz o aumento do tamanho de partículas leva também ao aumento da distância do centro das mesmas e numa proporção constante e igual. A consideração que a variação de H com R é igual a 1 ($dH/dR = 1$) significa que a razão H/R deve ser constante. Desta forma, à medida que os grãos crescem, a distância entre o centro dos grãos cresce em uma mesma proporção, levando a uma condição de crescimento de grãos com crescimento simultâneo dos poros. Pode-se então esperar que a simulação do modelo nestas condições leve a diminuição proporcional de $\overline{A_p}$ e $\overline{A_{CG}}$ sem que haja aproximação do centro das partículas (densidade constante). O crescimento de grãos em função do tempo pode ser simulado através de uma equação típica do tipo "Ostwald ripening" para crescimento de partículas[3]:

$$R^n - R_0^n = B t$$

Equação 8

onde B é uma constante que depende da temperatura, do coeficiente de difusão e da tensão superficial e t é o tempo. n é determinado pelo tipo de mecanismo envolvido no crescimento de grãos, que para Ostwald ripening é igual a 3.

O resultado da simulação para $\overline{A_{CG}}$, $\overline{A_p}$ e ρ considerando: $R_0 = 1$, $n = 3$, $B = 10$, $\rho_t = 1$ e $H/R = 0,985$ (que corresponde a $\theta = 10$) é apresentado na Figura 4.

Figura 4

A simulação mostra que a densidade permanece constante quando a variação da distância entre os grãos, dH , cresce na mesma proporção que dR . Entretanto, ocorre uma diminuição de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ em função do tempo. Uma visão mais detalhada é dada na Figura 5.

Figura 5

Tanto $\overline{A_{CG}}$ como $\overline{A_P}$ diminuem com o crescimento de partículas. Esta diminuição simultânea das áreas esta de acordo com o princípio termodinâmico da sinterização apresentado pela Equação 7. Esta situação deve ser mais favorável energeticamente que aquela apresentada anteriormente, já que a diminuição da energia livre será maior.

Apesar de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ serem de ordens de grandeza diferentes, as suas variações são iguais. Na verdade na condição de crescimento de grãos com coalescência para a razão $dH/dR=1$, a variação de $\overline{A_{CG}}$ com $\overline{A_P}$ é linear como ser visto na Figura 6.

Figura 6

A relação de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ é linear passando pela origem, ou seja, para que $\overline{A_{CG}}$ seja igual a zero, $\overline{A_P}$ deve ser zero. A relação observada entre $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ é semelhante àquela observada na sinterização do SnO_2 sem aditivos [4]. A sinterização desse sistema é conhecida por apresentar crescimento de grãos e poros sem densificação [5].

Realizando a simulação para um outro valor constante da razão H/R

($H/R = 0,866$ ou $\theta = 30$) são obtidos resultados numéricos diferentes, mas comportamentos idênticos, ou seja, densidade constante e variação linear entre $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7

Outra relação interessante pode ser verificada entre a variação da área total, $\overline{A_T}$, que é igual a $\overline{A_T} = \overline{A_{CG}} + \overline{A_P}$, e o inverso do raio dos grãos. Pode ser facilmente demonstrado que, para um determinado número de grãos esféricos e para um grama de material, a área total por grama de material é dada pela relação [1]:

$$\overline{A_T} = \frac{3}{\rho R}$$

Equação 9

onde $\overline{A_T}$ é a área específica em m^2g^{-1} , ρ é a densidade em $g.cm^{-3}$ e R é dado em μm . Foi verificado para a simulação numérica que a relação representada pela Equação 9 permanece válida durante o crescimento dos grãos na presença de contornos nas duas simulações, como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8

A variação de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ com $1/R$ também pode ser verificada e nestas condições é linear como pode ser visto na Figura 9 (para $H/R = 0,984$).

Figura 9

Em resumo pode-se dizer que para a simulação do sistema com

$dH/dR = 1$ ($H/R =$ constante e menor que 1) conclui-se que:

1. Durante o crescimento dos grãos a densidade permanece constante.
2. Apesar do volume total de poros permanecer constante, o tamanho dos poros cresce. Ou seja, ocorre crescimento de grãos e poros simultaneamente sem que haja densificação.
3. Existe uma relação linear em $\overline{A_P}$ e $\overline{A_{CG}}$ durante a coalescência das partículas semelhante a sistemas reais.
4. A relação geométrica entre a área total dos grãos e o raio das partículas $\left(\overline{A_T} = \frac{3}{\rho R} \right)$ continua válida durante o crescimento das partículas sem densificação.
5. Existe uma relação linear entre $\overline{A_P}$ e $1/R$ e também entre $\overline{A_{CG}}$ e $1/R$.
6. A diminuição de energia livre neste caso deve ser superior àquela com densificação sem crescimento de grãos, já que a superfície e a interface são eliminadas simultaneamente.

III -4. Estudo: aumento do número de grãos com dH/dR constante e variando entre 0 e 1.

A terceira simulação considera que a distância entre os grãos representado por H cresce durante o crescimento de grãos, mas com uma taxa menor que R . Isto significa que durante o crescimento dos grãos deve ocorrer a aproximação dos centros dos grãos e, por consequência, a densificação.

Nesta condição a densificação fica condicionada ao crescimento de grãos pela taxa dH/dR , ou seja, quanto menor for dH/dR maior será a aproximação do centro dos grãos durante o aumento de R .

A integração da equação $dH/dR = A$ (com A constante e $0 < A < 1$) resulta em:

$$\int_{H_0}^H dH = A \int_{R_0}^R dR \quad \text{Equação 10}$$

$$H - H_0 = A (R - R_0) \quad \text{Equação 11}$$

Como H_0 é igual a R_0 então:

$$H = A (R - R_0) + R_0 \quad \text{Equação 12}$$

Desta maneira, H cresce de forma linear com o crescimento de R . Conhecendo como R varia com o tempo é então possível o cálculo de H e também de $\overline{A_p}$ e $\overline{A_{CG}}$ e ρ em função do tempo.

O crescimento de partículas foi simulado pela Equação 8, com $R_0 = 1$, $n = 3$, $B = 10$, $\rho_T = 1$ para valores diferentes valores de dH/dR : 0,985; 0,940; 0,866; 0,766 e 0,707.

A variação da densidade para diferentes valores de dH/dR é apresentada na Figura 10.

Figura 10

A simulação mostra que quanto menor dH/dR maior a densidade final obtida. A variação da densidade em função do tempo apresenta grande semelhança com curvas experimentais de cinética de densificação em condições isotérmicas, que é caracterizada por uma forte densificação nos momentos iniciais de sinterização, tendendo a uma densidade de equilíbrio, mesmo que seja menor que a densidade teórica. A simulação da sinterização com densificação e crescimento de grãos foi obtida sem a divisão do processo em diferentes etapas e de forma satisfatória. As áreas do contorno de grãos e dos poros foram calculadas e são apresentados a seguir.

A variação de $\overline{A_{CG}}$ com o tempo para diferentes valores de dH/dR são apresentados na Figura 11.

Figura 11

$\overline{A_{CG}}$ apresenta um forte crescimento nos momentos iniciais e corresponde à etapa onde há uma densificação intensa, para em seguida diminuir com o tempo. É interessante observar que nestas condições ocorre a diminuição da área total do contorno de grãos a partir de um determinado instante e que a área de contorno formada é maior quanto menor dH/dR . Este comportamento foi observado durante a sinterização de alumina por Shaw e Brook [6]. A diminuição da área durante o processo de densificação é esperado, já que o sistema deve ser conduzido a uma diminuição da energia livre total do sistema (Equação 7). A diminuição simultânea da área de contorno leva a uma menor área final de contorno de grãos e a uma menor energia total do sistema.

A variação de $\overline{A_p}$ em função do tempo para diferentes valores de dH/dR é mostrada na Figura 12.

Figura 12

A simulação de $\overline{A_p}$ em função do tempo de sinterização mostra um decréscimo mais acentuado da área de poro para dH/dR menores, ou seja, onde a densificação é mais efetiva. A diminuição da área de poros era esperada, levando em conta o argumento da diminuição da energia livre, como no caso anterior. Desta forma, a coalescência de grãos deve ocorrer sempre, já que na sinterização com ou sem densificação, o crescimento de partículas leva a uma minimização da energia livre do sistema.

A relação linear entre a área total (área do contorno + área dos poros) em função do inverso do raio do grão se mantém como observado para a simulação de coalescência de grãos (Figura 13). Vários autores consideram que o modelo representado pela Equação 9 só é válido para esferas. Em função dos resultados obtidos da simulação é possível considerar que a área dos poros varia linearmente com o inverso do tamanho dos grãos.

Figura 13

As conclusões parciais alcançadas na simulação com dH/dR constante e variando entre 0 e 1 são:

1. As simulações apresentam uma continuidade e não é necessário dividir o fenômeno em diferentes etapas.

2. As curvas de densidade em função do tempo são semelhantes às aquelas obtidas experimentalmente.
3. O aumento da área de contorno de grãos ocorre nos momentos iniciais de sinterização. O crescimento dos grãos faz com que haja uma diminuição da área do contorno de grãos ao mesmo tempo em que ocorre a diminuição da área dos poros. Este tipo de comportamento está mais adequado ao princípio de diminuição de energia livre do sistema.
4. A relação do inverso do tamanho de grãos e da área total pode ser considerada linear durante todo o processo.

III -5. Considerações termodinâmicas

A variação de H/R com o tempo foi calculada para diferentes razões de dH/dR como no caso anterior e é apresentada na Figura 14. Em função da razão escolhida entre dH/dR a razão H/R tende a um valor constante diferente, assim como o ângulo θ , já que $\cos \theta = H/R$. Como $\theta = \Psi/2$ onde Ψ é o ângulo diedro (Figura 1) e este está diretamente relacionado ao equilíbrio das energias da interface e da superfície segundo a Equação 13 [3,7]:

Figura 14

$$\cos(\psi/2) = \frac{\gamma_{CG}}{2\gamma_P}$$

Equação 13

a igualdade pode ser escrita:

$$\cos(\psi/2) = \frac{\gamma_{CG}}{2\gamma_P} = \cos\theta = \frac{H}{R} \quad \text{Equação 14}$$

Existe uma relação direta entre a razão H/R e a razão entre as energias. H/R torna-se praticamente constante em função do tempo segundo as simulações realizadas (Figura 14) o que significa que o ângulo diedro tende a um ângulo de equilíbrio. Este resultado vai ao encontro das considerações mais recentes sobre sinterização [8,9,10], que assumem que existe uma evolução da microestrutura sempre na direção de se obter um ângulo de equilíbrio onde o sistema apresenta uma menor energia.

Os papéis da energia do poro e do contorno de grão na densificação podem ser discutidos e parecem estar em acordo com os resultados apresentados por Castro e Gouvêa [11]. No caso de $dH/dR = 1$, onde a razão H/R é constante, leva a implicação de que γ_{CG}/γ_P é constante. Mesmo que haja variação dos valores das energias, a sua razão permanece constante durante o processo de sinterização e, neste caso, existe uma ausência da eliminação dos poros. Como a razão entre as energias é constante, durante o processo de sinterização as duas superfícies são eliminadas simultaneamente na mesma taxa e não ocorre aproximação relativa do centro das partículas.

No caso de dH/dR constante e com valor entre 0 e 1, a variação de H e R ocorrem em taxas diferentes, mas tendem a um uma razão de equilíbrio que corresponde a uma razão γ_{CG}/γ_P de equilíbrio, ou seja, a um ângulo

diedro de equilíbrio, como proposto por vários trabalhos recentes [7,8]. A densificação ocorre, já que neste caso a energia do contorno de grão é inferior à do poro apresentando assim maior estabilidade e será num primeiro momento formada e em um segundo momento, eliminada durante o crescimento dos grãos.

A utilização dos conceitos de modificação das energias de poro e de contorno de grãos foram utilizadas com sucesso durante a sinterização do SnO₂ contendo 5 % em mol de Fe₂O₃ onde foi possível a densificação das amostras em 10 segundos de isoterma quando as amostras foram sinterizadas por "fast firing" [12].

