

Efecto del método de conformado sobre la densificación de piezas cerámicas de SnO₂

Effect of shaping method on the densification of SnO₂ ceramic pieces

*Yasser Halil Ochoa-Muñoz**, Carol Julieth Aguilar-Paz, Jorge Enrique Rodríguez-Páez

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC).
Universidad del Cauca. Calle 5 N°. 4-70. Popayán, Colombia.

(Recibido el 07 de julio de 2014. Aceptado el 13 de septiembre de 2014)

Resumen

Dada la importancia tecnológica del óxido de estaño, SnO₂, es de gran interés optimizar las condiciones de sinterización para obtener una adecuada densificación, microestructura y propiedades mecánicas, dependiendo de su aplicación tecnológica. En este trabajo se sinterizaron polvos cerámicos de SnO₂ por el método de precipitación controlada, polvos que se conformaron para obtener piezas en verde, tanto por prensado como por el método de colado (“slip casting”). En el método de colado se realizó un estudio cuidadoso de suspensiones de SnO₂ para obtener una barbotina estable. Para determinar el efecto del método de conformado sobre la densificación de las piezas, se analizaron las diferentes curvas obtenidas de la pérdida de peso, contracción y densificación, en función de la temperatura, de las diferentes muestras estudiadas. Finalmente, las piezas sinterizadas se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer su microestructura. Las piezas que presentaron mayor densificación fueron las conformadas por el método coloidal ($\rho = 4,2 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$), mostrando además una microestructura uniforme, con poros muy pequeños, características que permitirían utilizar estos materiales como membranas o sensores de gas.

-----**Palabras clave:** Óxido de estaño, prensado, colado, sinterización, densificación

Abstract

Tin oxide, SnO₂, has a big technological importance. For its uses it is of great interest to optimize the sintering conditions to obtain an adequate densification, microstructure and mechanical properties, depending on the

* Autor de correspondencia: Yasser Halil Ochoa Muñoz, correo electrónico: yochoa@unicauca.edu.co

technological application. In this paper, ceramic powders of SnO₂ obtained by controlled precipitation method were sintered. Powders were shaped to obtain “green” pieces using both pressing and by the casting method (“slip casting”) for this. For the slip casting method was realized a careful study of SnO₂ suspensions to obtain a stable slurry. For determine the effect of shaping methods on the densification of pieces, were obtained important information analyzing the results of curves of weight loss, shrinkage and densification, as temperature functions, of the different samples. Finally, the sintered pieces were characterized using SEM to know their microstructure. The shaped pieces using colloidal method showed the higher density values ($\rho = 4.2 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$). These samples showed a uniform microstructure with very small pores. These characteristics would allow their use as membranes or gas sensors.

----- *Keywords:* Tin oxide, pressing, slip casting, sintering, densification

Introducción

Los productos cerámicos fabricados utilizando sistemas particulados pueden ser conformados por diferentes métodos, ya sean en condiciones secas, plásticas o líquidas. El prensado, moldeo por barbotina y la extrusión son los métodos de conformado de piezas más requeridos en la industria cerámica [1]. En la ciencia de la cerámica, un conformado adecuado de la pieza es fundamental para obtener sólidos sinterizados con alta densidad, adecuada microestructura y propiedades mecánicas, dependiendo de sus aplicaciones. Una técnica que se emplea frecuentemente, con este fin, es el prensado en seco, método que se usa para la obtención de productos refractarios (materiales de alta resistencia térmica) y componentes cerámicos electrónicos. La utilización de este método tiene muchas limitaciones debido a que, aunque se conformen piezas sencillas, se producen gradientes de densidad y por lo tanto contracciones desiguales en el material durante el sinterizado [2]. Actualmente se realizan esfuerzos para incrementar la homogeneidad de la microestructura de las piezas en verde, para ello se han estudiado diferentes técnicas destacándose entre ellas la denominada coloidal o “slip casting”; es por esta razón que esta técnica

se utilizó en este trabajo, como uno de los métodos para conformar las piezas a estudiar. En la técnica de colado se utilizan suspensiones coloidales estables constituidas por pequeñas partículas estabilizadas en un solvente, comúnmente agua, debido a la presencia de un defloculante; la barbotina, suspensión coloidal, se obtiene modificando las características fisicoquímicas de la misma, garantizando al final su estabilidad. Es preciso encontrar, por lo tanto, un equilibrio en el sistema considerando tanto los aditivos, la naturaleza de las partículas y el solvente, con el fin de obtener una barbotina lo suficientemente estable, con buenas propiedades para el colado de piezas [3, 4]. Después de conformar los polvos cerámicos, normalmente, las piezas obtenidas se tratan térmicamente (se sinterizan) con el fin de propiciarles una cierta dureza y estabilidad en su estructura.

Durante la sinterización se favorece el transporte de masa en la pieza a través de los procesos de difusión superficial, a lo largo del borde de grano y del “bulk” del material, procesos de evaporación-condensación, flujo plástico y viscoso [2], principalmente. Al finalizar el proceso de sinterización la microestructura de la pieza contendrá granos, con cierto tamaño y uniformidad, bordes de grano y poros,

principalmente en puntos “triples” o dentro de los granos. El interés es obtener piezas con una densificación adecuada, y la microestructura requerida para su funcionalidad; en el caso concreto del SnO₂ como sensor de gases, varistor, conductor transparente, electrodo electrocatalítico y celdas fotovoltaicas, entre otras [5, 6].

En este trabajo se obtuvieron piezas de SnO₂, óxido sintetizado por precipitación, utilizando dos métodos de conformado: prensado y coloidal (conformado en molde). Las piezas obtenidas se sometieron a tratamientos térmicos, a diferentes temperaturas, para determinar la evolución de su densidad. Además, se midió la contracción que experimentaron las piezas a las diferentes temperaturas de tratamiento y se realizaron ensayos de absorción de agua para adquirir una medida indirecta de su porosidad.

Experimentación

Obtención de los polvos cerámicos de SnO₂

Para obtener el óxido de estaño (SnO₂) se utilizó un método químico, precipitación controlada, proceso descrito con anterioridad [7, 8]. Para ello se tomó 10 g de SnCl₂·2H₂O (Mallinckrodt 99.6% de pureza) que se disolvieron en una solución acuosa con 0.1M de HNO₃ (Carlo Erba 99% p/p). La suspensión conformada a un pH de 4,2 se dejó envejecer durante quince días, y al gel obtenido se le realizó una etapa de lavado para eliminar impurezas, entre ellas los cloruros. El sólido húmedo se secó en una estufa a 70°C, y posteriormente se trató térmicamente a 500°C.

