



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS
CERÂMICOS ESPECIAIS TRATADOS TERMICAMENTE PELO
MÉTODO DE AQUECIMENTO POR
MICRO-ONDAS**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

**Débora Aparecida Cunha Gonçalo (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail:deboraacg@hotmail.com**

**Sergio Luiz Mineiro (LABAS/COCTE/INPE, Orientador)
E-mail:sergio.mineiro@inpe.br**

Julho de 2018

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais por serem meu porto seguro sempre, dando todo o suporte necessário para que eu pudesse me dedicar completamente a esse projeto, a Deus, que a cada dia renova minhas forças e vontades.

Aos amigos e familiares que muitas vezes mesmo sem entender como é a trajetória de alguém na área de pesquisas científicas, ficam felizes com minhas conquistas e compreendem minha ausência.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro pelos ensinamentos, pela orientação, ajuda, compreensão e dedicação a este projeto.

Ao CNPq pelo apoio financeiro direcionado para o trabalho em si e pela oportunidade, única, cedida, possibilitando meu desenvolvimento no âmbito de pesquisas na área de Materiais, especificamente na de Materiais Cerâmicos.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LABAS/COCTE/INPE) por permitir o uso de suas instalações e recursos para a realização e efetivação do projeto.

Ao doutorando Plínio Ivo Gama Tenório da PG-ETE/CMS pela disponibilidade na realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESUMO

O emprego de radiação de micro-ondas para o processamento térmico de componentes cerâmicos surgiu como uma abordagem científica, devido às vantagens que possui em relação ao tratamento térmico convencional, como aquecimento volumétrico final rápido, aumento na densificação e inibição do crescimento de grãos da cerâmica. O aquecimento por micro-ondas é o resultado de uma interação entre as ondas eletromagnéticas e as moléculas do material. Esta técnica foi considerada como adequada para o aquecimento rápido e volumétrico de dielétricos, mas a cada ano há novas aplicações e um número crescente de materiais sendo sinterizados por micro-ondas. Ao contrário do aquecimento elétrico convencional, o efeito do aquecimento por micro-ondas provém principalmente das alterações contínuas no material, uma vez que está sujeito a um campo eletromagnético alternado de alta frequência. Mudanças contínuas nos dipolos dos materiais podem produzir forte vibração e fricção, gerando calor e criando um gradiente inverso de temperatura, resultando em materiais sinterizados com propriedades únicas. O presente trabalho visa explorar o efeito do aquecimento por micro-ondas no processo de calcinação e de sinterização de policristais de niobato de zinco e em relacionar a sua contribuição na melhoria microestrutural de amostras sinterizadas por este método. Os óxidos à base de nióbio são bem conhecidos por sua importância na indústria eletrônica e suas propriedades dielétricas. Quando o óxido de nióbio é combinado ao óxido de zinco tem sua temperatura de fusão diminuída e resulta normalmente em um composto com duas fases presentes: $ZnNb_2O_6$ e $Zn_3Nb_2O_8$. O composto $Zn_3Nb_2O_8$ possui excelentes propriedades dielétricas de micro-ondas que o torna candidato para a aplicação em capacitores cerâmicos multicamadas, atuadores e ressoadores dielétricos de micro-ondas. Como resultado experimental foi observado que as fases cristalinas das amostras calcinadas e sinterizadas sofreram influência da temperatura, pois, conforme o aumento do valor deste parâmetro do processo foi observado a evolução de fases cristalinas formadas. Na temperatura máxima estudada as composições $Zn_3Nb_2O_8$ e $ZnNb_2O_6$ prevaleceram majoritariamente na microestrutura. Os pós calcinados apresentaram-se com maiores tamanhos de partículas e mais aglomerados com o aumento da temperatura empregada. O estado de densificação da microestrutura das cerâmicas foi influenciado pelo tempo de permanência e a temperatura de sinterização, com menor porosidade residual e crescimento de grãos observados em microestruturas de cerâmicas expostas a temperaturas de sinterização mais altas no forno micro-ondas.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Micro-ondas.....	3
2.1.1. O que são micro-ondas.....	3
2.1.2. Composição e funcionamento de um forno micro-ondas.....	4
2.1.3. Método de aquecimento com micro-ondas.....	7
2.1.4. Fornos micro-ondas e suas vantagens.....	9
2.2. Cerâmicas de niobato de zinco e sua capacidade dielétrica.....	9
2.3 Processamento de pó cerâmico.....	11
2.3.1. Moagem dos pós em moinho de alta energia.....	11
2.3.2. Calcinação.....	11
2.3.3. Compactação.....	12
2.3.4. Sinterização.....	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
3.1. Materiais utilizados.....	15
3.1.1. Obtenção do pó.....	15
3.1.2. Forno micro-ondas.....	16
3.2. Calcinação.....	16
3.3. Compactação.....	17
3.4. Sinterização.....	17
3.5. Técnicas de caracterização utilizadas.....	19
3.5.1. Difratomia de raios X (DRX).....	19
3.5.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	19
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	20
3.5.4. Perda de massa.....	20