IV Conclusões

As simulações apresentadas demonstram que a relação entre H/R pode ser determinante para a sinterização de um compacto de partículas. Quando H/R é constante durante o crescimento de grãos, ou seja $dH/dR = 1$, foi calculada uma ausência de densificação, mas eliminação de área do contorno de grão e de poros de forma simultânea, como observado durante a sinterização do SnO₂ sem aditivos. Já quando dH/dR é constante, com valores entre 0 e 1, é observada a aproximação do centro das esferas e assim eliminação de poros. As curvas de densidade em função do tempo parecem simular de forma satisfatória o comportamento da sinterização de materiais cerâmicos. Uma forte densificação inicial é observada nos primeiros momentos da sinterização onde ocorre um aumento da área de contorno de grão. Contudo, com o crescimento das esferas, é observada uma eliminação

da superfície do contorno de grão. Os dois casos parecem melhor satisfazer as condições da minimização da energia livre do sistema quando comparada com a situação em que há densificação sem crescimento de grãos.

A relação evidente entre a H/R e a razão das energias γ_{CG}/γ_P demonstra que a relação entre as energias da superfície e do contorno de grão pode ser determinante para a densificação ou não de um sistema de partículas.

V Referências Bibliográficas

- 1 M.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, New York, 1995, p.333.
- 2 G. J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo and D. Gouvêa, Surface Segregation of Additives on SnO₂ Based Powders and their Relationship with Macroscopic Properties", , Appl. Surf. Sci. **195**, (2002), 277.
- 3 Yet-Ming Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, (1997), p.388.
- 4 D. Gouvêa, Rélation entre ségrégation de surface et évolution morphologique de pouders et de céramiques: rôle du manganèse sur la surface des grains de dixyde d'étain, doutorado, Universidade de Limoges, França, 1995.
- 5 J.A Varela, E. Longo, N. Bareli, A. S. Tanaka and W.A Mariano, Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas, Cerâmica, **31**, (1985), 241.
- 6 N.J.Shaw and R.J. Brook, Structure and Coarsening during the sintering of alumina, J. Am. Ceram. Soc., **69**,2, (1986), 107.
- 7 F. Wakai and F. Aldinger, Equilibrium configuration of prticles in sintering under constraint, Acta Mater., **51**, (2003), 641.
- 8 J.L.Shi, Thermodynamics and densification kinetics in solid-state sintering of ceramics, J. Mater. Res., **14**, 4, (1999), 1398.
- 9 J.L.Shi, Relation between coarsening and densification and mass transport path in soli-state sintering of ceramics: model analysis, Mater. Res., **14**, 4, (1999), 1378.

10 F.F.Lange, B.J.Kellett, Thermodynamics of densification: II, grain growth in porous compacts and relation to densification, *J.Am.Ceram. Soc.* **72**, 5, (1989),735.

11 D. Gouvêa, R.H.R. Castro, Sintering: The Role of Interface Energies, submetido ao *Applied Surface Science*.

12 G. J. Pereira, Efeito da segregação dos íons magnésio ou ferro ns características de superfície e na sinterização do SnO₂, mestrado, Universidade de São Paulo, 2002.

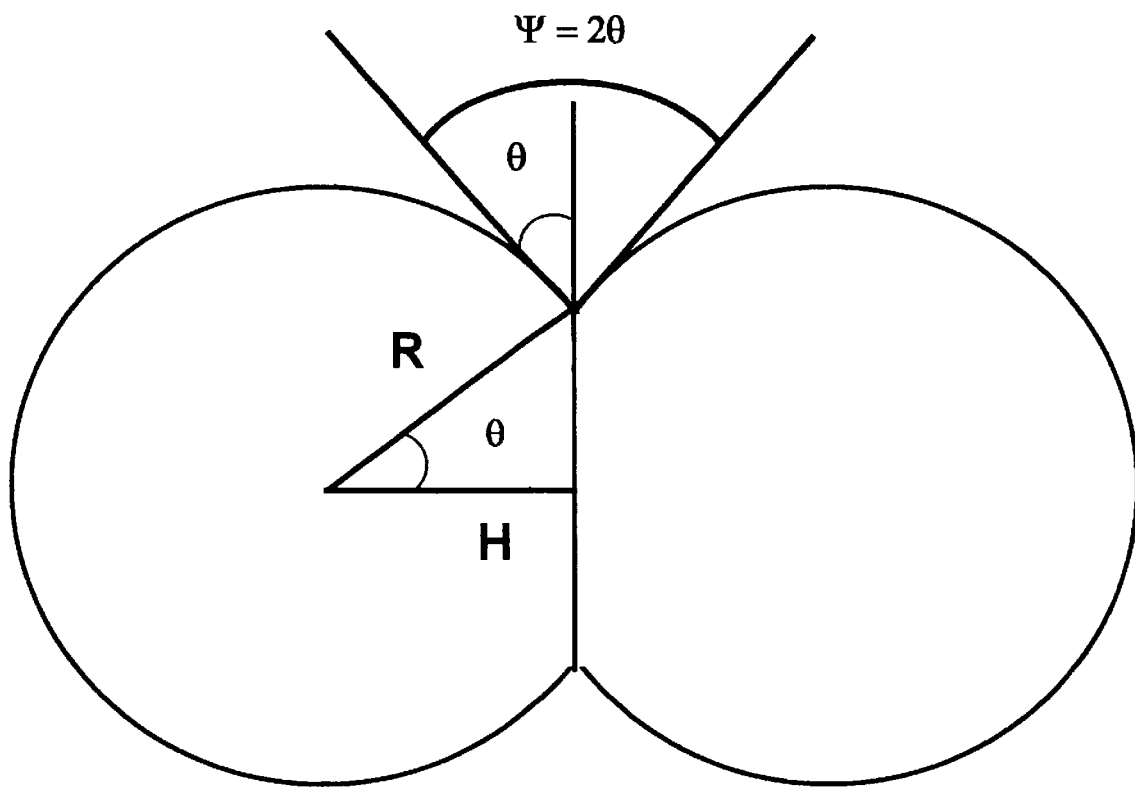
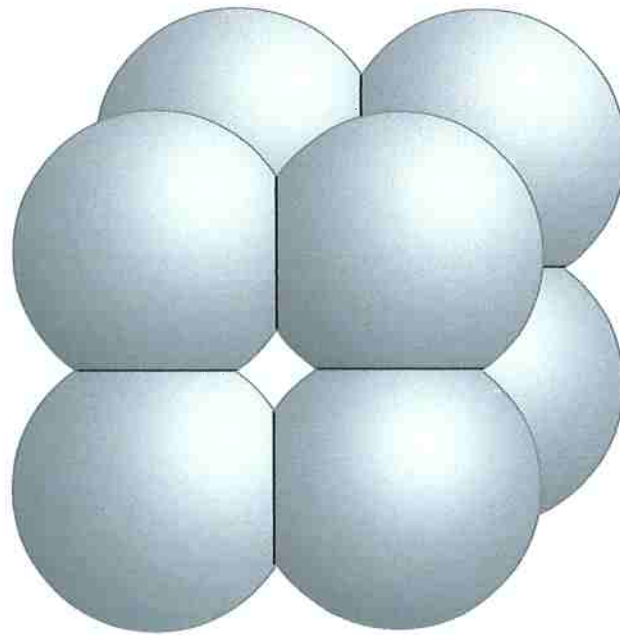


Figura 1 – Célula primitiva e algumas variáveis geométricas (R = raio da partícula, H = distância do centro da partícula ao contorno de grão, θ = ângulo entre R e H e Ψ = ângulo diedro).

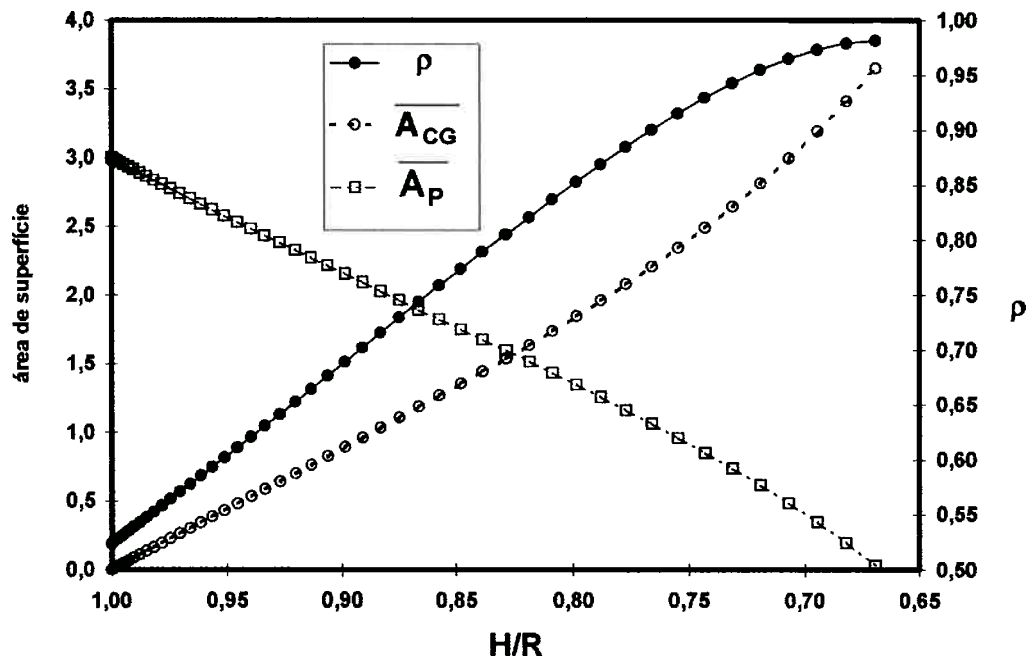


Figura 2 – Variação de $\overline{A_{CG}}$, $\overline{A_P}$ e ρ com H/R considerando-se o volume e o número de grãos constantes.

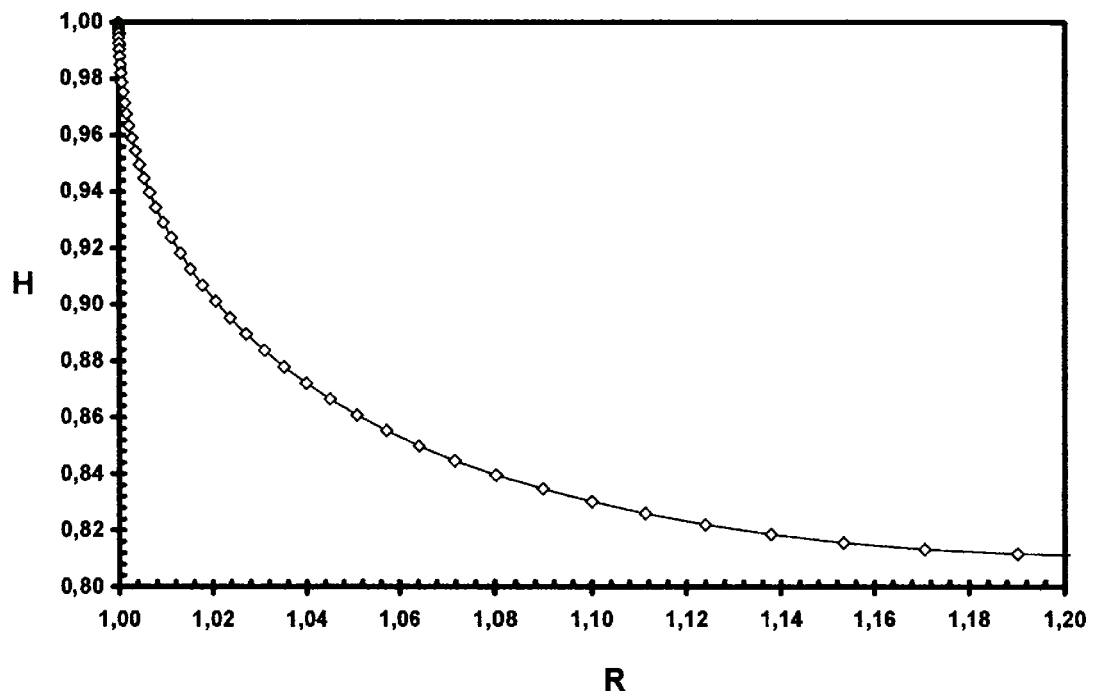


Figura 3 – Variação de H com R durante a densificação sem crescimento de grãos (volume do grão constante).