Conformación de las piezas en verde del SnO₂

Método de prensado

Las piezas que se conformaron por prensado se compactaron uniaxialmente empleando para ello un equipo de prensado, marca CARVER con moldeo cilíndrico de ~13 mm de diámetro.

Debido a que un problema típico de este método es la formación de poros dentro la pasta, fue necesario conformar una serie de probetas que se sometieron a diferentes presiones para obtener una curva de compactación que permitió determinar las condiciones de presión más adecuadas para obtener una buena densificación en verde. Con base en este estudio se utilizó una presión de 23,1 MPa.

Método de Colado “Slip Casting”

Para conformar las piezas por el método coloidal, se realizó el cálculo para determinar la proporción de agua y material sólido requerido, garantizando “condiciones adecuadas” en la suspensión (una densidad de barbotina de 2,1 g/cm³ [12]). Los cálculos realizados, permitieron conformar suspensiones con un 64% en peso de sólidos, siendo éstos los polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada, y aproximadamente un 36% en peso de agua. Como defloculante se utilizó el poliácido acrílico de amonio (PAA), como ligante tetraetil ortosilicato (TEOS) y como aglutinante polivinil butiral (PVB).

Debido a que las condiciones de estabilidad de la barbotina están determinadas por la naturaleza química y la cantidad de sólido que se utilice, así como de la naturaleza del solvente, se obtuvieron las curvas de defloculación de la misma registrando la variación de viscosidad del sistema con respecto a la cantidad de PAA adicionado. Para ello se utilizó un viscosímetro Brookfield empleando, aproximadamente, 15 g del SnO₂ sintetizado que se suspendió en 8,43 mL de agua, para conformar la barbotina. A la suspensión se le agregó, por goteo, el defloculante, considerando que cada gota contenía 0,05 mL de PAA; la suspensión se agitó continuamente y se registraron los cambios de viscosidad, así como los de pH, que presentó el sistema. Este mismo procedimiento se realizó en presencia del tetraetilortosilicato (TEOS), utilizándolo como ligante, en una cantidad de 1,5 mL. También se estudió el efecto del polivinilbutiral (PVB), como aglutinante, en una proporción 1:1 en peso con el PAA.

Teniendo en cuenta que la acción del defloculante depende del tiempo que permanezca la barbotina en el molde, una vez obtenidos los valores adecuados de viscosidad y el porcentaje de defloculante a utilizar, se preparó una cantidad suficiente de suspensión estable para conformar piezas con un volumen aproximado de 50 mm^3 . Determinada la mínima viscosidad para cada mezcla, estas se sometieron a un proceso de dispersión a una velocidad de 400 rpm durante 4 horas, utilizando para ello el agitador IKA modelo RW-20DS1, lo que favoreció la acción del defloculante en la suspensión. Una vez terminado el proceso de dispersión, la barbotina se vació en un molde. Este molde se conformó tomando 75 g de agua por 100 g de yeso (consistencia 75), según los requerimientos expuestos en las normas internacionales [9]. Específicamente, la suspensión de SnO_2 -PAA-TEOS, se vació en el molde inmediatamente después de conformada para que no se forme completamente el gel de sílice y sea durante el proceso de secado de la pieza que se desarrolle la gelificación de las especies hidrolizadas del TEOS. Vaciada la barbotina en el molde con forma circular, se esperó hasta que se consolidó un tamaño de pared adecuado y se desmoldó la pieza (pastillas). La metodología empleada para obtener las piezas en verde, descrita anteriormente, se esquematiza en la figura 1.

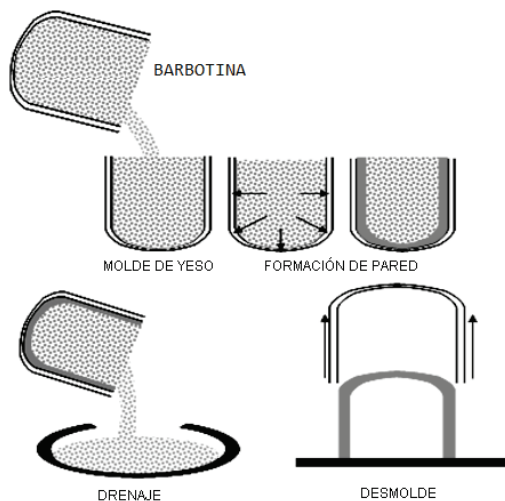


Figura 1 Esquema del método de colado, “Slip Casting”, utilizado para obtener piezas cerámicas

Es importante resaltar que, debido a la interacción entre la barbotina y la pared del molde durante el proceso, al utilizar demasiado TEOS se puede formar algún compuesto en la interfase, por ejemplo silicato de calcio cuando se utiliza el TEOS, por lo cual se buscó minimizar este efecto utilizando una cantidad apropiada del ligante.

Sinterización de piezas cerámicas de SnO_2

La sinterización de las muestras se realizó en un horno Carbolite modelo RHF 1600 y las piezas conformadas se sometieron a tratamientos térmicos con velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, con una primera etapa de eliminación de la humedad debido a la atmosfera, y finalmente a las temperaturas de: 1000, 1100, 1150, 1200, 1250 y 1300°C , durante 2 horas. Para las piezas tratadas térmicamente se registraron los datos dimensionales de las mismas, así como su peso, antes y después del tratamiento. Además, se obtuvieron las curvas de contracción – porosidad en función de la temperatura para determinar la temperatura a la cual la estructura de poros comienza a cerrarse de manera apreciable, para las diferentes piezas, usando para ello los datos obtenidos de los ensayos de absorción de agua y contracción. Para el ensayo de absorción de agua se tomaron piezas sinterizadas, a las diferentes temperaturas, y se sumergieron durante 24 horas en agua destilada, anotando los pesos y dimensiones antes y después de sumergir las piezas en el agua [10]. Los resultados de absorción de agua dan una idea de la porosidad de las muestras y la temperatura a la que las curvas de contracción y de porosidad se cruzan, que correspondería al valor de temperatura de sinterización para la que la estructura de poros, dentro de la muestra, comienza a colapsar, información importante para conocer aspectos de la sinterabilidad del óxido de estaño.