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
4.1. Caracterização dos pós ZnO-Nb ₂ O ₅ após a etapa de calcinação.....	21
4.1.1. Análise de fases dos pós calcinados.....	21
4.1.2. Microestrutura das cerâmicas calcinadas.....	22
4.2. Caracterização das amostras ZnO-Nb ₂ O ₅ após a etapa de sinterização.....	24
4.2.1 Análise de fases por Difractometria de raios X das cerâmicas sinterizadas.....	24
4.2.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	27
4.2.3 Perda de Massa.....	29
4.2.4. Microestrutura das cerâmicas sinterizadas.....	30
5. CONCLUSÕES.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micro-ondas localizadas no espectro eletromagnético.....	3
Figura 2: Equações de Maxwell.....	4
Figura 3: Funcionamento do magnétron.....	6
Figura 4: Diagrama de fase do composto ZnO-Nb ₂ O ₅	10
Figura 5: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	14
Figura 6: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em forno micro-ondas e forno resistivo.....	22
Figura 7: Micrografias das amostras calcinadas: (a) 950 °C em forno micro-ondas - 5kX (b) 950 °C em forno micro-ondas - 20kX (c) 1000 °C em forno resistivo - 5kX e (d) 1100 °C em forno resistivo - 20kX.....	23
Figura 8: Micrografias das amostras MO calcinadas em 950 °C, mostrando tamanho dos aglomerados com aumento de 10kX (e) e coalescência com aumento de 40kX (f).....	24
Figura 9: Gráfico de DRX de amostras sinterizadas em forno micro-ondas com diferentes temperaturas e diferentes tempos de permanência no patamar.....	26
Figura 10: Gráfico de DRX das amostras sinterizadas em forno resistivo em diferentes temperaturas e diferentes tempos de permanência no patamar.....	27
Figura 11: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C em forno micro-ondas.....	28
Figura 12: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C em forno resistivo.....	28
Figura 13: Perda de massa com variação de temperatura de sinterização em MO para para o tempo de permanência em 15 min.....	30
Figura 14: Micrografias das amostras ZnO-Nb ₂ O ₅ sinterizadas (MO): (a) 950 °C - 5kX (b) 950 °C - 10kX (c) 1000 °C - 5kX (d) 1000 °C - 10kX (e) 1050 °C - 5kX (f) 1050 °C - 10kX.....	31
Figura 15: Micrografias das amostras ZnO-Nb ₂ O ₅ sinterizadas (FR): (a) 950 °C - 2h (b) 950 °C - 3h (c) 1050 °C - 2h (d) 1050 °C - 3h.....	33
Figura 16: Micrografias das amostras ZnO-Nb ₂ O ₅ sinterizadas: (a) 950 °C - MO (b) 950 °C - FR (c) 1050 °C - MO (d) 1050 °C - FR.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de niobato de zinco.....	15
Tabela 2: Parâmetros de processamento para a calcinação do pó ZnO-Nb ₂ O ₅	17
Tabela 3: Parâmetros de processamento para a sinterização do pó ZnO-Nb ₂ O ₅ em forno micro-ondas.....	18
Tabela 4: Parâmetros de processamento para a sinterização do pó ZnO-Nb ₂ O ₅ em forno resistivo.....	19
Tabela 5: Perda de massa dos pós na sinterização em forno micro-ondas.....	29

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LABAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

COCTE - Coordenação de Laboratórios Associados

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

°C - Graus Celsius

DRX - Difractometria de raios X

EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

h - Hora

min - Minuto

m- Metro

mm - Milímetro

g - Grama

% - Porcentagem

MHz- Mega Hertz

GHz- Giga Hertz

TWTs - Tubos de ondas progressivas

RF- Radiofrequência

μ_0 - Permeabilidade no vácuo

ϵ_0 - Permissividade no vácuo

1. INTRODUÇÃO

Calcinação e sinterização são processos muito aplicados com o uso de fornos resistivos comuns. A ideia desse trabalho é a realização desses mesmos procedimentos em fornos micro-ondas [1]. Calcinação é o tratamento térmico no qual substâncias como hidratos, carbonatos, água e gases fortemente ligados à substância que se quer modificar são retirados por um processo endotérmico atingindo altas temperaturas durante um período de tempo pré-estabelecido. A modificação ocorre na estrutura da substância calcinada admitindo diferentes formas e morfologia a medida que tempo e temperatura são alterados. A sinterização ocorre quando partículas na escala de micrometros se encontram muito próximas em temperatura alta o suficiente para que ocorra a fusão de suas superfícies adjacentes e coalesçam, quanto mais empacotado o sistema mais eficiente será a sinterização. Esse processo é um dos procedimentos mais utilizados para a obtenção de cerâmicas.

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas que não necessitam de um meio para propagação, existindo, portanto no vácuo e apresentam frequência alta, entre 10^8 Hz e 10^{12} Hz, comprimento de onda curto, de 10^{-1} m a 10^{-3} m, além de não serem visíveis aos olhos humanos. As ondas eletromagnéticas são constituídas por fótons e dependendo da quantidade de energia armazenada em cada fóton ela sofre distinção, assim sendo, são exemplos desse tipo de onda: ondas de rádio, micro-ondas, raios X entre outros [2,3]. A teoria proposta por James C. Maxwell, confirmada por Heinrich Hertz e posteriormente ligada a tempo por Faraday é de que a origem das ondas eletromagnéticas ocorre quando um campo elétrico oscila gerando um campo magnético, o que resulta na formação das ondas propriamente ditas [4]. Quando o material é colocado dentro do forno micro-ondas um campo elétrico é aplicado no dipolo elétrico da molécula que se alinha com o campo, quando o mesmo é retirado as moléculas sofrem relaxação e liberam energia [5].

As vantagens em utilizar-se de fornos micro-ondas para o aquecimento de materiais são: o aquecimento de todas as partes do material de forma homogênea, já que depende da constante dielétrica do próprio material e ela é a mesma em todo o corpo; a rapidez do

processo; aumento da qualidade do produto final; alto controle na temperatura uma vez que quando desligado o aquecimento é instantaneamente cessado; maior eficácia porque quase toda a energia consumida é transformada em calor [6].