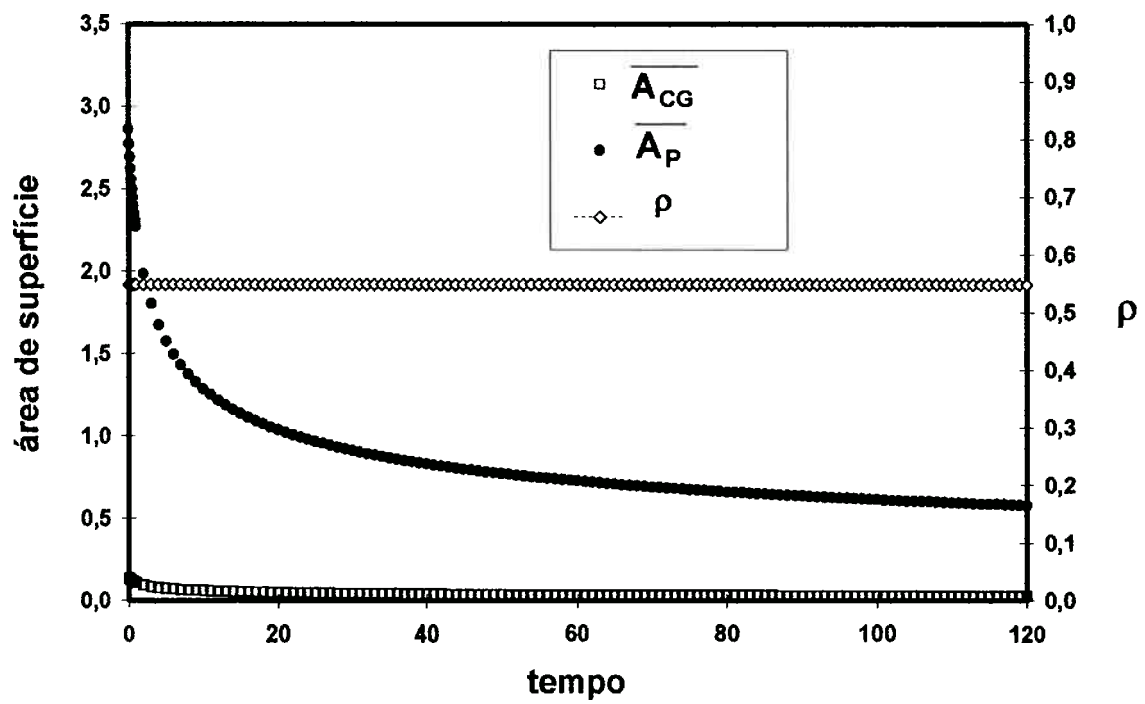


Figura 4 – Variação de $\overline{A_{CG}}$, $\overline{A_P}$ e ρ durante o crescimento dos grãos mantendo a relação de H/R constante (com H/R = 0,984 ou $\theta = 10$).

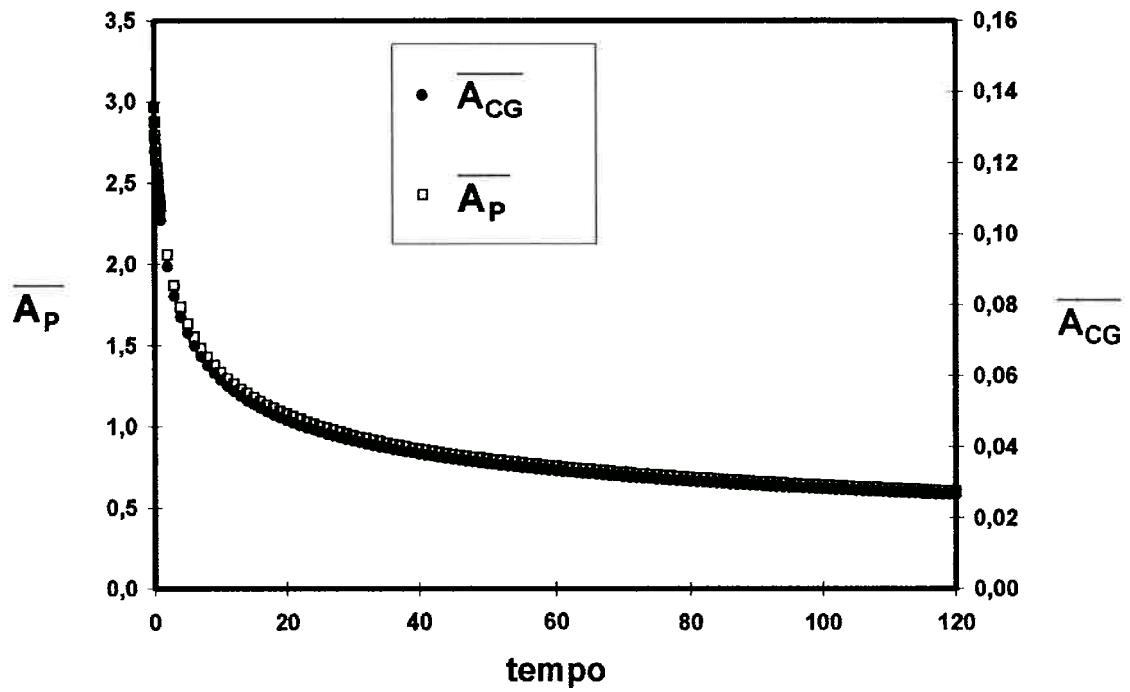


Figura 5 – Variação de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ com o crescimento das partículas em função do tempo para a relação de $H/R = 0,984$.

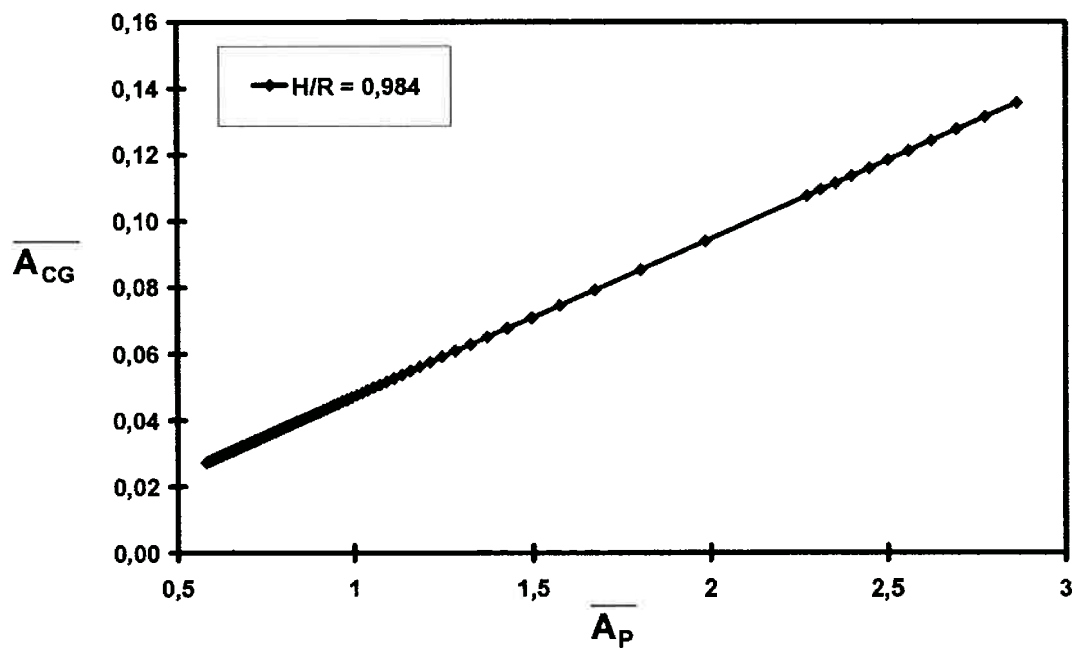
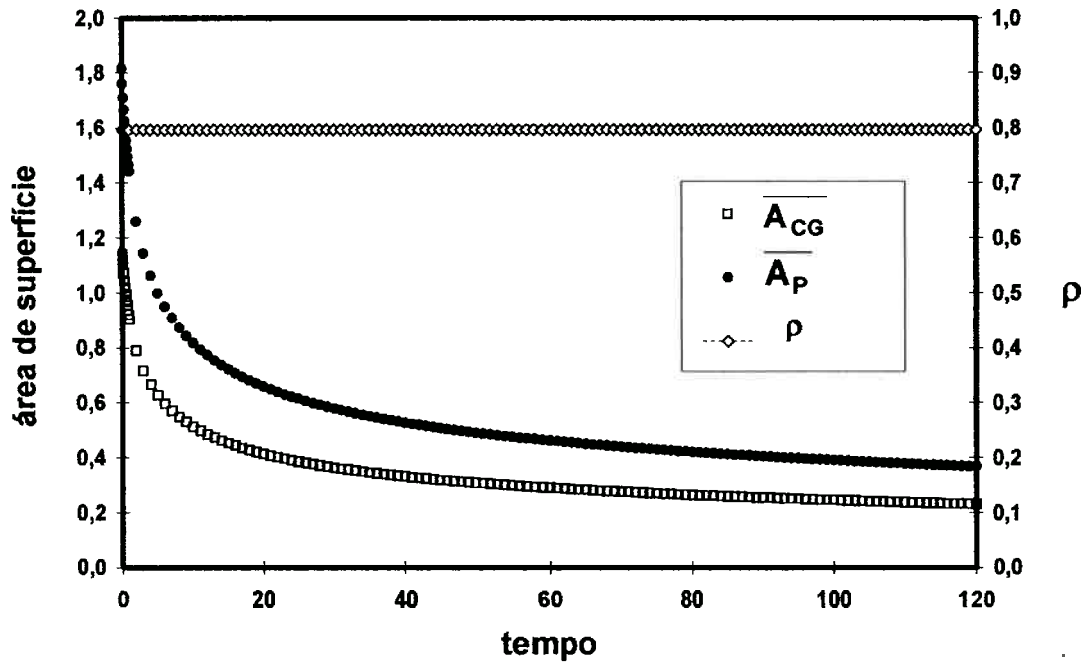
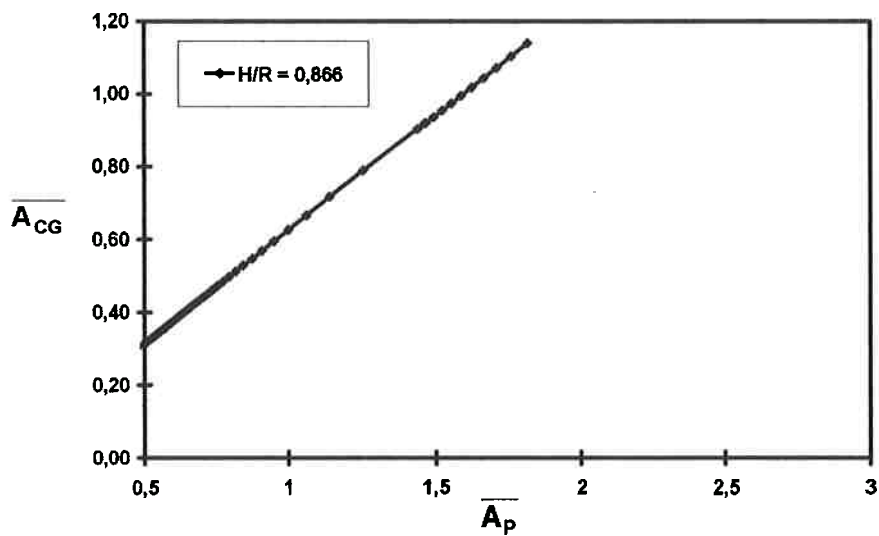


Figura 6 – Variação de \overline{A}_{CG} com \overline{A}_P durante o crescimento de grãos para $H/R = 0,984$.



