

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TITANATO ZIRCONATO DE ESTANHO VIA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Corrêa, A.P.¹, Silva, A.A.², Arantes, V.L.³

¹⁻³Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Av.: Shishima Hifumi nº2911, Urbanova cep.: 12244-000 São José dos Campos – SP
ana_pcorrea@yahoo.com.br, deca_univap@ig.com.br, varantes@univap.br

Resumo - Este trabalho visa apresentar os aspectos e efeitos das variáveis: tempo de moagem e relação bola:pó, no processo de moagem de alta energia (MAE) do Titanato Zirconato de Estanho (ZTS), utilizado como ressoadores dielétricos em dispositivos de microondas. Este processo é bastante eficiente em diminuir o tamanho de partículas de materiais sólidos e conseqüentemente no aumento da reatividade dos pós. O objetivo do trabalho é propiciar um entendimento da influência das variáveis na técnica de moagem de energia sobre o tamanho de partículas dos pós moídos, formação de fases durante o processo e a reação entre esses pós.

Palavras-chave: Moagem, Partículas, Ressonadores dielétricos, ZTS

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais

Introdução

Com o avanço tecnológico no setor de telecomunicações e com a popularização do uso de telefones celulares e comunicação via computador, vem aumentando a utilização de equipamentos em altas frequências e dispositivos cada vez menores. Com a miniaturização de circuitos de microondas, têm-se estimulado o desenvolvimento de filtros altamente estáveis, assim como de osciladores compatíveis com esses circuitos. Esses atuam no sentido de restringir sinais transmitidos a bandas de frequências muito bem definidas e evitam interferência de sinais capazes de comprometer o desempenho do sistema. Os ressoadores dielétricos utilizados em filtros e osciladores tornaram-se componentes indispensáveis nos sistemas de comunicações devido a sua capacidade de reduzir o tamanho dos componentes de microondas (ARANTES, 1994).

Dentre os materiais cerâmicos aplicados em ressoadores dielétricos, destaca-se o Titanato Zirconato de Estanho – ZTS (*Zirconium tin titanate oxide*) (VALANT et al., 1993) (TAMURA, 1994). O ZTS é uma solução sólida, de composição $Zr_xTi_ySn_zO_4$ com $(x+y+z=2)$. Em estudos feitos, a composição que apresentou características ideais para aplicações em ressoadores dielétricos foi $Zr_{0,8}TiSn_{0,2}O_4$ (WAKINO et al., 1990). Desde 1952, o sistema ZTS começou a ser pesquisado para ser usado como ressoadores dielétricos com baixos coeficientes de temperatura e durante as últimas décadas, ele foi vastamente investigado para aplicações em dispositivos de microondas (ARANTES, 1994).

Na obtenção de materiais nanométricos, já foram usados vários métodos, incluindo métodos

envolvendo fase gasosa e métodos químicos, mas o método selecionado neste trabalho foi a técnica de moagem de alta energia, que consiste em produzir materiais sólidos em temperaturas baixas, usando como equipamento principal um moinho altamente energético. Esta técnica é utilizada para obtenção de pós finos, com tamanhos a ordem de nanômetros e altamente reativos, propiciando a mistura dos pós iniciais de um modo mais uniforme e que apresente características ideais para processamento (SURYANARAYANA, 2001).

O estudo das propriedades do sistema de moagem consiste em analisar as amostras obtidas através da difração de raios-X e cálculo do tamanho de grãos. Pretende-se neste trabalho entender a influência da técnica da moagem de alta energia sobre o desenvolvimento microestrutural das amostras de ZTS, as fases formadas e a obtenção de amostras nanométricas.

Materiais e Métodos

Nesse trabalho, foram utilizados óxidos comerciais de alta pureza: óxido de titânio (*Vetec*), óxido de zircônio (*Riedel-de-Haën*) e óxido de estanho (*Riedel-de-Haën*).

A partir da composição $Zr_{0,8}TiSn_{0,2}O_4$, os pós foram pesados e misturados de acordo com a estequiometria. Foi realizada a moagem de alta energia para obtenção de pós cerâmicos através das matérias-primas iniciais.