Facilmente encontrado em reservas do Brasil o óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um mineral utilizado em aplicações sofisticadas como supercondutores, rastreadores, capacitores, devido ao potencial dielétrico que possui [7]. Quando combinado ao óxido de zinco o óxido de nióbio tem sua temperatura de fusão diminuída e resulta nos compostos ZnNb_2O_6 e $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Esses dois compostos apresentam excelentes propriedades dielétricas para transmissão de micro-ondas com constante dielétrica (ϵ_r) próximo de 20, perda dielétrica (Q_f) acima de 80000 GHz e coeficiente de frequência de ressonância (τ_f) entre -45 e -90 ppm/°C [8], atendendo a todos os requisitos para serem considerados um bom material dielétrico. Como para uso no micro-ondas o material precisa possuir uma boa propriedade dielétrica, esse material é indicado para servir como matéria-prima neste trabalho.

Apesar de apresentarem uma baixa perda dielétrica e alta constante dielétrica esses compostos continuam sendo estudados e para estudá-los neste trabalho os óxidos foram misturados com a técnica de moagem de alta energia, calcinados em diferentes temperaturas na faixa de 450 a 1150 °C até que a fase $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ fosse obtida. Além das distintas temperaturas, foram analisados tempo de patamar e taxa de aquecimento para a obtenção de parâmetros mínimos de processamento de calcinação em fornos micro-ondas. Com a fase $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ estabelecida foram realizadas sinterizações na faixa de temperatura de 950 a 1150 °C, para que o material e sua propriedade dielétrica pudesse ser aplicada na área de ressonadores. Foram realizadas ainda sinterizações nessa mesma faixa para amostras apenas misturadas pela moagem de alta energia sem a calcinação prévia.

Posto os quesitos acima, o objetivo deste trabalho tem como foco o estudo dos efeitos da calcinação e sinterização em materiais cerâmicos por aquecimento de micro-ondas nas propriedades microestruturais e físicas dos pós e das cerâmicas pesquisados pelo Grupo Tecamb do LABAS/COCTE.

Dessa maneira espera-se que seja possível o estabelecimento de parâmetros mínimos de processamento, como temperatura, duração do processo, taxa de aquecimento, potência irradiada e o ciclo de operação para a calcinação e sinterização de pós cerâmicos via forno de micro-ondas e a determinação da relação entre o efeito das micro-ondas para tratamento térmico e as características físicas dos pós e das cerâmicas processados por esta técnica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Micro-ondas

2.1.1 O que são micro-ondas

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes e não visíveis pelo olho humano que possuem comprimento de onda de um milímetro a um metro e frequência entre 300 MHz e 300 GHz [9]. A radiação eletromagnética é composta pela geração mútua dos campos magnético e elétrico, que se superpoem perpendicularmente entre si e se propagam na direção de propagação da energia, transportando-a. Foi estudada primeiramente por James C. Maxwell e depois confirmada por Heinrich Hertz. Essa radiação varia conforme a frequência da onda e se propaga no espaço e vácuo. A diferença entre as faixas de frequência garante diferentes tipos de ondas que são reunidas no espectro eletromagnético, visto na Figura 1. Essas ondas podem ser ou não visíveis aos olhos humanos, a faixa de frequência que pode ser vista e compreendida pela visão humana recebe o nome de luz visível, as demais faixas do espectro não são visíveis como, por exemplo, os raios X.

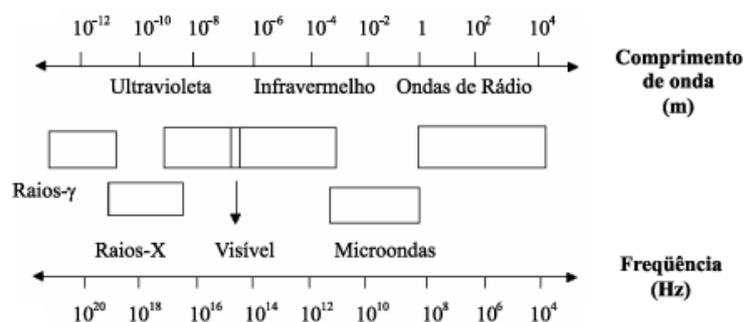


Figura 1: Micro-ondas localizadas no espectro eletromagnético [9].

2.1.2 Composição e funcionamento de um forno micro-ondas

Um forno micro-ondas é composto por: fonte, linhas de transmissão e aplicador. A fonte é responsável por gerar a radiação eletromagnética; as linhas de transmissão tem a função de transportar a energia eletromagnética da fonte para o aplicador, e o aplicador é o local no qual a energia é absorvida ou refletida pelo material. Cada parte dessa composição - fonte, linhas de transmissão e aplicador – tem embasamento científico e físico pelas equações de Maxwell que descrevem a variação de campo magnético no tempo.

Essas equações compõe a base do eletromagnetismo e são dadas pelas equações (A), (B), (C), (D) mostradas na Figura 2. As quais são (A) Lei de Gauss para a eletricidade que relaciona o fluxo elétrico às cargas elétricas envolvidas; (B) Lei de Gauss para o magnetismo que relaciona fluxo magnético às cargas magnéticas; (C) Lei de Faraday que relaciona campo elétrico induzido à variação do fluxo magnético e (D) Lei de Ampère-Maxwell que relaciona o campo magnético induzido à variação do fluxo elétrico e à corrente [10].

$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = q / \epsilon_0$	(A)
$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0$	(B)
$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = -d\Phi_B / dt$	(C)
$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \mu_0 i + \mu_0 \epsilon_0 d\Phi_E / dt$	(D)

Figura 2: Equações de Maxwell [10].

Nas equações observadas na Figura 2:

- E é o campo elétrico medido em Newton por Coulomb;

- B é campo magnético medido em Tesla;
- dA é o elemento vetorial da superfície "A", com magnitude infinitesimalmente pequena e direção normal à superfície "S" em metro quadrado;
- μ_0 é a permeabilidade do vácuo (constante magnética) dado em Newtons por Ampère quadrado;
- ϵ_0 é a permissividade do vácuo (constante elétrica) dada em Faraday por metro.