(a)



(b)

Figura 7 - Simulação para a razão $H/R = 0,866$ ($\theta = 30$) mostrando que a densidade permanece constante e $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ diminuem (a) e a variação linear entre $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ (b).

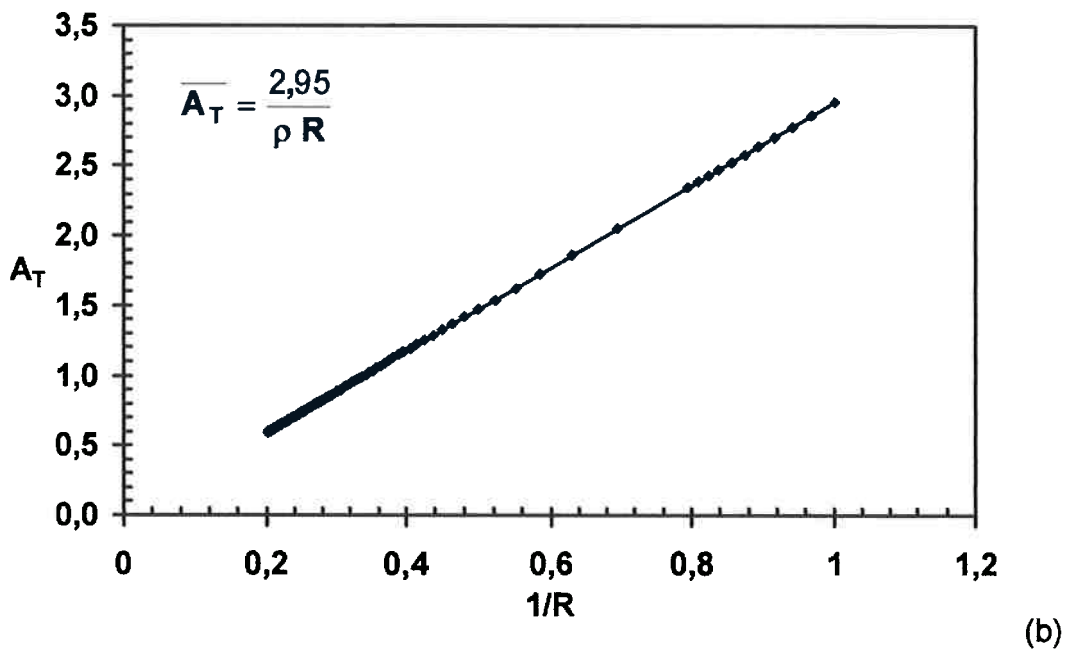
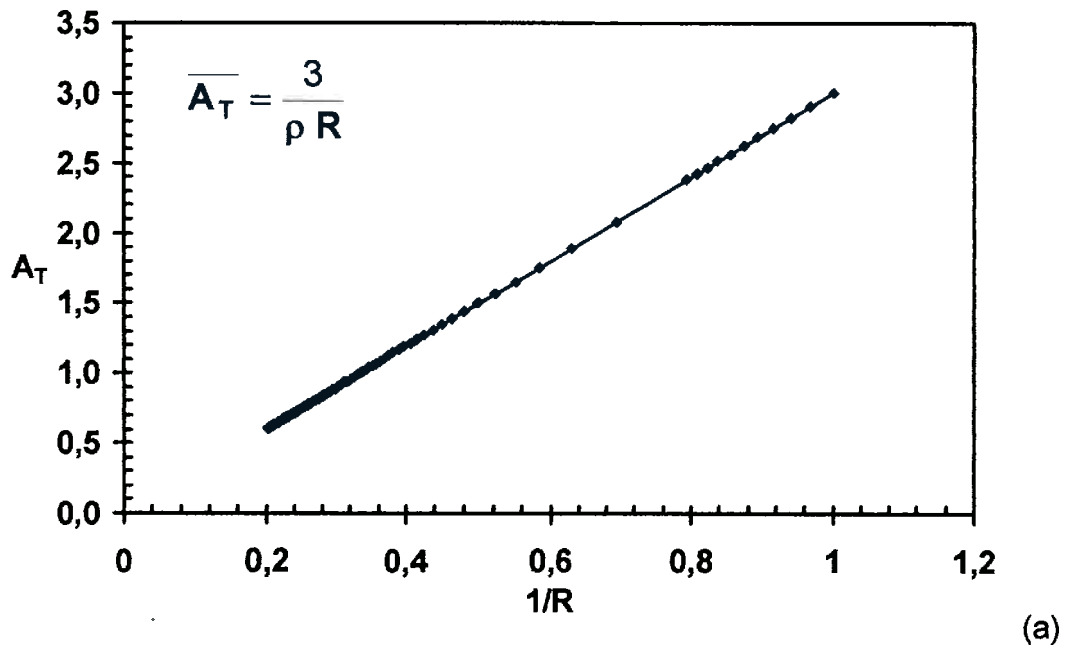


Figura 8 – Variação de $\overline{A_T}$ em função de $1/R$ durante a simulação de crescimento de grãos com $dH/dR=1$ e (a) $H/R = 0,984$ e (b) $H/R=0,866$.

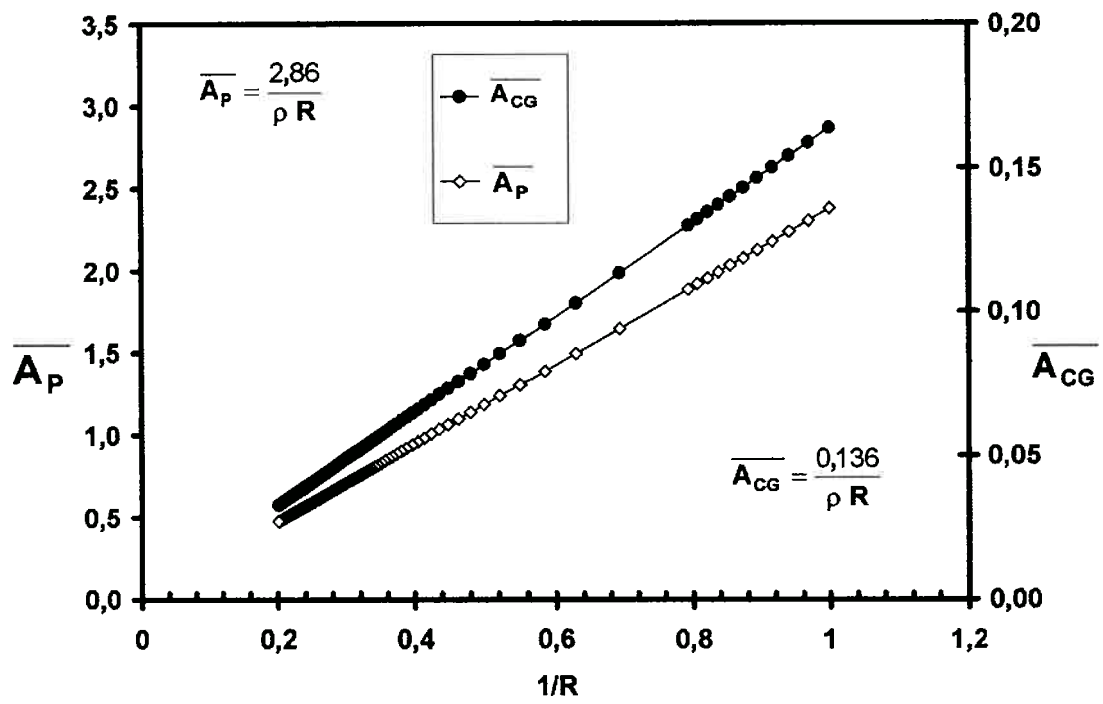


Figura 9 – Variação de $\overline{A_{CG}}$ e $\overline{A_P}$ com $1/R$ (para $H/R = 0,984$).

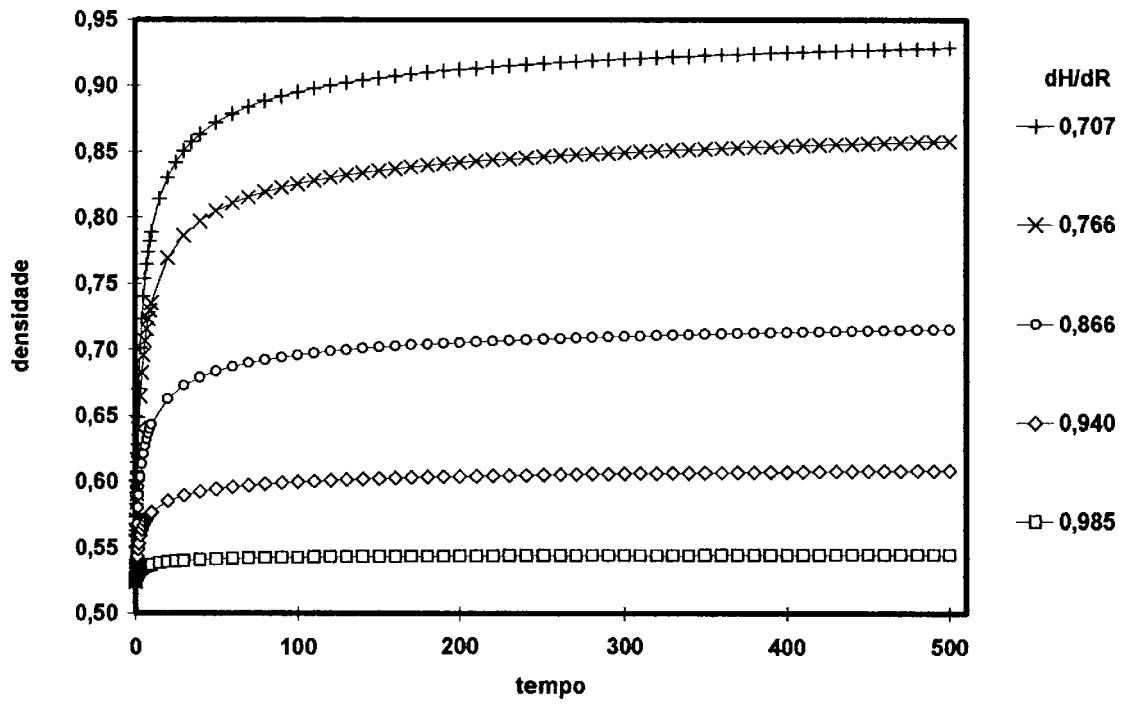


Figura 10 - variação da densidade para diferentes valores de dH/dR .

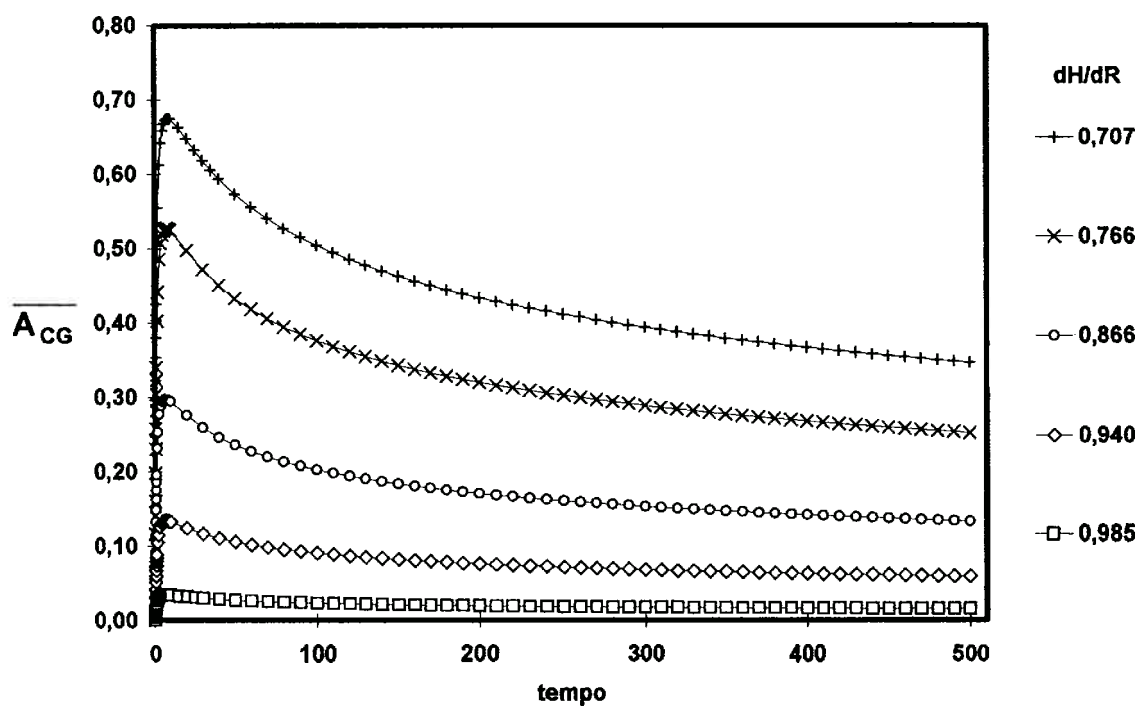


Figura 11 - Variação de $\overline{A_{CG}}$ com o tempo para diferentes valores de dH/dR .