A moagem de alta energia foi realizada em moinho planetário (*Vario-Planetary Mill - Pulverisette 4*) manufaturado pela (*Fritsch*) na Alemanha que possui um controle de rotação e translação, fazendo com que a energia de impacto seja utilizada para moer os materiais, transformando-os em nanomateriais.

Realizando-se testes de operação do moinho, foi definida e otimizada uma velocidade de rotação relativa constante de 270 rpm.

Os meios de moagem utilizados (recipiente e bolas de 20mm de diâmetro) foram de zircônia, para evitar contaminação e para eliminar a possibilidade de alguma reação de seu material com a matéria-prima.

As variáveis estudadas foram: tempo de moagem e relação bola:pó, em peso. Foram realizadas moagens de 5, 15, 30, 45 e 60 horas com paradas de 5 minutos a cada 30 minutos, evitando assim o aquecimento excessivo do sistema (jarros e meios de moagem). As relações bola:pó foram de 20:1 e 10:1.

Com os pós obtidos após este processo, foram feitos estudos da reação entre as matérias-primas iniciais e evolução das fases formadas por ensaios de difração de raios-X (DRX) em um difratômetro (*Siemens D5000, CuK α*), e medidas de tamanho de partículas/aglomerados em função do tempo de moagem, utilizando um analisador de partícula, (*Horiba Particle size distribution analyzer capa 700*).

A partir desses dados, foi realizado o cálculo do tamanho de grãos para tempos crescentes de moagem, usando a equação de Scherrer, desenvolvido através de alargamento dos picos de difração de raios-X (RODRIGUEZ; BATISTA, 1998).

$$D = 0.9\lambda / (\delta 2\theta) \cos\theta$$

Onde D é o tamanho de grão, λ é o comprimento de onda da radiação na emissão dos raios-X, $(\delta 2\theta)$ é a largura a meia altura (dada em radianos) e θ é o ângulo de difração.

Para a manipulação dos dados foram usados os softwares origin 6.0 e o excell.

Resultados

Através dos dados da evolução das fases obtidas na difração de raios-X (DRX), pode-se observar as fases formadas e como reagiram as matérias-primas durante o processo de moagem.

As amostras com os pós obtidos apresentaram uma variação progressiva da coloração em relação ao tempo crescente de moagem tanto para a relação 10:1 como para a relação 20:1 especificado na tabela 1. A cor das amostras variou de cinza a amarelo.

Ao analisar o difratograma da relação 20:1 em função do tempo de moagem, observa-se que na moagem de 5 horas, parte dos óxidos de titânio e zircônio e todo o óxido de estanho foram consumidos para a formação da fase desejada, o Titanato Zirconato de Estanho. Como mostra o pico de óxido de titânio, houve uma diminuição na intensidade do pico entre 5 e 30 horas de moagem. Para moagens superiores a 30 horas, esses óxidos não foram detectados.

Tabela 1 – Amostras dos pós obtidos de acordo com a relação bola:pó e tempo de moagem

Amostras	Relação bola:pó	Tempo de Moagem (h)
Z10/5	10:1	5
Z10/15	10:1	15
Z10/30	10:1	30
Z10/45	10:1	45
Z10/60	10:1	60
Z20/5	20:1	5
Z20/15	20:1	15
Z20/30	20:1	30
Z20/45	20:1	45
Z20/60	20:1	60

O pico correspondente ao ZTS apresentou comportamento semelhante ao do óxido de titânio, desaparecendo ao atingir o tempo de moagem de 30 horas, como pode-se visualizar na figura 1.