As fontes são tubos de vácuo que podem ser formados por três opções de componentes, que servem para a obtenção de campos magnéticos por meio de diferentes formas, como:

- tubos de ondas progressivas (TWTs): gera campo eletromagnético por amplificação de uma ampla faixa de frequências resultando em frequências variáveis;
- magnetron: possui custo mais baixo que os demais que utiliza estruturas de ressonância para gerar o campo eletromagnético com frequências fixas;
- klystrons: é uma válvula eletrônica usada como amplificador de radiofrequência (RF) na faixa de UHF até a região de micro-ondas. Seu uso varia com sua mudança de potência, por exemplo: se for de baixa potência é usado como oscilador local em receptores de radar super-heteródino, se for de alta potência é usado em retransmissores de micro-ondas [11].

A opção mais comumente utilizada é o magnetron. De forma mais detalhada, um magnetron é uma válvula termoiônica eletrônica responsável pela transformação de energia elétrica em ondas eletromagnéticas. A transformação ocorre porque existe uma diferença de potencial entre o ânodo, com maior potencial, e o cátodo. Quando ânodo e cátodo são aquecidos com uma tensão elétrica aplicada ao filamento, tem seus elétrons retirados da camada de valência do cátodo e acelerados em uma direção espiral, criando uma nuvem de elétrons, até chegar ao ânodo produzindo um forte campo elétrico (Figura 3). Na placa do ânodo existem cavidades de ressonância com tamanhos distintos que determinam a frequência de oscilação para as nuvens de elétrons que por elas passam; estas cavidades transmitem a energia eletromagnética por meio de uma linha coaxial para as linhas de transmissão. A tensão aplicada sobre o cátodo pode ser

ligada ou desligada e é isso que controla a potência do micro-ondas pela variação da amplitude da corrente do cátodo ou alterando a intensidade do campo magnético que saem do tubo magnetron.

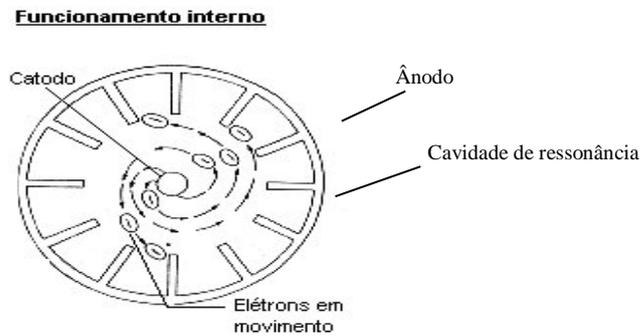


Figura 3: Funcionamento do magnetron [12].

Um par de linhas de transmissão une a fonte ao aplicador. As linhas de transmissão são tubos ocos em que as ondas eletromagnéticas se propagam, com secções transversais retangulares. Elas se diferem quanto ao sistema que estão empregados; para os sistemas de baixa potência são utilizados cabos coaxiais e para altas frequências são utilizadas as guias de ondas. Essa última é o que normalmente é utilizada em aquecimento de micro-ondas. A propagação dessas ondas pode ocorrer de duas formas: elétrico transversal (TE) e transversal magnética (TM). O mais comum é usar a guia de onda com modo de propagação TE₁₀ [12]. Para compor as linhas de transmissão existem ainda outros componentes para: proteção de equipamentos, detecção e acoplamento das micro-ondas com o material no aplicador. Esses componentes são:

- circuladores que protegem o magnetron das micro-ondas refletidas pelo material aquecido equiparando-se a um diodo de um circuito elétrico;
- acopladores direcionais que medem e separam a quantidade de energia das ondas refletidas para estudos posteriores;
- sintonizadores que são usados para maximizar e ajustar a potência absorvida através da impedância (medida da capacidade de resposta de um circuito elétrico percorrido por uma corrente alternada).

Os aplicadores de micro-ondas e sistemas de processamento servem para transferir a energia de micro-ondas para os materiais aos quais se quer aquecer. A temperatura no interior do material que sofre o aquecimento por micro-ondas está relacionada à distribuição dos campos elétricos no interior do aplicador. Esses campos são formados porque no interior dos aplicadores existem cavidades de ressonância que quando alimentadas pelas micro-ondas provenientes da fonte são transmitidas para o material. Os aplicadores podem ser do tipo monomodo, multimodo ou de sistemas variáveis. Cada tipo de aplicador pode suportar diferentes modos de ressonância e é empregado, durante o processamento com forno de micro-ondas, de acordo com os materiais a serem processados. O monomodo suporta apenas um modo de ressonância e tem tamanho de aproximadamente um comprimento de onda e suas cavidades tem um "ponto quente", ponto no qual a força do campo de micro-ondas é alta. Já os multimodos (modo mais utilizado) são capazes de sustentar simultaneamente um número de modos de ordem elevada que resulta em múltiplas "manchas quentes", não mais um ponto como no monomodo; essas manchas se formam no interior da cavidade do micro-ondas e causam flutuações no campo eletromagnético resultante e um superaquecimento localizado. Com a finalidade de se uniformizar o campo eletromagnético durante o aquecimento algumas técnicas são utilizadas como: aumento do tamanho da cavidade (comprimento de onda 100 vezes maior do que a frequência operacional), operação em uma frequência mais alta e comprimento de onda mais curto ou ainda realização de um aquecimento híbrido, combinando aquecimento por micro-ondas com a transferência de calor convencional por meio de radiação, convecção ou condução [11].

2.1.3 Método de aquecimento com micro-ondas

No aquecimento por micro-ondas o calor é gerado pela dissipação da energia eletromagnética. A amostra é exposta à radiação na faixa de micro-ondas e o aquecimento ocorre através da energia transferida durante a interação do campo eletromagnético com a matéria. A capacidade de absorção de energia eletromagnética depende das propriedades dielétricas, a qual é importante também na determinação da profundidade de penetração das micro-ondas em um material, que assim determina a homogeneidade do aquecimento, dois parâmetros de processamento com o uso de

micro-ondas dependem das propriedades dielétricas: potência absorvida (P) e profundidade de penetração de micro-ondas (D), podendo fornecer um outro grau de flexibilidade de processo.