Para cuantificar la densificación de las muestras se calculó el valor de la densidad relativa de la pieza obtenida, utilizando para ello el método de Arquímedes y la densidad teórica del SnO_2 ($6,95 \text{ g/cm}^3$).

Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas

La caracterización microestructural de las piezas sinterizadas se efectuó utilizando MEB. Este estudio se realizó utilizando el microscopio de barrido del Laboratorio de microscopía electrónica del centro de investigación INTEMA-CONICET, Mar del Plata – Argentina (JEOL 5910LV SEM). Se observó la superficie fracturada en “fresco” de las muestras de interés para determinar las características microestructurales de las mismas.

Resultados y discusión

Obtención de suspensiones concentradas estables utilizando el SnO₂ sintetizado

La estabilización de las suspensiones se realizó optimizando el valor de viscosidad de la suspensión, condición que se determinó adicionando pequeñas cantidades de PAA a la suspensión con 64% en peso de sólidos. La figura 2(a) muestra la curva de evolución de la viscosidad de la suspensión concentrada en óxido de estaño SnO₂, en función de la cantidad de defloculante - PAA adicionada. La curva muestra una primera región, comprendida desde el inicio del ensayo hasta una adición de 0,2 mL de poliacrilato de amonio (PAA), en donde existen condiciones de floculación debido a que no se logra una buena estabilidad de la barbotina; el mínimo valor de viscosidad, 0,159 N.s/m² (159 cP), se logró adicionando 0,19 mL de defloculante a la barbotina que ocupaba un volumen de 30 mL (100% en volumen), condición que propició una adecuada estabilidad de la barbotina, y fue la que se utilizó para colar las piezas. En el caso de la suspensión concentrada de SnO₂ y agua, estabilizada con PAA en presencia del ligante tetraetilortosilicato (TEOS) (5% en volumen), ver figura 2(b), la curva indica que con 0,245 mL de PAA con TEOS es posible obtener una barbotina estable con una viscosidad de 0,373 N.s/m² (373 cP). En la curva se puede observar que con adiciones superiores a 0,255 mL de defloculante se vuelve a presentar un elevado grado de floculación, lo

que no permite un buen colado de las piezas. Por último, el comportamiento de la viscosidad de la suspensión de SnO₂ al adicionarle PAA y PVB, en una proporción 1:1 en peso, se ilustra en la figura 2(c). En ella se observa cómo evoluciona la viscosidad alcanzando un valor mínimo de este parámetro 0.540 N.s/m² (540 cP) al adicionarle 0.25 mL de PAA-PVB, valor en el cual la suspensión permanece estable. Esta curva indica que, para adiciones superiores al 0,255 mL de defloculante, la barbotina presenta un aumento en su viscosidad debido al exceso de defloculante lo que provoca una descompensación de la interacción entre las partículas, ocasionando la floculación del sistema.

Otro resultado interesante que brinda este estudio es el relacionado con la variación del pH de la suspensión al adicionar el PAA, PAA-TEOS o el PAA-PVB. Se observa que inicialmente el pH del sistema aumenta, hasta alcanzar un valor máximo que coincide con el valor mínimo de viscosidad del mismo, y luego vuelve a disminuir. Esto indica, si se considera que el p.i.e. (punto isoeléctrico) del SnO₂ corresponde a un pH de 3,96, que en el máximo valor de pH la superficie de las partículas presentan el máximo valor de carga superficial negativa debido a la adsorción del “defloculante” o del “defloculante más aditivo”; estos compuestos no solo propiciarían una repulsión de tipo estérico, polímeros adsorbidos, sino que favorecen una repulsión electrostática entre las partículas.

Estudio reológico de las suspensiones concentradas

Considerando los valores bajos de viscosidad obtenidos de las curvas presentadas en la figura 2, se prepararon suspensiones adicionando la cantidad previamente determinada de PAA y los aditivos, TEOS o PVB, a la dispersión que contenía los polvos de SnO₂ sintetizados. A estas suspensiones se les realizó un estudio reológico para analizar su comportamiento y poder cumplir con las condiciones de flujo requeridas para conformar, adecuadamente, piezas cerámicas por el método de colado (slip casting).