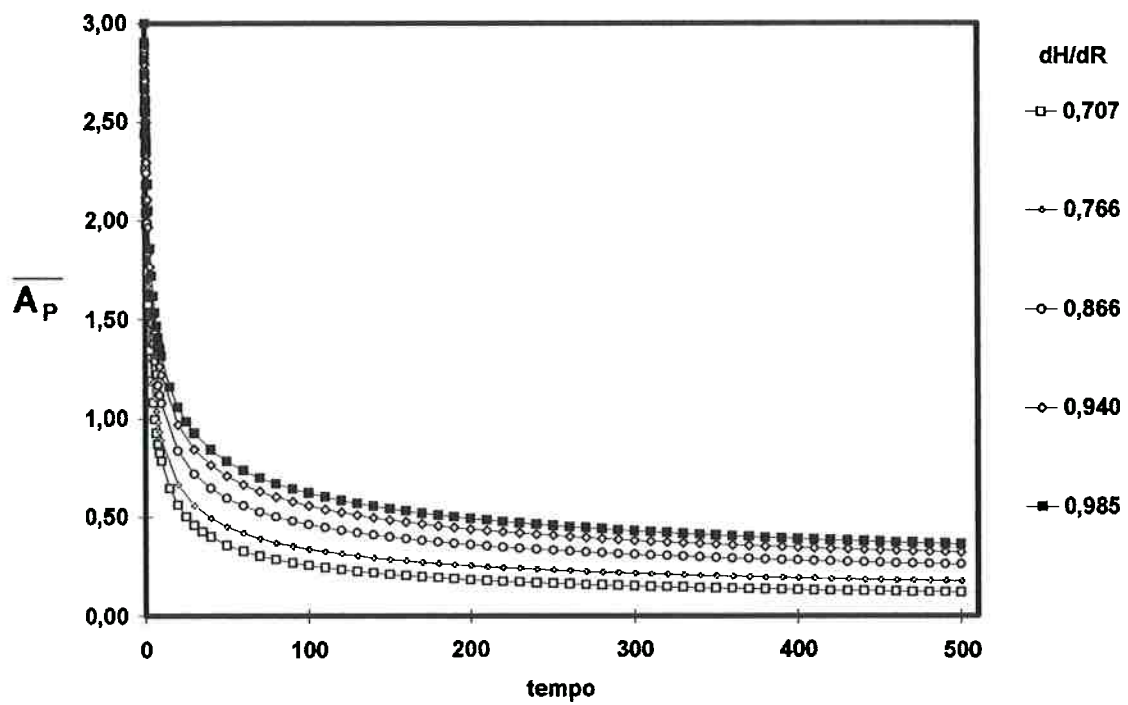


Figura 12 - Variação de $\overline{A_p}$ em função do tempo para diferentes valores de dH/dR .

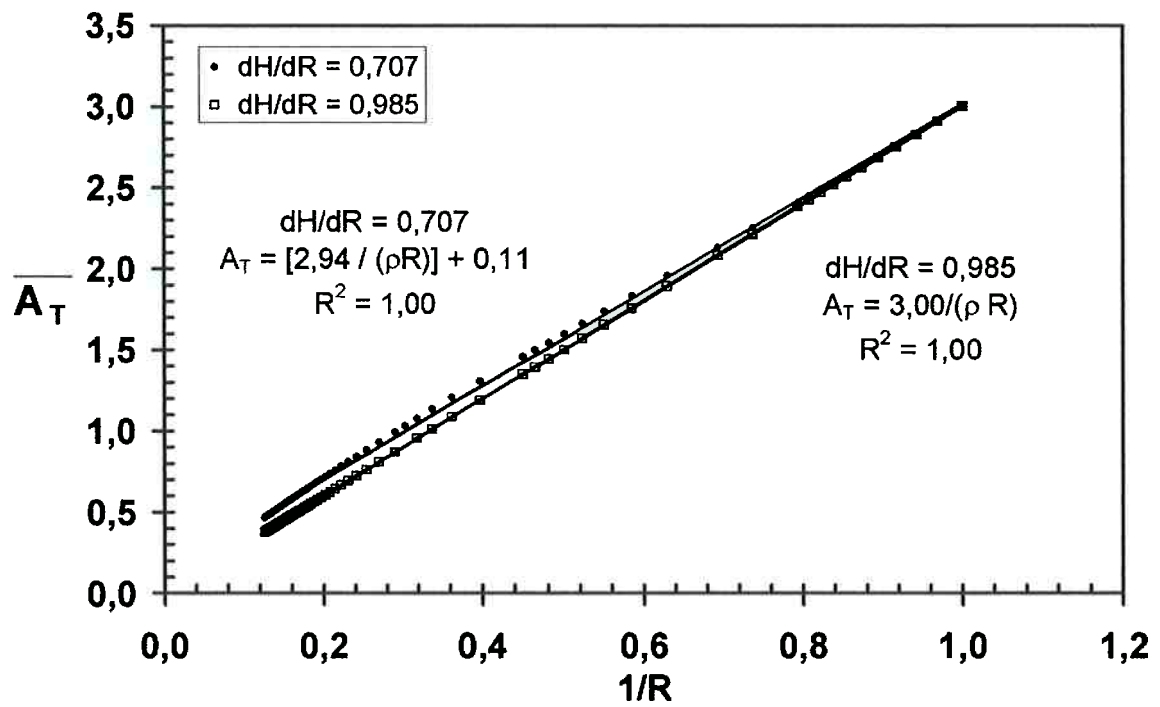


Figura 13 - Variação de $\overline{A_T}$ em função de $1/R$ durante a simulação de crescimento de grãos com $dH/dR=1$ e (a) $H/R = 0,984$ e (b) $H/R=0,866$.

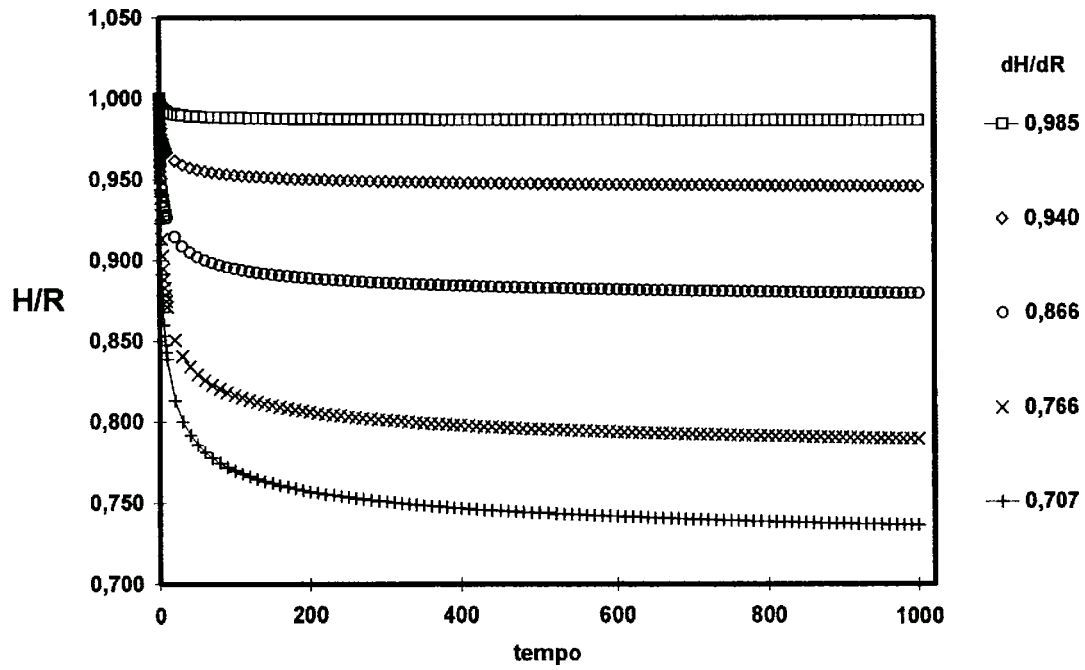


Figura 14 – Variação de H/R em função do tempo para diferentes valores de dH/dR .

XII Anexo H

Superfast densification of ceramics

Gilberto J. Pereira, Ricardo H.R. Castro, Douglas Gouvêa*

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Escola Politécnica,

Universidade de São Paulo, Avenida Prof. Mello Moraes, 2463 - São Paulo - SP - 05508-900 - Brazil

Abstract

Superfast sintering and the requirements that make it possible are clarified based on the study of the influence of additives on the SnO₂ sintering, a traditional non-densification system. High-density SnO₂ pellets containing Fe or Mg as additives are obtained by fast firing. For SnO₂ 10-mol% Fe pellets, only 10 seconds of isothermal sintering at 1200°C is enough to reach 95% of the theoretical density, and for SnO₂ 7-mol% Mg pellets, 30 seconds is sufficient to achieve almost the theoretical density. X-ray measurements as well as surface related measurements (isoelectric point) and literature data strongly suggest the phenomenon is closely related to the segregation of the additives on the interfaces of the powders modifying energies balances responsible for densification prior to diffusion mechanisms. The study opens new perspectives in the traditional sintering theory and clarifies some of the theoretical lacks, allowing one to obtain high density materials in a few seconds, markedly reducing costs.

PACS: 78.30, 82.70.K, 68.35.B

Keywords: SnO₂, densification, interface energy, additives, sintering.

* Corresponding author.

E-mail address: dgouvea@usp.br (D. Gouvêa)

Introduction

The influence of additives in the microstructure of ceramic powders is usually related to diffusion parameters during thermal treatments [1]. Sintering additives are generally expected to follow such relation and should control the mass transport mechanisms promoting or not densification in a system [2,3,4]. Nevertheless, recent works have shown that, at least for low temperatures treatments (500 °C), the additives could control not only the mass transport mechanisms, but also driving forces for the microstructure modifications [5]. Such behavior of the SnO₂ additives was demonstrated by applying the Ostwald ripening model [1] for studying the microstructure evolution of powders containing Mg or Fe [5]. The additives were observed to segregate on the surface of SnO₂, changing the surface chemical groups. As the spontaneous segregation of additives on surface is directly related to a surface energy reduction, and segregated additives should not markedly alter diffusion mechanisms [1,5], the enrichment of the interfaces by the additives changed the energy balances related to the morphology of the powder, affecting surface areas, grain sizes and dihedral angles. Such behavior is expected to occur for all ions that are prone to segregate onto the surface, such as Mn, Sb, Nb and In in SnO₂ based powders [6,7].

The possibility of regulating the microstructure of the ceramic powders by controlling interface energies at low temperatures drives us to expect that segregated ions should also play an important role in high temperature phenomena, such as sintering, by changing driving forces in addition to diffusion parameters. Despite some works have reported that the temperature dependence of solids surface energies may be disregarded and low temperature calculations of surface energies would be similar to those at high temperatures [8], the fact that annealing at different temperatures produces different surface reconstructions for many materials suggests that the temperature dependence must be considered [9]. Actually, with increasing temperature, the entropy of all the system, including grains and interfaces, is increased because of, for instance, the increasing number of vacant lattice sites [10]. Therefore, the energy of an interface at high

temperatures should be a little bit lower than at low temperatures. Thence, according to the traditional sintering theory, surface additives would doubtless reduce the sintering rate and the final density because of the decreasing surface energies [2,5].