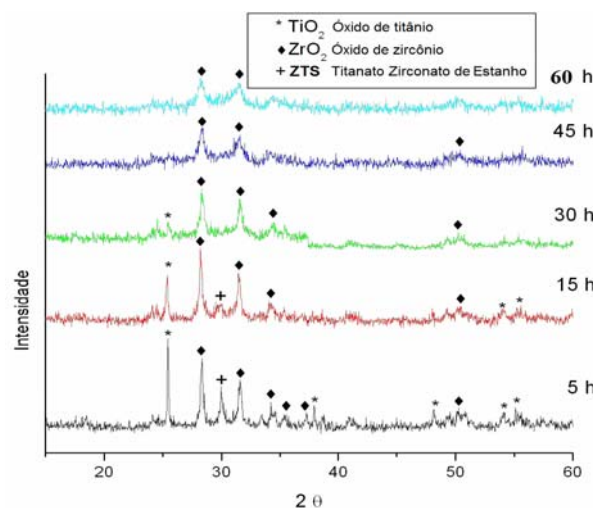


Figura 1 – Espectros de difração de raios-X para os óxidos moídos utilizando a relação 20:1

Tabela 2 – Ângulos de difração (2θ) e largura a meia altura em graus (LMA)

Amostras	* Pico TiO ₂		♦ Pico ZrO ₂		+ Pico ZTS	
	2θ	LMA	2θ	LMA	2θ	LMA
Z20/5	25,4	0,12	28,3	0,22	30,0	0,20
Z20/15	25,3	0,18	28,2	0,22	29,9	0,46
Z20/30	25,4	0,16	28,3	0,27	---	---
Z20/45	---	---	28,3	0,48	---	---
Z20/60	---	---	28,3	0,85	---	---

Na tabela 2, observam-se os valores do ângulo de difração (2θ) e largura a meia altura (LMA) para os picos de TiO_2 , ZrO_2 e ZTS. Houve um alargamento e uma diminuição na intensidade dos picos.

Com os valores de 2θ e LMA para os picos de TiO_2 , ZrO_2 e ZTS, foi realizado o cálculo do tamanho de grão a partir da equação de Scherrer.

Tabela 3 – Resultados de tamanho de grão obtidos pela equação de Scherrer em [nm] para o tempo crescente de moagem utilizando-se a relação 20:1

Amostras	* Pico TiO_2	◆ Pico ZrO_2	+ Pico ZTS
Z20/5	66,1	36,6	40,8
Z20/15	45,9	37,8	17,7
Z20/30	26,6	29,8	---
Z20/45	---	17,0	---
Z20/60	---	9,7	---

Na figura 2, encontra-se ilustrado o gráfico do tamanho de grãos e aglomerados em função ao tempo de moagem, que permite dizer que houve formação de alguns aglomerados, mas diminuiu gradualmente com um tempo maior de moagem.

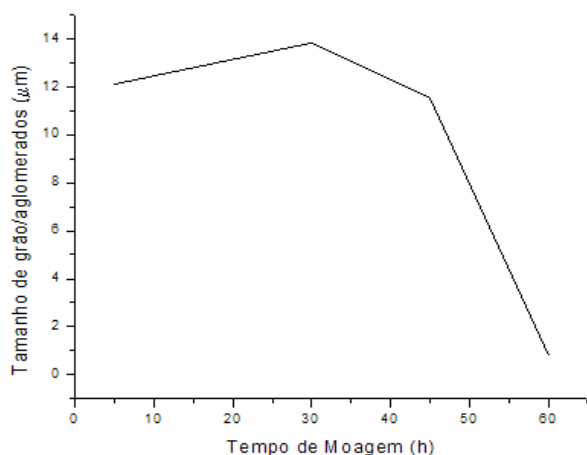


Figura 2 – Tamanho de grãos observados no analisador de partícula para tempos crescentes de moagem

Tabela 4 – Resultados de tamanho de grão obtidos pela equação de Scherrer em [nm] para o tempo crescente de moagem utilizando-se a relação 10:1

Amostras	* Pico TiO_2	◆ Pico ZrO_2	△ Pico SnO
Z10/5	55,603	38,504	24,789
Z10/15	35,691	31,862	13,541
Z10/30	26,548	25,323	----
Z10/45	22,976	20,15	----
Z10/60	35,382	21,171	----

Com os dados do cálculo de tamanho de grãos apresentado na tabela 4, percebe-se que os pós obtidos na relação 10:1 apresentaram um comportamento diferente quanto a utilização da relação 20:1 de bola:pó.