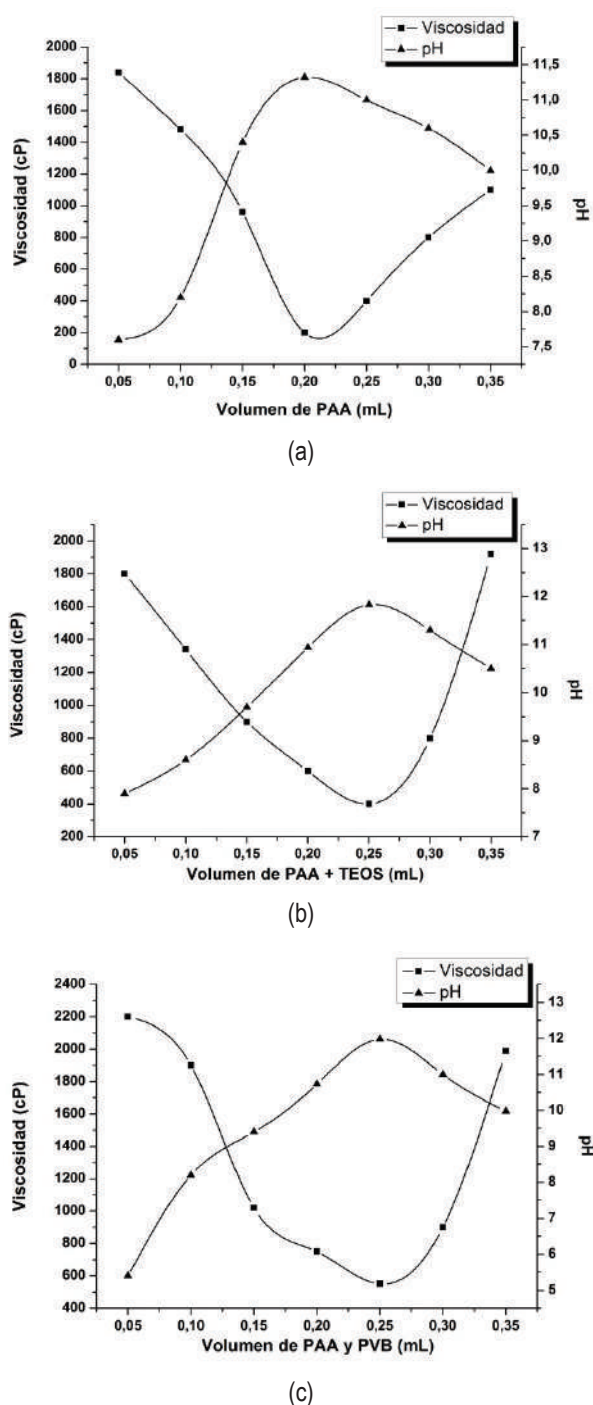


Figura 2 Curvas de variación de la viscosidad obtenidas para 30 mL (100% en volumen) de una barbotina, con 64% en peso del SnO₂ sintetizado, al adicionarle PAA: (a) PAA, (b) PAA con TEOS (5% en volumen) y (c) PAA y PVB en una relación 1:1 en peso

La figura 3 muestra las curvas de viscosidad obtenidas para las suspensiones de interés para este estudio. En ellas se muestra como varía la viscosidad de la suspensión que contiene un 64% en peso de sólidos al aplicarle una fuerza de cizalla. Las curvas de variación de la viscosidad de estas suspensiones concentradas que contienen diferentes aditivos, presentaron un comportamiento viscoso adecuado para realizar el proceso de colado de piezas en molde; hay una disminución significativa en los valores de la viscosidad de los sistemas que contienen PAA, figura 3(a), PAA -5% en volumen de TEOS, figura 3(b), y PAA-PVB (relación 1:1), figura 3(c). Las figuras 3(a) y 3(b) indican que los sistemas con PAA y PAA-TEOS (5%) presentan el mismo comportamiento fluidificante: disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla. La figura 3(c), curva de flujo de la suspensión que contenía PAA y PVB en una relación constante 1:1, muestra que viscosidad disminuye hasta alcanzar valores menores a los observados en las figuras 3(a) y 3(b). Adicionalmente, parece que en esta suspensión los agregados de partículas se rompen al aplicarle valores pequeños de velocidad de cizalla, tal que su resistencia a fluir se reduce apreciablemente. Además todas las suspensiones estudiadas presentan, dentro del error experimental de medida, un comportamiento tixotrópico [11]. No hay que olvidar que el aumento en el valor de la viscosidad, en estas suspensiones, es un indicio de la aglomeración del sólido en el sistema, lo que dificultaría la conformación de piezas en los moldes [11]. Si se grafican las curvas esfuerzo (σ) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), que no se muestran en el artículo, se observa que ellas presentan un comportamiento lineal y todas las curvas se pueden ser ajustar al modelo plástico de Bingham.

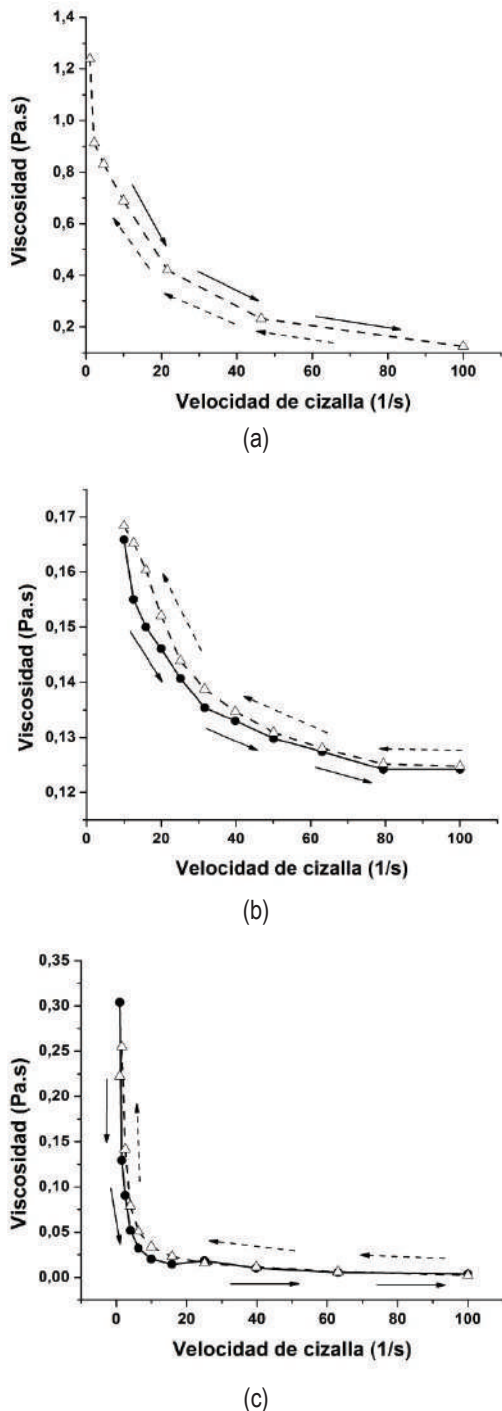


Figura 3 Curvas de variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla obtenidas para barbotinas estables que contiene 64% en peso de sólidos (SnO₂ sintetizado) además de cantidades predeterminadas de: (a) PAA, (b) PAA-TEOS (5% en volumen) y (c) PAA-PVB en una relación 1:1

Estudio de la sinterización de las piezas conformadas

La figura 4 muestra las curvas de contracción en función de la temperatura para las piezas de SnO₂ obtenidas por los dos métodos de conformado. En el rango de temperatura entre 1000 y 1250°C, la curva de la figura 4(a) muestra que las piezas conformadas por prensado, presentan una contracción de ~0,21% en espesor; en el intervalo comprendido entre 1250 y 1300°C no habría una apreciable contracción de las piezas de acuerdo al instrumento utilizado. Estos resultados indican que las piezas experimentaron muy baja contracción, más si se comparan con las piezas obtenidas por colado, figuras 4(b) a 4(d).