Nevertheless, a conflict appears when dealing with some SnO₂ surface additives that clearly segregate on the surface of the powder and promote densification and sintering acceleration [11]. A satisfactory explanation for the relation between segregation and densification, which is also observed in surface additives for other oxides [1,12,13,14], was proposed based on considering the grain-boundary energies [15]. In addition to the surface energy (solid-gas interface), the relevance of grain-boundary energies (solid-solid interface) in processing ceramic powders was drawn considering their high-energy and directional bonds and the surface energy anisotropy [1,15,16,17]. It was then concluded that the ratio between grain-boundary and surface energies, and not only the surface one, is the determinant factor controlling the sintering behavior. Therefore, as the effect of the additives in each interface is certainly different, depending on the additive type, incorporation method and concentration, and the segregation of additives should occur in a way that a distribution of the ions over all interfaces is spontaneously observed, additives should control the energy balances between the interfaces. Such balances determine the dihedral angles and, thereafter, densification behavior [18,19].

Some literature data reinforce such hypothesis suggesting that thermodynamic barriers for densification may exist in some systems and, prior to diffusion mechanisms; additives may act breaking such barriers and allowing densification [12,20]. Therefore in some cases, insufficient mass flow would not be the cause for non-densification, but an unfavorable energy configuration. In the specific case of SnO₂, for instance, a very low concentration of manganese oxide (0.3 mol %) is sufficient to reach a high degree of densification (≥ 97 % of the theoretical density). Moreover, the densification begins to occur when a critical concentration of manganese is achieved in the grain interface, indicating an interfacial control of the densification [11].

The intention of this paper is to use the observed segregation of Fe or Mg additive ions on the interfaces of SnO₂ powders prepared by Pechini's Method [21] to control the sintering and densification of such powders. Considering that diffusion is high enough to promote sufficient mass transport, rapid sintering (fast firing), which is known to provide equivalent densities at smaller grain sizes in a less energy-consuming process, is used to demonstrate the great influence of the additives in controlling driving forces for densification [22]. The experiments open new perspectives in the use of sintering additives as interface energies controllers and not as diffusion promoters as usually reported, clarifying mechanisms by which fast sintering occurs.

Methods

The SnO₂ powders containing 2, 5 and 10-mol% of Fe and 2, 5, 7-mol% of Mg were prepared using the citrate technique as described in the literature [5]. This method is usually applied to obtain homogeneous and reactive oxide powders and, moreover, allows an energetically stable distribution of the additives, since they are introduced in a liquid phase [21,23,24]. The powders were then uniaxially pressed into pellets at ~392 MPa (4 T/cm²) without any binders. Small quantities of water were used to help pressing pellets with 6 mm of diameter and 2 mm of length.

A tubular furnace was used for the fast sintering of the pellets. Samples were introduced into the pre-heated furnace tube and maintained at 500°C for 1 minute to eliminate all water contents. Pellets were then introduced at the 1200°C isothermal region after which the sintering time was started to be counted. By the end of the sintering period, samples were taken off of the furnace tube and rapidly quenched.

Densities of the pellets before and after sintering were calculated by measuring the diameter, ϕ , and length, H , of each pellet and using the values to evaluate the density, ρ , by:

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot \phi^2 \cdot H} \quad (1)$$

where, m is the mass of the pellet. $\Delta\rho$ was estimated to be $\leq \pm 1.0\%$. The calculated densities were then compared with theoretical one to evaluate real densification. Since additives with densities lower than SnO₂ decrease the final density when introduced to the system, the theoretical density was estimated by the equation [25]:

$$\rho = \frac{(1 - x_{additive})M_{SnO_2} + \left(\frac{x_{additive}}{n}\right)M_{additive}}{V_m} \quad (2)$$

where M_{SnO_2} and $M_{additive}$ represent the molar masses of SnO₂ and the additive oxide respectively, n is the number of moles of the additive ion per mol of the respective oxide and V_m is the molar volume, which was considered equal to that of pure SnO₂ (21.67 cm³/g) for all calculations.

Fractured surfaces of the pellets were characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a Leica Cambridge, Stereoscan 440, with an acceleration tension of 10 kV, after a Pt/Au surface metallization. No chemical or thermal attack was carried out in the samples. The structure of the powders was studied by X-ray diffraction (XRD), using a X-ray Diffractometer - X Bruker AXS Model D8 Advance, operating with Cu-K α radiation, with 0.02 $^\circ$ 2 θ step and 5 s of counting time per step. The isoelectric point of the powders was determined by measuring the zeta potential (MATEC ESA-8000) of an aqueous suspension of each powder (1-vol%) during titration with KOH and HNO $_3$.

Results and Discussion

The segregation of the Fe or Mg ions on the surface of SnO₂ was clearly reported to decrease the surface energy of such powder [5,8,11]. Moreover, as discussed above, at high temperatures the interface energies of such doped materials must be still lower. By the traditional sintering point of view, this should cause a reduction in the driving forces for sintering and densification [1,2]. However, this is not what we observe in the fast sintering of such doped materials. In figs. 1 and 2, relative densities as a function of sintering times for both Fe and Mg doped SnO₂ pellets are shown for isothermal sintering at 1200°C. It is observed that both additives promote high densification and, moreover, higher densities with smaller sintering times are obtained with the higher additives concentrations. It is interesting to note that, for the SnO₂ 10-mol% Fe, only 10 seconds of isothermal sintering is enough to reach 95% of the theoretical density, and for the SnO₂ 7-mol% Mg pellets, 30 seconds is sufficient to achieve almost the theoretical density. If heating is prolonged, little or none increase in densification is observed, especially for Fe doped powders. This is a fascinating result since pellets of SnO₂ without additives do not achieve high densification even if sintered by fast firing for many hours. In such cases both grain and pore growth are observed [25,26].

It is difficult to draw a diffusion explanation for such extremely fast densification of the material. This lack of diffusion explanation is still reinforced by the fact that, in fast firing sintering, the increase in densification rate is reported to be much greater than the corresponding increase in the diffusion coefficient of the slower diffusing species [27]. The superior densification in fast firing is usually attributed to the rapid passage of a specimen through the low temperature region where grain coarsening dominates and to sample temperature gradients in mass transport [4,22,28]. However, as observed in the traditional sintering [15], the fast densification may be a matter of interfaces energies balances. This does not mean that diffusion parameters are unimportant but, prior to them, a thermodynamically favorable situation must be attained. This emerges from the fact

that, despite sintering is usually considered thermodynamically favorable, as commented in a past section, grain-boundary energies play an important role in densification and may be an important key in obtaining high-density materials [1,15,16,17].

We propose that, at least for SnO₂, at 1200°C the atomic mobility is high enough to promote all mass transports that are prone to occur. Therefore, if the system does not achieve high density, an energetic barrier preventing densification is present and must be solved. In other words, grain growth will always exist, but if the grain surface energy (solid-gas interface) is similar to grain boundary energy (solid-solid interface) at 1200°C, densification will not occur, no matter the time of sintering or the mass transport mechanisms [15], since both interfaces will grow together and pore elimination will not occur. On the other hand, if the surface energy is higher than the grain boundary one, densification will occur, since mass flux would enlarge the more stable solid-solid interface in detriment to the less stable solid-gas interface, promoting grain growth and pore elimination. Moreover, the greater the driving forces for densification, i.e. the energy difference between the interfaces, the greater the final density. The evolution speed of the process is also a function of the diffusion parameters; nevertheless, if diffusion is large enough and densification is energetically favorable, densification rapidly occurs.

With an adequate energy balance, a system evolves until the dihedral angle equilibrates both interface energies components. After that, grain growth without densification should be observed, since the ratio between interfaces areas must be maintained. This behavior may be observed in fig. 3, which reinforces this hypothesis showing the microstructure of SnO₂ 10-mol% Fe fast sintered for different times observed from fractured surfaces by SEM. The relative uniformity of the particles sintered for 10 seconds proves them to be grains and not agglomerates. Grain growth and densification are observed simultaneously in the initial sintering stage. As sintering time is increased, no further densification occurs, as observed in fig. 1, but grain growth is clearly seen.

The observed non-densification behavior in pure SnO₂ may be attributed to the similarity between solid-gas interface and solid-solid interface energies. The high energy of the SnO₂ grain boundaries results from the bond character (strongly covalent) and coordination of the atoms. Thereafter, one may believe that modifying the interfaces of the material could markedly change the sintering behavior. This can be achieved by introducing additives. As additives segregate on the interfaces, the electron density around them is changed, promoting an interface chemical modification and a total energy decrease. If the additive acts in a way that the grain-boundary energy is lowered in relation to the solid-gas interface, densification occurs [15]. Disregarding for a while the way the additives act when markedly lowering the grain-boundary energy, the concentration of the additives on the surface is certainly a determinant parameter. As the additive concentration increases, the difference between solid-solid and solid-gas interfaces energies increases and higher final densities are achieved.

Note that the phenomenon is similar to that observed at low temperatures: the additives segregate and, the greater the additive surface concentration, the smaller the grain size attained [5]. At high temperatures, however, there is rapid grain growth. Since the sintering behavior depends on the surface additive concentration, as the enlargement of the grain size decreases the surface area, the surface additive concentration increases and densification driving forces are changed during the process. Therefore, even when we are dealing with small quantities of additives, at certain grain size (time of sintering), the surface would be critically covered by the additive and, thereafter, would rapidly get dense. If the concentration is too small, even with large sintering times, the critical covering of the surface may take many hours to be reached and, therefore, high density is virtually never obtained.

When sintering SnO₂ 2-mol% Fe at 1200°C, high densification is not achieved until 30 seconds of treatment. Note that until 30 seconds the system evolves to a final density lower than that of 5-mol% Fe. This is coherent with the fact that the interface is semi-covered by the additive

and, hence, interfaces energies configuration is adequate to a lower density, i.e., the additives are located only in certain number of sites on the interfaces, increasing only partially the driving forces of densification. However at such high temperature of sintering (1200°C) considerable grain growth is observed and, after 30 seconds of sintering, the system gets dense. That is to say, as the surface area decreases, at certain critical particle size, the additive concentration will be sufficient to cover all interfaces. Thereafter, high densification is expected, since diffusion is not a limiting parameter.

When comparing the sintering behavior of SnO_2 containing 5 and 10-mol% of Fe, one may note great similarity, indicating that further increases in concentration will not affect the sintering time since a critical interface covering has already been achieved. Once the surface is covered, densification is energetically favorable and the process occurs rapidly since sufficient diffusion exists. 5-mol% Fe seems to be higher than the critical value of surface completely covering, already producing the optimal condition for high densification. Therefore, further increases in additive concentration do not change energy balances and should not further increase densification.

The hypothesis of the critical surface covering after an initial grain growth for the samples containing 2-mol% of Fe is supported by the zeta potential measurements of powders containing the same quantity of the additive, but with different particles sizes. As the zeta potential is highly dependent on the surface chemical composition [29,30], it is expected to be quite sensitive to the segregation of the additives on the surface, as observed in recent works [5]. As expected, samples containing 2-mol% of Fe and with small particles sizes (23 nm), that are expected to be semi-covered by the additive, have the surface charges similar to that of pure SnO_2 , showing isoelectric point (IEP) equal 4.6. However, as the mean particles size increases, the additive concentration per surface unit area increases, and the net charge behavior is more similar to that of iron oxide. This is demonstrated for SnO_2 2-mol% Fe with mean particle size of 46 nm, which shows IEP equal 4.8 and for SnO_2 2-mol% Fe with mean particle size of 81 nm and IEP equal 6.4.