Um material pode ser classificado de quatro maneiras distintas quanto a sua constante dielétrica e sua interação com o campo de micro-ondas:

- Ser transparente ao campo e ter uma baixa constante dielétrica. Esses são materiais pelos quais as micro-ondas passam com pouca, ou nenhuma atenuação;
- Ser opaco. Materiais condutores nos quais as micro-ondas são refletidas e não penetram;
- Ser absorvedor. Materiais com uma elevada perda dielétrica que absorvem as micro-ondas com base no valor de perda dielétrica;
- Ser absorvedor em compósitos ou materiais com mais de uma fase podendo ter baixa ou elevada perda no mesmo material.

O aquecimento por micro-ondas ocorre comumente pela absorção de um material exposto a elas. As micro-ondas são provenientes de um campo eletromagnético distribuído dentro de uma cavidade reflexiva. Esse aquecimento sofre influência por: propriedades dielétricas, permissividade do espaço livre, frequência das micro-ondas, condutividade efetiva total, constante dielétrica e perda de energia necessária para armazenar uma dada quantidade de energia. No entanto em algumas situações o uso de fornos micro-ondas pode propiciar um aquecimento seletivo. Nesse tipo de aquecimento é possível aquecer-se um componente específico de um material enquanto o restante circundante é pouco afetado. Isto não é possível em aquecimentos de formas convencionais e é explicado pela diferença de constante dielétrica de cada tipo de material [1].

A maior parte da energia absorvida em um aquecimento por forno micro-ondas é convertida em calor dentro do material, portanto, a taxa de aquecimento é muito superior às taxas alcançadas pelo aquecimento convencional resistivo e o aquecimento é mais homogêneo e volumétrico.

2.1.4 Fornos micro-ondas e suas vantagens

Apesar de ser uma prática recente, o uso de micro-ondas para processamento de materiais possui algumas vantagens sobre o uso de fornos convencionais, que são de maioria resistivos. Essas vantagens são bem difundidas na área científica, como: a capacidade de um micro-ondas fornecer energia diretamente para o material, a capacidade de aquecimento volumétrico de micro-ondas que permite um aquecimento mais rápido e uniforme em um menor tempo de processamento, o menor gasto de energia elétrica quando comparado com a transferência de calor tradicional, além de reforçar as propriedades dos materiais com a obtenção de um material com qualidade mais alta e menor custo de produção.

2.2 Cerâmicas de niobato de zinco e sua capacidade dielétrica

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um mineral facilmente encontrado em grandes reservas localizadas no Brasil. Esse óxido é utilizado em aplicações mais sofisticadas como superligas aeronáuticas, cerâmicas para opto-eletrônica, supercondutores, rastreadores, dispositivos passivos: capacitores, sistemas de posicionamento global e radares como o GPS devido ao potencial dielétrico que possui [13].

A atual tecnologia sem fio tem muito para evoluir, isso faz com que estudos na área perdurem e se disseminem cada vez mais entre os pesquisadores. Para que essa tecnologia fique cada vez mais eficiente são necessários materiais dielétricos de alto desempenho.

Os materiais dielétricos não são bons condutores, mas são polarizáveis sob a aplicação de campos eletromagnéticos. Um material dielétrico sob a ação de campos eletromagnéticos é caracterizado pelas propriedades dielétricas. As propriedades são: permissividade elétrica relativa (ϵ_r) e permeabilidade magnética relativa (μ_r) [14]. Para ser considerado um material dielétrico transmissor de micro-ondas bom, o material deve apresentar alta constante dielétrica ($\epsilon_r > 20$), baixa perda dielétrica (fator de qualidade

alta: $Qf \geq 3,000$ GHz) e um coeficiente de frequência de ressonância ($\tau_f = 0-10$) ppm /°C. Possuir um dielétrico de alta constante faz com que seja possível reduzir o tamanho do material devido ao fator: $1/\epsilon_r^{1/2}$ [15,16].

Dessa maneira, os óxidos à base de nióbio são bem conhecidos por sua importância na indústria eletrônica e suas propriedades dielétricas. Uma forma de conhecer melhor o composto ZnO-Nb₂O₅ é a observação do seu diagrama de fase, que pode ser visto na Figura 4. No diagrama observam-se algumas informações interessantes como: presença de fases dos óxidos de zinco e de nióbio e fases distintas, presença de intermetálicos, óxidos mistos e soluções sólidas [17]. É possível ainda observar que o composto ZnO-Nb₂O₅ fundiu a uma temperatura de 1400°C e os pontos eutéticos encontram-se a 20, 32 e 60% mols de Nb₂O₅ fundidos em 1300, 1285 e 1365 °C, respectivamente.

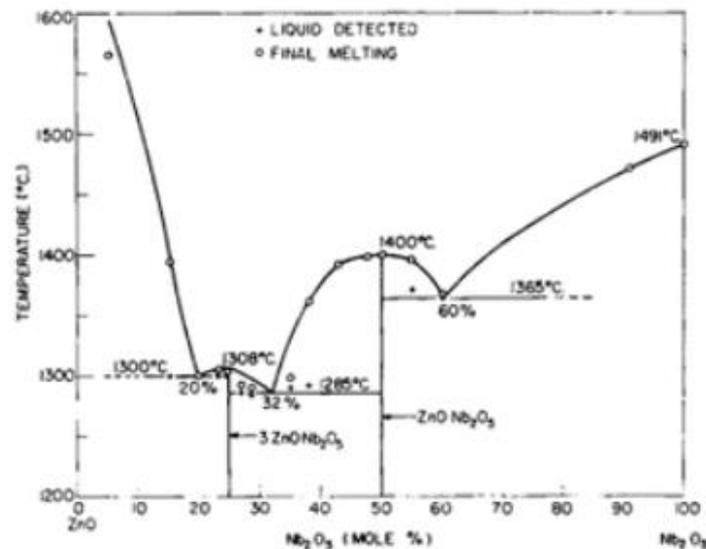


Figura 4: Diagrama de fase do composto ZnO-Nb₂O₅ [17].