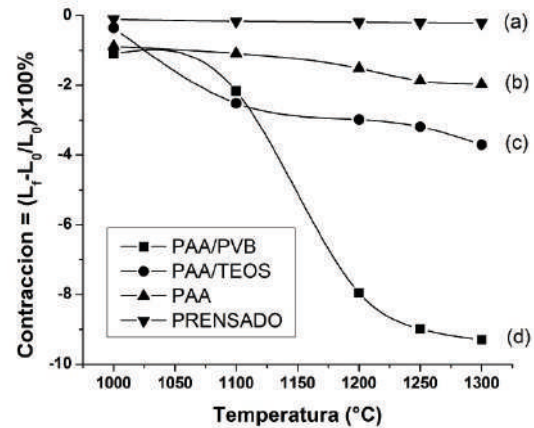


Figura 4 Curvas de contracción de las piezas, en función de la temperatura, que fueron conformadas por prensado (a), y utilizando suspensiones estabilizadas con: PAA (b), PAA-TEOS (c) y PAA-PVB (d)

Las figuras 4(b) a 4(d) corresponden a las curvas de contracción, en función de la temperatura, de las piezas obtenidas con las suspensiones concentradas de SnO₂ estabilizadas con poliacrilato de amonio (PAA), figura 4(b), PAA-TEOS, figura 4(c), y PAA-PVB, figura 4(d).

Estas curvas presentan una apreciable contracción a partir de los 1100°C, temperatura a la cual la retracción de las muestras comienza a ser importante. El máximo valor de contracción lo presentaron las piezas obtenidas de suspensiones

de SnO_2 estabilizadas con PAA-PVB, siendo un $\sim 10\%$ en espesor con respecto a su dimensión inicial (figura 4(d)); mientras que las piezas obtenidas de las suspensiones de SnO_2 con PAA y PAA-TEOS presentaron contracciones del 1,9 y 3,7% en espesor respectivamente. Para la muestra que contenía TEOS se debe favorecer por la formación de una fase líquida, debido a la existencia de SiO_2 proveniente del TEOS, produciéndose sinterización en fase líquida.

La figura 5 muestra las curvas de densificación en función de la temperatura, de las piezas obtenidas por los dos métodos de conformado utilizando los polvos sintetizados en este trabajo. La curva de densificación de la pieza obtenida por prensado, figura 5(a) indica que esta muestra presenta baja densificación. Las densidades alcanzadas son relativamente bajas, siendo la más alta la de 2.3 g/cm^3 obtenida al sinterizar la pieza a 1250°C .

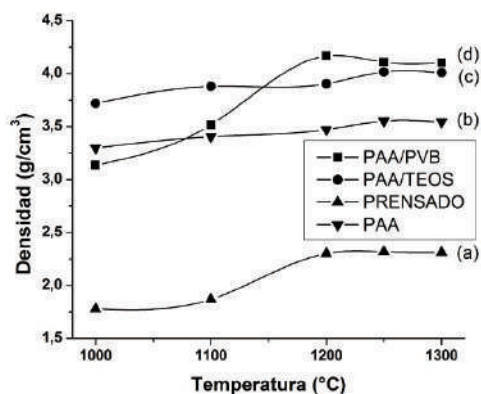


Figura 5 Curvas de densificación de piezas, en función de la temperatura, que fueron conformadas por prensado (a), y utilizando suspensiones estabilizadas con: PAA (b), PAA-TEOS (c) y PAA-PVB (d)

Las figuras 5(b), 5(c) y 5(d) muestran las curvas de densificación, en función de la temperatura, correspondientes a piezas conformadas de suspensiones de los polvos de SnO_2 sintetizados por el método de precipitación. Las curvas de densificación indican que hay un aumento significativo en la densidad de las muestras a partir de 1150°C , dependiendo de la naturaleza de las muestras. Para las piezas utilizando la suspensión

de SnO_2 estabilizada con PAA, las densidades alcanzadas fueron menores, $3,5 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$; las muestras conformadas con PAA-PVB y PAA-TEOS presentaron la mayor densificación, $4,2$ y $4,0 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ respectivamente. Los resultados de densificación para las piezas conformadas por el método de colado, figuras 5(b) a 5(d), muestran un aumento significativo con relación a la densificación de las piezas obtenidas por prensado, figura 5(a), diferencia que se puede justificar si se considera una mejor dispersión de los sólidos en la barbotina, lo que favorece un mejor empaquetamiento de las partículas cuando se utiliza el procesamiento coloidal [11, 12].

Para considerar el efecto del TEOS adicionado a la suspensión de SnO_2 y PAA, sobre el conformado y densificación de las piezas, es necesario reiterar la dificultad que presenta el óxido estánico cuando se sinteriza. Aunque se han realizado modificaciones en los parámetros de calcinación y en los de sinterización, estos cambios no han mejorado significativamente la densificación de las piezas; para obtener piezas mejor sinterizadas de SnO_2 , que es requerida por su importancia tecnológica, se han utilizado dopantes [13, 14] y ligantes como el etil silicato [15]. El oligómero del tetraetil ortosilicato (mezcla de tetrámeros y pentámeros) por sí mismo no tiene ninguna capacidad como ligante, es el gel que se forma cuando éste se hidroliza el que presenta esta funcionalidad. La hidrólisis del TEOS se puede realizar tanto en medio ácido como básico [16] pero es mucho más rápido el proceso de gelificación cuando se utilizan condiciones básicas, como ocurre en el presente trabajo (pH ~ 11) (figura 2), y es la razón por la cual se prefiere en la manufactura de refractarios cuando se utiliza el etil silicato [15]. El gel de sílice que se obtiene, durante la conformación de la barbotina, permite aglutinar las partículas de SnO_2 que se han mantenido separadas por el efecto del PAA. Tanto el solvente como los productos de la reacción son atrapados en el gel y el proceso de polinucleación puede continuar durante el secado de la pieza colada. En la etapa de sinterización de la misma se presenta la degradación térmica del gel, proceso que propicia la conformación de una

red tridimensional de siloxanos, formando enlaces metalosiloxanos con los átomos de Sn del óxido, favoreciendo la densificación de la pieza. Por debajo de los 150°C se debe presentar la volatilización del solvente y/o de los productos de la hidrólisis y de la poli-condensación de la estructura. Entre 300 y 500°C debe ocurrir la oxidación de los volátiles que se producen durante la degradación térmica de los etoxi-polisiloxanos o por la alteración de la estructura del gel [15]. Lo anterior sugiere que los grupos etoxi remanentes serían removidos y que se podría ir formando sílice amorfa a medida que se incremente la temperatura, para $T > 300^\circ\text{C}$, tal que a temperaturas elevadas la degradación del gel ocasionaría la remoción progresiva de los grupos orgánicos, favoreciendo la formación de los demás grupos siloxanos, con mayor sitios activos en el sistema silicio-oxígeno. Mientras esto ocurre en el gel, enlaces cerámicos del tipo metalosiloxano $\equiv\text{Si-O-Sn}$ se irán formando al interior de la pieza tal que al ir reemplazando unidades siloxano por unidades metalosilano el material se ira tornando más polar o más iónico [17] y la presencia del Sn, a través de un enlace de coordinación, hará que la estructura sea más ordenada, lo que mejoraría sus propiedades térmicas y mecánicas.