The same behavior was preliminarily proposed in the SnO₂ based powders containing Mg as additive. Similar densification is observed for the powders containing 5 and 7-mol% of Mg, while SnO₂ 2-mol% Mg only achieves relative high densities after about 5 minutes of sintering. This must be an adequate time for the system to reach total surface covering. Nevertheless, the results clearly demonstrate that Mg cannot promote a final density as high as Fe can for these sintering times. High-densities similar to those of Fe doped powders are only obtained when sintering Mg doped SnO₂ for a few hours. When particularly considering the valence of the additive ions, diffusion explanations for such fast sintering behavior can be definitely disregarded. Mg is expected to be 2+ while Fe was observed to be 3+ when incorporated in the SnO₂ structure [31,32,33,34], therefore, if the atoms were substituting Sn⁴⁺ ions, more oxygen vacancies would be generated when substituting Sn by Mg than when substituting Sn by Fe. Hence, increasing diffusion would be more pronounced in the systems containing Mg. If diffusion were the preponderant factor influencing the final density of the materials, these last systems would have higher final densities, but this is not what we observe.

Prior to diffusion reasons, this could be explained based on the behavior of the ions on the interfaces of SnO₂, which depends on the bond character, as well as on ionic radii, electron distribution and ion valence of the ions. Such ion properties will determine how interface chemistry (and energy) will be changed and also the ion surface concentration excess, since governing the solubility of the atom inside the lattice. Actually, due to the obvious chemical differences, both additives are expected to act differently in the interfaces energies. However, particular attention is paid here to the concentration excess, since a critical concentration of additives in the interfaces is expected to be related to the maximum density achievement. The possibility of solid solution formation was studied here by X-ray measurements, and showed to be the most relevant cause of the less efficient activity of Mg as a fast sintering additive.

Fig. 4 shows the XRD patterns for SnO₂ 2, 5 and 10-mol% Fe and table 1 shows the calculated lattice parameter *a* for each sample. For pure SnO₂ pellets, sintering for 30 seconds and 5 minutes do not change the lattice parameter *a*, indicating that strain or environments effects during sintering may be neglected. When comparing the lattice parameter of the pure material with SnO₂ 2-mol% Fe, one note little difference, indicating that solubility of the additive is not occurring and all additive must be segregated on the interfaces despite the surface area reduction due to grain growth. With 5 and 10-mol% of Fe, the samples show none solid solution with 30 seconds of treatment, however, when sintering for 5 minutes, the surfaces of both powders reach the critical additive concentration and diffusion of the aid inside the lattice is observed. Such diffusion is obviously more pronounced for SnO₂ containing 10-mol% of Fe since surface critical covering is achieved earlier. The observation is easily related to the observed densification behavior and, as the interfaces reach the critical covering by the additives, the system achieves high densities promptly.

The relation between the sintering behavior and location of the additive is however more complicated when dealing with the Mg doped powders. Fig. 5 shows that, for SnO₂ 2-mol% Mg sintered at 1200°C for 30 seconds, significant reflection shifts towards higher angles are already observed, but no second phase patterns appears. This suggests that even at low time sintering the additive is already diffused in the lattice and significantly enlarge the lattice parameter *a* (table 1). Since at low temperatures such lattice disturbing is not observed, a reasonable explanation is that at 1200°C the solubility of Mg inside SnO₂ increases and Mg interface concentration excess decreases. Surprisingly, with increasing sintering time (increasing crystal size), the lattice parameter decreases. This proves the SnO₂ crystals to be growing without Mg ions inside and the net additive bulk concentration to be decreasing. Since the growth starts by joining the grains through grain boundaries, this suggests that the Mg ions are preferentially located at the solid-gas interface of SnO₂ and not at the grain-boundary. This would decrease the driving force for densification, which is expected only when solid-solid interface energy is lower than solid-gas interface one [15].

Fe^{3+} and Sn^{4+} have similar electronegativity while Mg^{2+} has electronegativity about 35% lower [1], suggesting a more pronounced ionic behavior of its oxygen bonds. This ionic behavior would be responsible for the drastic modifications caused by its segregation on the macroscopic properties of the powder, as reported [5], since electron density on the surface would be strongly modified. However, if Mg is preferentially located on the surface, since it is the ratio between the energies that determines the sintering behavior, densification is less pronounced than in the system containing Fe. In such last system, despite the moderate influence of the additive in both grain boundary and surface, an adequate energy ratio is achieved.

Based on the XRD results, one could argue that the densification of the powders only significantly increases after the diffusion of the additive inside the lattice, and this would modify diffusion parameters that would be directly responsible for the densification. However, the valence of the ions, as discussed above, contradicts such hypothesis.

Since attributed to additives that are acting on the interfaces, any additive that is prone to segregate on the edges of any material must change its sintering behavior, promoting, or not, densification, depending on the influence of it in each interface energies. Controlling the sintering atmosphere, however, may also change such interface energies. Some interesting results in densification with controlled atmosphere have been reported, but the explanation of the behavior is always attributed to diffusion factors [35,36,37]. The energy balance control point of view opens new perspectives in the study of such results, helping, yet, to clarify the mechanisms that rule fast densification and the influence of additives in traditional sintering.

Conclusions

Dense SnO₂ pellets were obtained by fast firing using Fe or Mg as additives. For SnO₂ 10-mol% Fe, only 10 seconds of isothermal sintering is enough to reach 95% of the theoretical density, and for the SnO₂ 7-mol% Mg pellets, 30 seconds is sufficient to achieve almost the theoretical density. Surface related properties and XRD measurements strongly suggest that the additives must be acting on the interfaces of the powders, promoting an adequate energy balance that favors densification. Densification is only observed after a critical interfaces covering by the additives. Diffusion parameters are not believed to be influencing the densification observing the segregation of the additives on the surface and the valence of the cations.

Acknowledgments

The authors wish to thank FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - processes 97-06152-2, 99/10798-0 and 01/10053-7) and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for the financial support.

References

-
- [1] Y-M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [2] S.J. Schneider, *Engineered Materials Handbook*, vol. 4: Ceramics and Glasses, ASM International, 1991.
- [3] S. Horch *et al.* *Nature* 398 (1999) 134.
- [4] I.-W. Chen, X.-H. Wang, *Nature* 404 (2002) 168.
- [5] G.J. Pereira, R.H.R. Castro, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 277.
- [6] D. Gouvêa, A. Smith, J.-P. Bonnet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 1015.
- [7] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Werzig, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 301.
- [8] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, *Chem. Rev.* 75 (5) (1975) 547.
- [9] N. Erdman, K.R. Poeppelmeler, M. Asta, O. Warschkow, D.E. Ellis, L.D. Monks, *Nature* 419 (2002) 55.
- [10] A.W. Searcy, *J. Chem. Phys.* 81 (5) (1984) 2489.
- [11] D. Gouvea, A. Smith, J.P. Bonnet, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(4) (1998) 345.
- [12] C. Greskovich, K.W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.* 55(3) (1972) 142.
- [13] D. Monceau, C. Petot, G. Petoervas, J.W. Fraser, M.J. Graham, G.I. Sproule, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15(9) (1995) 851.
- [14] P.R. Oliver, S.C. Parker, D.C. Sayle, T.X.T. Sayle, J.O. Titiloye, *Mol. Simulat.* 9(2) (1992) 83.
- [15] D. Gouvêa, R.H.R. Castro, *Sintering: The Role of Interface Energies*, accepted for publication in the *Applied Surface Science*.
- [16] P.R. Kenway, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(2) (1994) 349.
- [17] M. Kitayama, A.M. Glaeser, *Key Eng. Mater.* 159-160 (1999) 193.
- [18] B.J. Kellest, F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* 72(5) (1989) 725.

-
- [19] F.F. Lange, B.J. Kellett, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (5) (1989) 735.
- [20] J. Zhao, M.P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* 71(7) (1988) 530.
- [21] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor. US Pat. no 3.330.697 (1997).
- [22] D.E. Garcia, J. Seidel, R. Janssen, N. Claussen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 935.
- [23] D. Gouvêa, R.L. Villalobos, J.D.T. Capocchi, *Mater. Sci. Forum* 299 (1999) 91.
- [24] D. Gouvêa, J.A. Varela, E. Longo, A. Smith, J.P. Bonnet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 30 (1993) 915.
- [25] G.J. Pereira, Effects of iron or magnesium ions in the SnO₂ sintering and surface characteristics *M.Sc. Thesis*, Universidade de São Paulo (2002).
- [26] E.R. Leite, J.A. Cerri, E. Longo, J.A. Varela, C.A. Paskocima, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 669.
- [27] C.S. Morgan, C.S. Yust, *J. Nucl. Mater.* 10(3) (1963) 182.
- [28] A.W. Searcy, *J. Am. Ceram. Soc.* 70(3) (1987) C61.
- [29] S.B. Johnson, G.V. Franks, P.J. Scales, D.V. Boger, T.W. Healy, *Int. J. Miner. Process.* 58(1-4) (2000) 267.
- [30] R.J. Pugh, Dispersion and Stability of Ceramic Powders/Interparticle Interactions in Liquids. In: *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing - Surfactant Science Series, 51*, 136-141, (eds R.J. Pugh, and L. Bergström) Marcell Dekker, New York, 1994.
- [31] S-D. Choi, D-D. Lee, *Sensor Actuat B-Chem* 77 (2001) 335.
- [32] Z. Tao, Z. Tonghe, C. Jun, Z. Huixing, M. Benkun, *Nucl. Instrum. Meth. B* 122 (1997) 59.
- [33] S.R. Davis, A.V. Chadwick, J.D. Wright, *J. Mater. Chem.* 8(9) (1998) 2065.
- [34] B. Lu, C. Wang, Y. Zhanga, *Appl. Phys. Lett.* 70(6) (1997) 717.
- [35] A.M. Thompson, M.P. Hammer, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(9) (1993) 2248.
- [36] M.J. Readey, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.* 69(7) (1986) 580.

-
- [37] J. Lee, D.W. Readey, Microstructure Development in Fe_2O_3 in HCl Vapor, in: Sintering and Heterogeneous Catalysis. 145-157 (eds Kuczynski, G.C., Miller A.E., Sargent, G.A.) Plenum Press, New York, 1984.

Figures

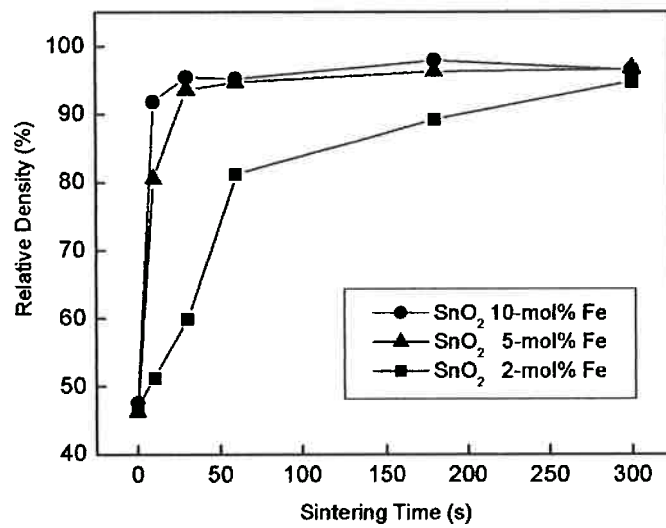


Fig. 1 – Kinetic of densification curve for fast fired SnO₂ containing Fe and sintered at 1200 °C.

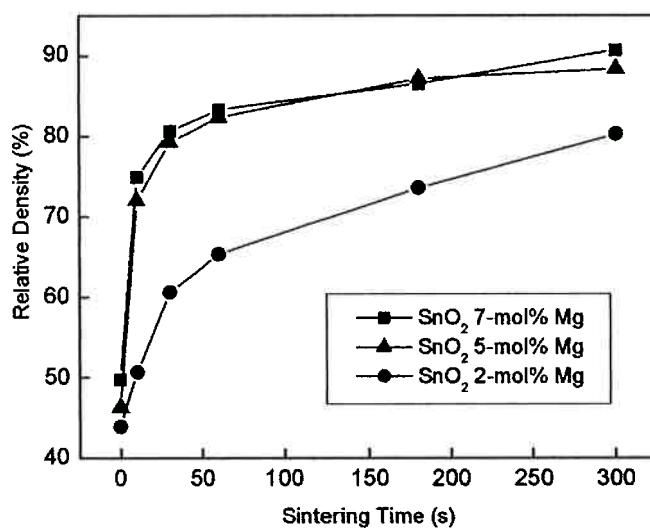


Fig. 2 - Kinetic of densification for fast fired SnO₂ containing Mg and sintered at 1200 °C.