Quando o óxido de nióbio é combinado ao óxido de zinco tem sua temperatura de fusão diminuída e resulta normalmente em um composto com duas fases presentes ZnNb₂O₆ e Zn₃Nb₂O₈. O Zn₃Nb₂O₈ possui excelentes propriedades dielétricas de micro-ondas com $\epsilon_r = 21,6$, $Q \times f = 83300$ GHz e $\tau_f = -71$ ppm/ °C [16]. Essas propriedades podem ser maximizadas com o uso de dopantes como exemplo: TiO ou Mg²⁺. Ele não apresenta uma estrutura cristalina bem definida, ela varia devido aos elementos aos quais é ligado e aos tratamentos térmicos aos quais é submetido e é motivo de estudo até o presente

momento desse trabalho [14,15]. O ZnNb_2O_6 também possui excelentes propriedades dielétricas de micro-ondas com $\epsilon_r = 25$, $Q \times f = 87300$ GHz e $\tau f = -56$ ppm por $^\circ\text{C}$, que também podem sofrer variações com a adição de outros elementos ao sistema. Compostos do tipo $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ possuem coeficiente de frequência de ressonância comumente negativo: $-45 < \tau f < -90$, e estrutura cristalina ortorrômbica (AB_2O_6) na qual os cátions se distribuem estatisticamente, denominada columbita. A columbita pode ser deformada com a adição de outros elementos transformando-se em outra estrutura e alterando o material [14,15].

2.3 Processamento de pó cerâmico

2.3.1 Moagem dos pós em moinho de alta energia

No processamento por moagem de alta energia é utilizado um recipiente de moagem e esferas, ambos do mesmo material, com objetivo de evitar contaminação. O disco de suporte e o pote de moagem realizam movimento de rotação em direções opostas e as forças centrífugas agem alternadamente na mesma direção e em direções opostas resultando em um efeito de fricção, das bolas de moagem dentro do recipiente. A energia transferida pelo impacto das bolas na parede do recipiente é muitas vezes maior que a nos moinhos convencionais.

2.3.2 Calcinação

A calcinação é realizada em pós sintetizados por rota química ou em pós já prontos com a finalidade de primeiramente torná-lo mais puro, devido a retirada de água e compostos orgânicos, que resultam numa perda de massa significativa de pó, e permitir que o pó assumira uma estrutura cristalina e em alguns casos para a obtenção de óxidos. Em especial, a retirada total da água não é algo tão simples uma vez que o material é calcinado quando a razão molar água-óxido diminui e isso só ocorre se a pressão parcial da água mantida a uma temperatura de 100°C decrescer continuamente, não uniformemente, até atingir valores tão pequenos que sejam insignificantes. Para que os gases sejam retirados é importante a presença de uma fase gasosa que é usada para

transferência do calor necessário e que arrasta consigo os produtos gasosos da decomposição. A calcinação é um processo endotérmico, que depende totalmente da temperatura na qual é realizado, o tempo que é exposto a ela e a pressão a qual a amostra é submetida. Estes parâmetros influenciam no resultado final da amostra, quanto maior a temperatura for maior será a densidade dos aglomerados do pó e menor será a área superficial das partículas eliminando assim micro porosidades. A calcinação convencionalmente é realizada em fornos de cuba, rotativo, leito fluidizado e resistente [18,19].

2.3.3 Compactação

Essa etapa influencia diretamente a densidade final atingida pelo pó. Nessa etapa o pó é compactado por prensagem uniaxial em uma matriz, dando origem a um corpo conformado com resistência mecânica suficiente para manuseio. A compactação é realizada para minimizar os gradientes de densidade, distribuindo o pó, previamente peneirado, de forma homogênea na matriz antes da prensagem, também para evitar efeitos da aglomeração dos pós para que as partículas do mesmo fiquem tão próximas quanto possível reduzindo-se ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. A pressão para a compactação deve ser controlada pois baixas demais fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista e altas demais podem introduzir defeitos na microestrutura, evidenciando falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões. Esse tipo de prensagem é comumente utilizada devido à sua praticidade e baixo custo. Nela a pressão pode ser aplicada sobre o pó de forma unidirecional ou bidirecional [19]. O mais comum é ser aplicada unidirecionalmente causando grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão resultando em compactos com densidade não uniforme e com a presença de defeitos, para minimizar esse problema lubrificantes são utilizados na parte interna do molde [18]. Para que os corpos compactados tenham maior resistência mecânica e menor fragilidade utiliza-se misturar ao pó um ligante, nesse caso o álcool polivinílico (PVA) [19,20] que possui uma queima

efetiva sem a formação de resíduos dielétricos, temperatura de transição vítrea baixa e alta resistência mecânica para a razão de peso molecular [18].