Por otro lado, el polivinil butiral (PVB) es un ligante frecuentemente utilizado en la conformación de barbotinas para la obtención de cintas [18, 19] y se conoce que este puede actuar como un estabilizador estérico y su eficiencia depende de la calidad del solvente [20, 21]. Parker et. al. [22, 23] mencionan que son los grupos de alcohol vinílico (PA siglas en inglés) del PVB los que principalmente se adsorben sobre la superficie del cerámico, aunque aún hay controversia sobre el mecanismo [20]. Con relación a su degradación térmica, esta ocurre entre los 180 y 600°C y está determinada tanto por la naturaleza del polvo cerámico, características ácidas y básicas de su superficie, como de la atmosfera circundante [20, 24]. Las tres principales reacciones que deberían ocurrir durante el tratamiento térmico de las muestras de SnO₂ que contienen PVB son: (1) rompimiento al azar de las cadenas poliméricas; (2) despolimerización y (3) eliminación de los fragmentos radicales y los

productos resultantes de estas reacciones presentan una estructura, generalmente, muy cercana a la de los hidrocarburos y por tanto muy inestables por debajo de los 400°C.

En la figura 6 se indica la propuesta de Bakht sobre la ruptura de las cadenas de PVB durante su degradación térmica [25], y es de esperar, como ocurre en otros sistemas PVB/cerámico [24], que la mayor degradación del orgánico ocurra $\sim 340^\circ\text{C}$ dependiendo del efecto catalítico del SnO₂. Ya que la sinterización de las piezas de óxido de estaño se realiza al aire, se deben oxidar los polímeros e incrementarse la cinética de degradación, además puede ocurrir recombinación de los productos de pirolisis y la formación de moléculas que no son fáciles de extraer. Las reacciones de degradación son afectadas por la naturaleza de la superficie de las partículas de SnO₂ que puede ocasionar la generación de residuos carbonosos no deseados [23]. Por otro lado, la salida de los productos volátiles de la degradación puede ocasionar sobrepresiones en la estructura porosa, favoreciendo procesos como el de Ostwald – Ripening o la formación de microfisuras.

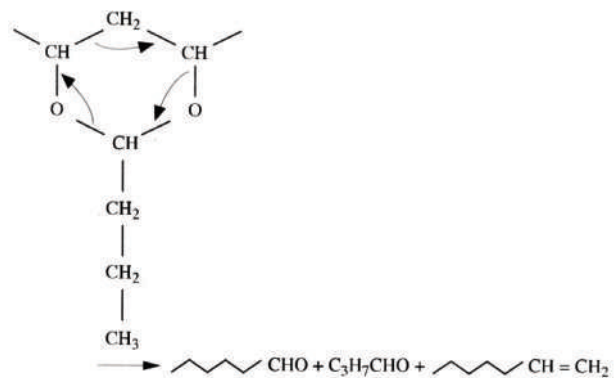


Figura 6 Modelo de las rupturas de las cadenas del polivinil butiral [25]

Con base en lo enunciado anteriormente se pueden justificar los resultados de contracción (figura 4) y densificación (figura 5) de las diferentes piezas conformadas en este trabajo. Las muestras de SnO₂ obtenidas por prensado presentaron los menores valores de contracción

y de densificación debido a que la sinterización de este óxido está caracterizada, principalmente, por la ausencia de densificación ya que los mecanismos que predominarían durante su sinterización son la difusión superficial, a baja temperatura, y evaporación – condensación, a alta temperatura [26-28]. Por otro lado, las piezas que presentaron mayor contracción y densificación fueron aquellas que se conformaron utilizando TEOS y PVB debido a que estos aditivos orgánicos garantizaron el acercamiento y el enlace físico entre las partículas de SnO₂ a través de una estructura de enlaces tipo metalosiloxano ≡Si-O-Sn y de una estructura cercana a la de hidrocarburos, respectivamente, lo que favoreció la densificación de las piezas. Mientras en las muestras que contenían TEOS, la sílice que se formó durante la degradación térmica del gel, debe permanecer en ellas aún a los 1000°C [16], en la estructura cercana a la de los hidrocarburos, que es térmicamente inestable, se comienza a degradar a los ~400°C [24] y, si la calcinación la calcinación de los polímeros no es completa, se pueden formar residuos carbonosos, entre 500 y 700°C, que se descompondrían para formar carbón a temperaturas mayores a ~1000°C [20]; mientras en las muestras con TEOS se previene el crecimiento de los granos [29], ver figura 8, en las muestras con PVB éstos pueden crecer permitiendo que mecanismos como difusión por el borde de grano y en el “bulk” prevalearan,

favoreciéndose una mayor contracción de las piezas, tal como se observa en la figura 4. En las piezas que se conformaron usando TEOS, y en las que debe haber presencia de sílice en los bordes de los granos, al aumentar la temperatura de sinterización, por encima de los 1000°C, ésta comenzaría a fundirse y este líquido viscoso ayudaría a la densificación de la pieza (sinterización en fase líquida) [30], alcanzándose densidades similares a las que presentaron las piezas conformadas por PVB (figura 5).

Para tener una idea de la porosidad de las muestras obtenidas utilizando el procesamiento cerámico, se determinó la absorción de agua, por parte de las muestras. Combinando los resultados obtenidos a través de este ensayo con los resultados de contracción de las piezas, figura 4, se determinó la temperatura a la cual la estructura continua de poros, comienzan a colapsar. La figura 7 indica los valores de temperatura a los que ocurre este colapso de la estructura de poros para las muestras conformadas por colado; para las conformadas por prensado debido a la baja densificación de las piezas no se pudo realizar el ensayo de absorción de agua. Considerando el punto de corte de las curvas se puede determinar la temperatura de interés, encontrándose esta entre 1200 y 1225°C. Por lo tanto, si se desea reducir considerablemente la porosidad de las muestras conformadas por el método coloidal, éstas se deberían sinterizar a temperaturas mayores a 1200°C.