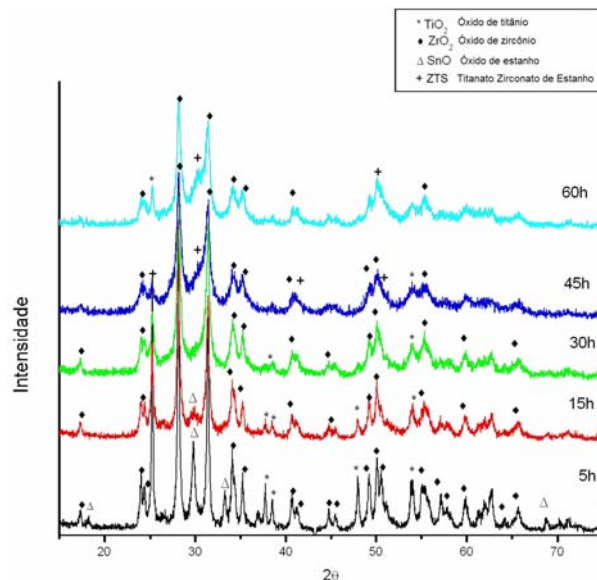


Figura 3 – Espectros de difração de raios-X para os óxidos moídos utilizando a relação 10:1

Analisando o difratograma da relação 10:1 na figura 3, percebe-se que o pico correspondente ao óxido de estanho é visualizado até 15 horas de moagem sem reagir para a formação da fase ZTS, desaparecendo a partir de 30 horas de moagem. O pico de óxido de zircônio e de titânio permanece até 60 horas de moagem, mas para visualizar o pico do ZTS necessitamos de 45 horas no processo de moagem.

Discussão

Com o difratograma 20:1 apresentado na figura 1, observa-se que somente o óxido de zircônio permaneceu até 60 horas de moagem, a primeira hipótese é a de que seja devido a dureza desse material ser superior à dos demais óxidos. Uma outra hipótese para esclarecimento é a de que o ZrO_2 livre pode ser proveniente dos meios de moagem (recipiente e bolas) que deve ser de zircônia.

A análise da difração de raios-X mostrou que as moagens de 5 e 15 horas foram eficientes para a formação da fase ZTS.

Pode-se dizer que a moagem de alta energia foi eficiente no refinamento do tamanho de grãos, ou seja, os pós atingiram a escala de nanômetros, como apresentado na tabela 3.

Com um número menor de bolas no processo de moagem na relação 10:1, tanto na síntese da

fase desejada como na diminuição do tamanho de grão demonstrado na tabela 4, esta relação não apresentou resultado tão eficiente quanto a relação 20:1.

Conclusão

Os resultados de difração raios-X obtidos para as amostras estudadas mostraram que a moagem de alta energia foi bastante eficiente na síntese do ZTS e no refinamento de grãos.

Com os resultados obtidos tanto para as amostras com as relações bola:pó de 20:1 e 10:1, pode-se afirmar que com a relação 20:1, obteve-se uma eficiência muito maior, porque com o tempo de moagem de 5 horas, atingiu-se a fase desejada, ZTS, diferente da relação 10:1 que só foi identificado este pico com 45 horas de moagem. Com a relação 20:1, evita-se utilizar o moinho por períodos longos e conseqüente contaminação.

Referências

- ARANTES, V.L. Obtenção e caracterização do composto do $Zr_{0,8}TiSn_{0,2}O_4$. (Dissertação de Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1994.
- RODRIGUEZ, C.A.D., BATISTA, S.R.F., Cálculo do tamanho de grão por difração de raio-x. (Dissertação do programa de pós graduação em ciência e engenharia de materiais) – Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1998.
- SURYANARAYANA, C., Mechanical Alloying and Milling, Progress in Materials Science, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, Golden, USA, 2001.
- TAMURA, H., American Ceramic Society Bulletin, 73, 10, 92-95, 1994.
- VALANT, M., SUVOROV, D. e KOLAR, D., Third Euro-Ceramics, vol. 2, 235-240, 1993.
- WAKINO, K., NISHIKAWA, K., ISHIKAWA, Y. e TAMURA, H. British Ceramic Transactions Journal, 892, 39-43, 1990.