2.3.4 Sinterização

Sinterização é um tratamento térmico no qual pós compactados são submetidos a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão até suas partículas coalescerem e aderirem umas às outras na qual ocorre mudança na microestrutura do material por meio de mecanismos de transportes com a finalidade de promover a contração volumétrica e densificação do material. Existem algumas variáveis termodinâmicas que interferem na sinterização como a temperatura que permite aumentar a densificação do material e aumento no valor da constante dielétrica [21,22], o tempo, a atmosfera, a pressão, o aquecimento e a taxa de resfriamento. Existem também alguns tipos de sinterização, o tipo usado nesse trabalho é a sinterização via estado sólido, na qual as partículas dos pós não se fundem apenas se unem reduzindo a porosidade ocasionando a contração volumétrica por meio da difusão atômica no estado sólido. Em resumo para que essa difusão ocorra, na sinterização a energia livre de superfície do sistema é reduzida dessa forma o sistema atinge o estado de menor energia livre devido à redução nas áreas de superfícies do pó [23,24].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item são apresentados os materiais utilizados e os métodos empregados, por meio de tratamento térmico, para obtenção das cerâmicas pesquisadas neste projeto. O fluxograma mostrado na Figura 5 resume as etapas de processamento e de caracterizações realizadas neste trabalho.

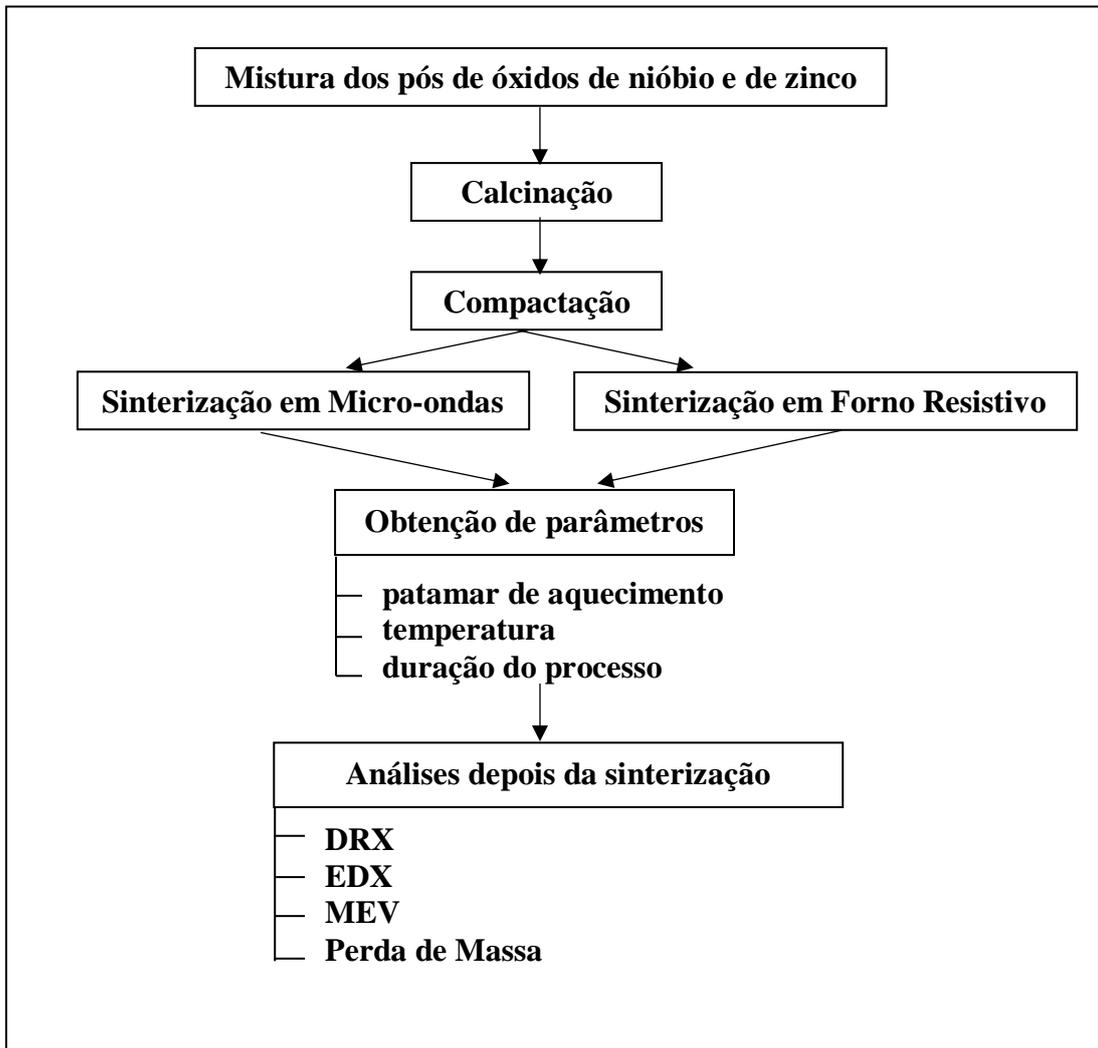


Figura 5: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

Serão analisados parâmetros de processamento necessários para o tratamento térmico de sinterização incluindo a temperatura, a duração do processo e a taxa de aquecimento. Os equipamentos que serão utilizados para os testes serão um forno doméstico de micro-ondas Panasonic adaptado para uso em laboratório e um forno resistivo convencional de

laboratório. O pó final, obtido pela mistura dos pós de óxidos de nióbio e de zinco, será analisado quanto à morfologia e ao tamanho das partículas e aglomerados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A identificação das estruturas cristalinas será realizada por difratometria de raios X (DRX). A quantificação dos elementos atômicos presentes no material estudado será realizada pela espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). A perda de massa de material por análise termogravimétrica.

3.1 Materiais utilizados

Para esse projeto foram utilizados: forno micro-ondas adaptado e forno resistivo para atividades de laboratório de pesquisa de materiais alocados no laboratório Tecamb. Para o processamento dos pós de niobato de zinco foram utilizadas matérias-primas e reagentes de grau analítico. A Tabela 1 mostra os materiais empregados.

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de niobato de zinco.