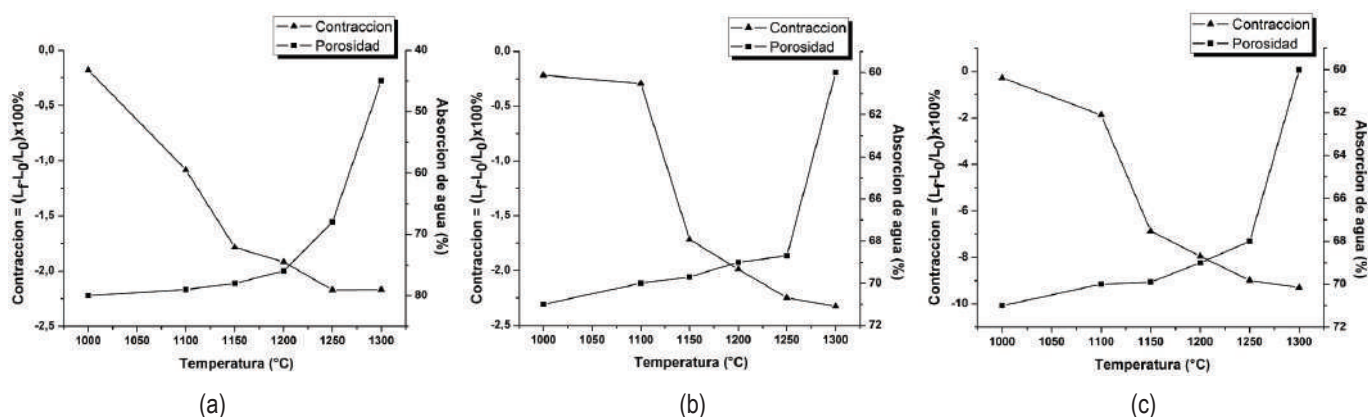


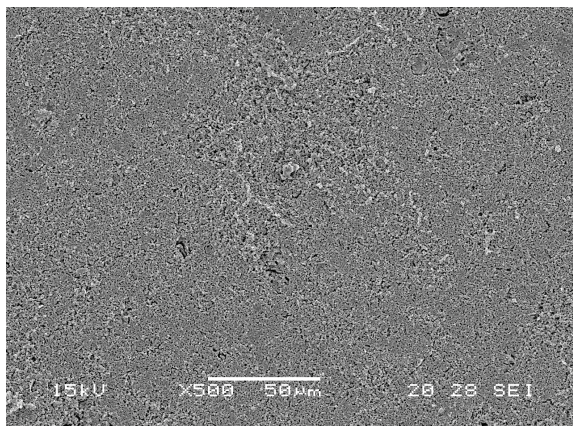
Figura 7 Curvas de contracción – absorción de agua correspondientes a muestras conformadas con polvos de SnO₂ sintetizados por precipitación, utilizando suspensiones estabilizadas con: (a) PAA, (b) PAA-PVB y (c) PAA-TEOS

Microestructura de las piezas sinterizadas

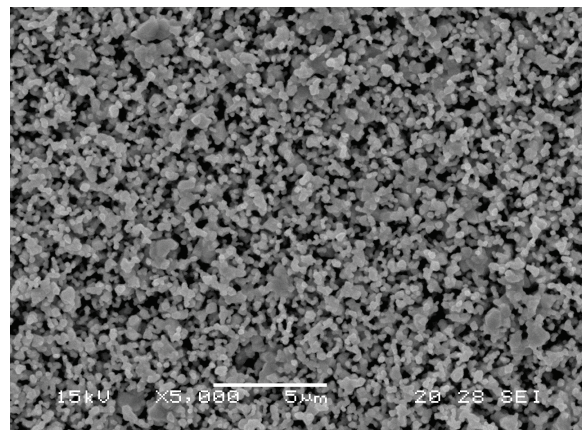
En la figura 8 se muestran las fotografías tomadas a la microestructura de una de las muestras conformadas en este trabajo, a aquella que se obtuvo utilizando la suspensión que contenía PAA-TEOS y permiten apreciar el grado de

densificación de las mismas al ser sinterizadas a 1200°C durante 2 horas.

Las fotografías de la figura 8, muestran una microestructura homogénea, con evidente presencia de poros de tamaño homogéneo. Este tipo de microestructura es muy adecuado si se considera utilizar el SnO₂ como membrana o como sensor de gas [6, 29, 31, 32].



(a)



(b)

Figura 8 Fotografías obtenidas con MEB de la superficie fracturada, fresca, de una pieza conformada utilizando una suspensiones estabilizadas con PAA-TEOS y polvos sintetizados por el método de precipitación controlada, (a) x500 y (b) x5000, sinterizadas a 1200°C, durante 2 horas

Conclusiones

El estudio de suspensiones concentradas de SnO₂ (64% en volumen), en agua, se realizó en este trabajo y permitió determinar la cantidad necesaria de defloculante, poliacrilato de amonio (PAA), para obtener una barbotina estable. Las piezas conformadas con estas barbotinas permitieron obtener muestras con adecuada densificación y porosidad lo que no se pudo obtener con las muestras prensadas uniaxialmente.

Por otro lado la adición a la suspensión coloidal de un aglutinante (polivinilbutiral) o de un ligante (TEOS), favoreció la densificación del SnO₂. Los resultados indican que el efecto de los aditivos, TEOS y PVB, es muy favorable para controlar la densificación de las piezas de SnO₂. La densidad de las piezas sinterizadas, conformadas

utilizando el método coloidal e independiente del uso de TEOS o PVB, fue de 4,2 y 4,0 ± 0,2 g/cm³, respectivamente, pero las que contenían TEOS presentaron menor contracción lo que permita evitar las tensiones internas en la muestra y combado de las mismas.

Agradecimientos

A la VRI de la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto ID 2731 y su apoyo logístico. Y. Ochoa agradece a COLCIENCIAS la beca de Joven Investigador que le otorgó y que le ha permitido su participación activa en este proyecto. Al Dr. Oscar Álvarez Solano Director del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes por la ayuda con los ensayos de reología.