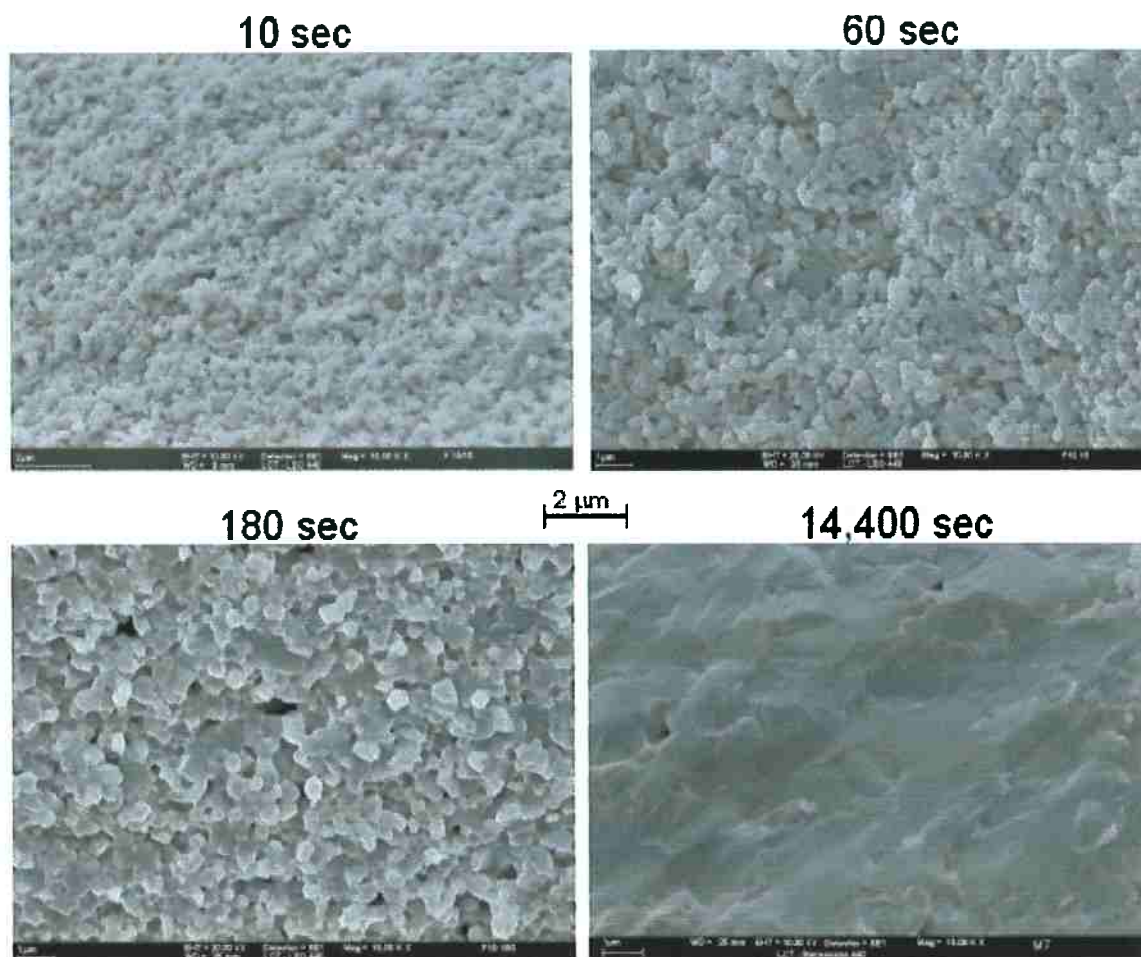


Fig. 3 – Microstructure evolution of SnO₂ containing 10-mol% of Fe sintered for different times at 1200 °C.

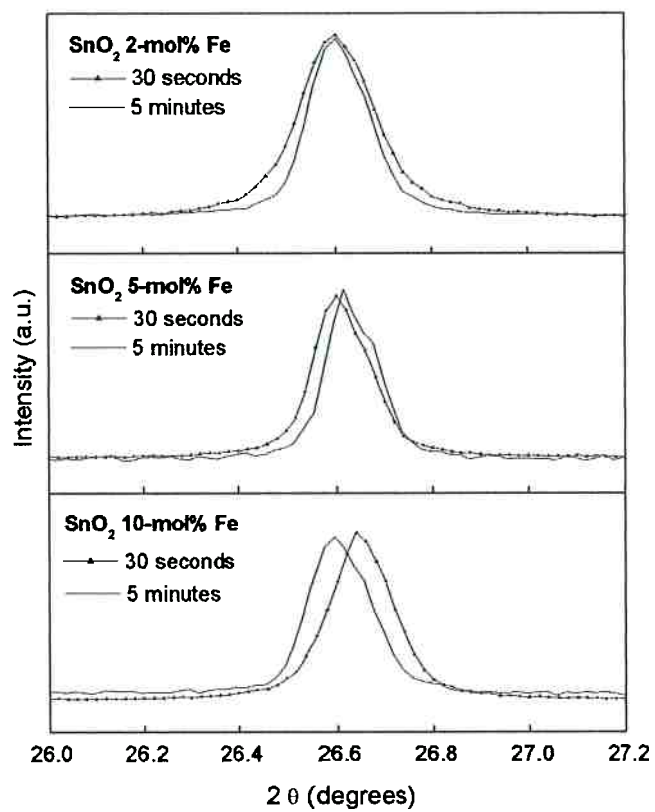


Fig. 4 – XRD peak for SnO₂ containing different concentration of Fe showing the influence of the additive in the lattice parameter during isothermal sintering at 1200 °C.

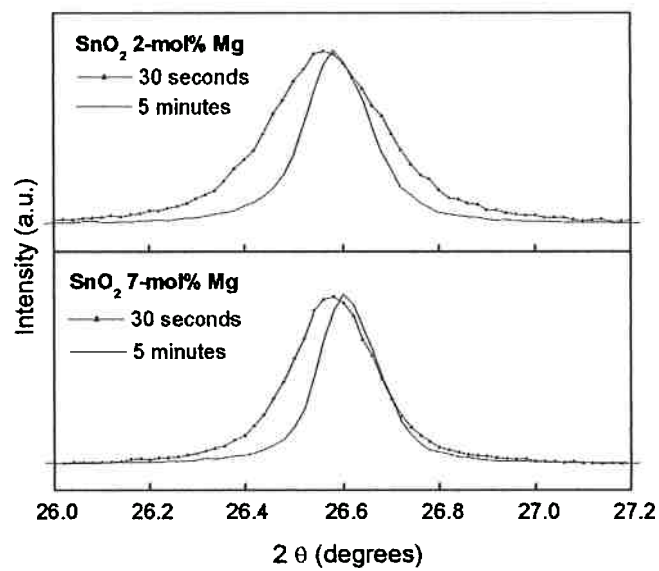


Fig. 5 – XRD peak for SnO₂ containing different concentration of Mg showing the influence of the additive in the lattice parameter during isothermal sintering at 1200 °C.

Table

Table 1 – Calculated lattice parameter “a” for SnO₂ containing Fe or Mg isothermally sintered at 1200°C for different times.

Pellets Composition	Lattice parameter a after sintering (Å)	
	30 seconds	5 minutes
Pure SnO ₂	4.7392	4.7392
2-mol% Fe	4.7392	4.7392
5-mol% Fe	4.7392	4.7364
10-mol% Fe	4.7391	4.7321
2-mol% Mg	4.7461	4.7426
7-mol% Mg	4.7430	4.7391

XIII Referências Bibliográficas

- 1 Yet-Ming Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery, Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, (1997), p.388.
- 2 Handwerker, C.A., Dynys, J.M., Cannon, R.M. and Coble, R.L., J. Am. Ceram. Soc., 73[5],p.1371-1377,1990.
- 3 Kuczynski, G.C, Self-diffusion in sintering of metallic particles, J. Inst. Metals, [2], p.169-178, 1949.
- 4 Kuczynski, G.C., Measurements of self-diffusion of silver without radioactive tracers, J. Appl. Phys., [21], p. 632-635, 1950.
- 5 Kuczynski, G.C, Study of the sintering of glass, J. Appl. Phys., [20], p. 1160-1163, 1949.
- 6 Kuczynski, G.C, The mechanism of densification during sintering of metallic particles, Acta Metall, [4], p. 58-61, 1956.
- 7 Kitayama, M., Glaeser, A.M., The energetics and kinetics of pore shape changes in alumina, Key Engineering Materials, [159-160], p.193-204, 1999.
- 8 Searcy, A.W., J.W. Bullard, Thermodynamics and kinetics of surface changes of faceted particles, J. Am. Ceram. Soc., 77[9],p. 2314-2318, 1994.
- 9 D. Gouvêa, Efeito da Segregação do Manganês na Morfologia dos Pós e na Sinterização do SnO₂, tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- 10 Pechini, M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor US Pat. no 3.330.697 (1967).

-
- 11 Gouvêa, D., Varela, J.A., Longo, E., Smith, A. and Bonnet, J.P., Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 30, p. 915-927, 1993.
- 12 Gouvêa, D., Varela, J.A., Smith, A. and Bonnet, J.P., Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33, p. 343-354, 1996.
- 13 Gouvêa, D. , Smith, A. and Bonnet, J.P., Manganese segregation on the surface of SnO₂ based powders, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 33, p. 1015-1023, 1996.
- 14 Las, W.C., Gouvêa, D., Sano, W., EPR of Mn densifying agent in SnO₂ Powders, *Solid State Sciences*, 1, p. 331-38, 1999.
- 15 Esteves, M. C. , Gouvêa, D. , Sumodjo, P. T. A., Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method, a ser submetido.
- 16 Pereira, G. J., Castro, R.H.R., Hidalgo, P. and Gouvêa, D. ,Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties, *Appl. Surf. Sci.*, 195, p. 277 –283, 2002
- 17 Hiroaka S. M., Síntese de Óxido de Zinco Contendo SnO₂, trabalho de formatura, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.
- 18 Castro, R.H.R., Pereira, G. J, Gouvêa, Muccillo, E.N.S. Densificação rápida e análise de impedância em CeO₂ contendo Mn como aditivo, trabalho apresentado no 47° Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, Paraíba, 15 a 18 de junho de 2003.
- 19 Castro, H.R., Hidalgo, P., Muccillo, R., Gouvêas D., Microstructure and structure of NiO-SnO₂ and Fe₂O₃-SnO₂ systems, *App. Surf. Sci.* , 214(1-4), p.172-177, 2003.
- 20 Castro, R.H.R., Gouvêa, D., Study of the influence of the Mn ion on the gamma-alpha alumina phase transition, *Cerâmica*, 49, p. 55-60, 2003.

21 Steil, M.C., Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétéroènes céramiques à base de zircone cubique, doutorado, Sant-Etienne, França, 1996.

22 Fonseca, F.C. and Muccillo, R., Impedance spectroscopy of (yttria-stabilized zircônia) – magnesia ceramic composites, *Solid State Ionics*, 131, p. 301-309, 2000.

23 Surface and near-surface chemistry of oxide materials – Materials science monographs 47, edited by Nowotny, J. and Dufour, L.-C., Elsevier, p.40, 1988.

24 Gouvêa, D. , Smith, A., Bonnet, J.-P. and Varela, J.A. Densification and coarsening of SnO₂ based materials containing manganese oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18(4), pp. 345-351, 1998..

25 Gouvêa, D. , Smith, A., Bonnet, J.-P. and Varela, J.A., Translucent Tin dioxide Ceramics Obtained by Natural Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* , 80(10), p.2735-36, 1997.

26 Gouvêa, D. and Castro, R.H.R, Sintering: the role of interface energies, *Appl. Surf. Sci.*, 217, p. 194-201, 2003.

27 Gouvêa, D., Influência das Energias das Superfícies e Interfaces na Densificação Durante a Sinterização – Um Modelo Geométrico, submetido à revista *Cerâmica*.

28 Pereira, G. J., Castro, R.H.R., and Gouvêa, D. Superfast densification of ceramics, submetido ao *Appl. Surf. Sci.*