Referencias

1. S. Kalpakjian, S. Schmid. *Manufacturing processes for engineering materials*. 5th ed. Ed. Pearson Education. New Jersey, USA. 2008. pp. 101-134.
2. L. Suk-Joong. *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. 1st ed. Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann. 2005. pp. 54-68.
3. R. Pugh, L. Bergstrom. *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. Surfactant Science Series Vol. 51. 3rd ed. Ed. Marcel Dekkor, Inc. New York, U.S. 1994. pp. 127-279.
4. W. Tseg, C. Wu. "Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al₂O₃ nanoparticle suspensions". *Act. Mater.* Vol. 50. 2002. pp. 3757-3766.
5. M. Madou, S. Morrison. *Chemical sensing with solid state devices*. 1st ed. Ed. Academic Press. New York, USA. 1989. pp. 277-546.
6. A. Montenegro, J. Rodríguez. "Uso de Métodos Químicos para la Obtención de Sensores de Gas del Sistema Sn-Sb". *Dyna*. Vol. 74. 2007. pp. 97-105.
7. C. Ararat, A. Mosquera, R. Parra, M. Castro, J. Rodríguez P. "Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route". *J. Mat. Chem Phys.* Vol. 101. 2007. pp. 433-440.
8. C. Aguilar, Y. Ochoa, J. Rodríguez. "Obtención de óxido de estaño en el sistema SnCl₂-H₂O: mecanismo de formación de las partículas". *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* Vol. 33. 2013. pp. 1-8.
9. M. Groover. *Fundamentos de Manufactura Moderna: materiales, procesos y sistemas*. 3rd ed. Ed. Mc Graw Hill. Naucalpan de Juárez, México. 2013. pp. 162-180.
10. R. Muñoz, J. Muñoz, P. Mancilla, J. Rodríguez. "Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi-Costa Pacifica Caucana (Colombia)". *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* Vol. 31. 2007. pp. 537-544.
11. R. Moreno. *Reología de Suspensiones Cerámicas*. 1st ed. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España. 2005. pp. 27-277.
12. A. Avgustinik. *Cerámica*. 2nd ed. Ed. Reverte. Barcelona, España. 1983. pp. 89-93.
13. M. Paria, S. Bazu, A. Paul. "Enhanced sintering of tin oxide with additives under isothermal condition". *Trans. Indian Ceram. Soc.* Vol. 42. 1983. pp. 90-95.
14. N. Dolet, J. Heintz, M. Onillon, J. Bonnet. "Densification of 0.99 tin (IV) oxide – 0.01 copper (II) oxide mixture: evidence for liquid phase sintering". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 9. 1992. pp. 19-25.
15. K. Biddle, A. Das, K. Jones, H. Emblem. "The chemistry of ethyl silicate binders in refractory tecnology". *J. Appl. Chem. Biotechnol.* Vol. 27. 1977. pp. 565-573.
16. C. Brinker, G. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1st ed. Ed. Academic Press, Inc. San Diego, USA. 1990. pp. 21-353.
17. J. Marck, H. Allcock, R. West. *Inorganic Polymers*. 2nd ed. Ed. Oxford University Press. Oxford, UK. 2005. pp. 100-150.
18. F. Doreau, G. Tari, C. Pagnouse, T. Chartier, J. Ferreira. "Processing of aqueous tape – casting of alumina with acrylic emulsion binders". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 18. 1998. pp. 311-321.
19. P. Boch, J. Nièpce. *Ceramic Materials: Processes, properties and applications*. 2nd ed. Ed. ISTE Ltd. London, UK. 2007. pp. 123-194.
20. I. García, A. Gouveia, F. Sensado, E. Leite, E. Longo, J. Varela. "Rheological properties of tin oxide suspensions". *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 22. 2002. pp. 1297-1306.
21. S. Bhattacharjee, M. Paria, H. Maiti. "Polyvinyl butyral as a dispersant for barium titanate in a non-aqueous suspension". *J. Mater. Sci.* Vol. 28. 1993. pp. 6490-6495.
22. A. Parker. "Poly(vinylbutyral-co-vinylalcohol) Tacticity and Aluminum, Oxide Surface Adsorption". *Macromolecules*. Vol. 27. 1994. pp. 7363-7368.
23. A. Parker, S. Opalka, N. Dando, D. Weaver, P. Price. "Studies of polymer mobility in composite blends of poly(vinyl butyral) and alumina". *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 48. 1993. pp. 1701-1707.
24. T. Yang, W. Chang, D. Viswanath. "Thermal degradation of poly (vinylbutyral) in alumina, mullite and silica composites". *J. Therm. Anal.* Vol. 47. 1996. pp. 697-713.
25. M. Bakht. "Thermal degradation of copolymers of vinyl alcohol and vinyl butyral". *Pakistan J. of Science and Industrial Research*. Vol. 26. 1983. pp. 35-46.
26. J. Varela, O. Whittemore, M. Ball. "Pore size evolution during sintering of ceramic oxides". *Ceram. Int.* Vol. 16. 1990. pp. 177-189.

27. J. Varela, E. Longo, N. Barelli, A. S. Tanaka, W. A. Mariano. "Sintering of tin oxide in several atmospheres". *Cerâmica*. Vol. 31. 1985. pp. 241-246.
28. G. Pfaff, J. Bonnet. "Influence of SnO on the sintering behavior of tin oxide". *Ceram. Int.* Vol. 23. 1997. pp. 257-261.
29. K. Ihokura, J. Watson. *The stannic oxide gas sensor*. 1st ed. Ed. CRC Press, Inc. Boca Raton, USA. 1994. pp. 11-46.
30. R. German. *Liquid phase sintering*. 1st ed. Ed. Plenum Press. New York, USA. 1985. pp. 1-231.
31. M. Ponce, M. Castro, C. Aldao. "Capacitance and resistance measurements of SnO₂ thick-films". *J. Mater. Sci: Mater. Elec. Springer*. Vol. 20. 2009. pp. 25-32.
32. Y. Chena, J. Wanga, X. Menga, Y. Zhonga, R. Lia, X. Suna, S. Yeb, S. Knightsb. "Pt-SnO₂/nitrogen-doped CNT hybrid catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC): Effects of crystalline and amorphous SnO₂ by atomic layer deposition". *J. Pow. Sourc.* Vol. 238. 2013. pp. 144-149.