Reagente	Pureza (%)	Fabricante
ZnO	99,0	NEON
Nb ₂ O ₅	99,0	CBMM
Álcool isopropílico	97,0	Proquimios Ltda

3.1.1 Obtenção do pó

Utilizando cálculos estequiométricos foram obtidas as quantidades necessárias de óxidos para a formulação da cerâmica escolhida, sendo 7,25g para o óxido de nióbio (Nb₂O₅) e 7,07g para o óxido de zinco (ZnO) na proporção de 1:1. O processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de alta energia, utilizando velocidade de 200 rpm por 2h. Durante a mistura foram utilizados jarro e esferas de óxido de alumínio. Após a mistura o pó foi seco em estufa na temperatura de 90 °C durante 6h e posteriormente peneirado utilizando-se uma

peneira de malha 150 mesh. Dessa maneira obteve-se o pó que foi utilizado posteriormente nas calcinações e sinterizações.

3.1.2 Forno micro-ondas

O forno micro-ondas possui potência nominal de 1000 W, frequência de 2,45 GHz e foi adaptado para uso em laboratório [16]. As adaptações incluíram o acoplamento de um controlador de temperatura ao magnétron, para controle do tempo de produção das micro-ondas e o acoplamento de um termopar.

3.2. Calcinação

Com a finalidade de formação de uma fase cristalina no pó de nióbio com zinco o pó foi calcinado em forno micro-ondas. Para a realização da calcinação primeiramente pesou-se dois cadinhos, seus pesos foram tarados, acrescentou-se a cada cadinho uma quantidade de pó da mistura de zinco com nióbio e a massa do pó foi registrada. O controlador do forno micro-ondas foi ligado e o termopar aterrado. Ajustou-se no micro-ondas o tempo total do processo. Uma camada de manta foi colocada dentro do forno sob um suscepter, que serviu como apoio para os cadinhos preenchidos com os pós. Em cima dos cadinhos um segundo suscepter foi empregado e todo o sistema foi vedado com o uso de mais uma camada de manta. No controlador foram ajustados os parâmetros para a realização da calcinação, a saber: temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento. Com os parâmetros ajustados o processo se iniciou. Durante o tempo predisposto da calcinação o forno micro-ondas tende a ligar e desligar algumas vezes com a finalidade de atingir a temperatura programada.

Em trabalhos anteriores, nos quais se visava conseguir parâmetros para posteriores utilizações de processamento em forno micro-ondas, foi possível obter que a calcinação realizada na temperatura de 950 °C com tempo de permanência no patamar de 10 min é suficiente para apresentar estrutura cristalina das fases $Zn_3Nb_2O_8$ e $ZnNb_2O_6$, que são as fases em estudo nesse relatório. Dessa maneira, todas as calcinações realizadas em forno micro-ondas foram realizadas com o pó misturado dos óxidos de nióbio e zinco na

temperatura de 950°C com tempo de permanência de 10 min e rampa de aquecimento de 30°C/min. Para a comparação entre o uso de fornos micro-ondas e fornos resistivos em termos de mudanças na microestrutura do material foi feita uma calcinação em forno resistivo na temperatura de 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência no patamar de 3h. Os parâmetros utilizados para a calcinação dos pós estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de processamento para a calcinação do pó ZnO-Nb₂O₅.

Temperatura [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Patamar [min]
950	30	10
1100	10	180

3.3 Compactação

A compactação de amostras foi realizada em uma prensa hidráulica em matriz de aço. O pó foi conformado em prensagem uniaxial, para adquirir forma e resistência para o manuseio. A pressão aplicada foi em torno de 130 MPa produzindo compactados a verde no formato de pastilhas com dimensões aproximadas de 1,5 mm de espessura por 10 mm de diâmetro. A quantidade de 5 % em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós para melhorar a compactação e manter a conformação dos mesmos. Na matriz foi utilizada estearina para lubrificação, reduzindo o atrito entre o pó cerâmico e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada e evitando danos a superfície da matriz, por ser a cerâmica um material de maior dureza.

3.4 Sinterização

As amostras compactadas de niobato de zinco foram calcinadas em 950 °C com permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min e depois foram sinterizadas. A sinterização ocorreu de duas maneiras: a primeira variando-se a temperatura e o tempo de permanência no forno micro-ondas, e a segunda variando-se a

temperatura e o tempo de permanência em forno resistivo. Em ambos os fornos o intuito foi o de avaliar a modificação dos parâmetros e dos fornos distintos na microestrutura.

Para a realização das sinterizações em forno micro-ondas a amostra calcinada e compactada foi colocada em cadinho. O controlador do forno micro-ondas foi ligado e o termopar aterrado. Ajustou-se no micro-ondas o tempo total do processo. Uma camada de manta foi colocada dentro do forno sob um susceptor, que serviu como apoio para os cadinhos preenchidos com os pós. Em cima dos cadinhos um segundo susceptor foi empregado e todo o sistema foi vedado com o uso de mais uma camada de manta. No controlador foram ajustados os parâmetros para a realização da calcinação, a saber: temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento. Com os parâmetros ajustados o processo se iniciou. Durante o tempo predisposto da calcinação o forno micro-ondas tende a ligar e desligar algumas vezes com a finalidade de atingir a temperatura programada. Os parâmetros adotados para a sinterização foram taxa de aquecimento fixa de 30 °C/min e variação dos tempos de permanência de 15 e 25 min e das temperaturas em 950 °C, 1000 °C e 1050 °C. A Tabela 3 apresenta os parâmetros adotados para a sinterização dos pós calcinados.

Tabela 3: Parâmetros de processamento para a sinterização do pó ZnO-Nb₂O₅ em forno micro-ondas.

Temperatura [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Patamar [min]
950	30	15
950	30	25
1000	30	15
1000	30	25
1050	30	15
1050	30	25

A segunda condição foi a de sinterizar o pó em forno resistivo, com taxa de aquecimento fixada em 10°C/min e variando-se as temperaturas em 950 °C e 1050 °C, e para cada temperatura alterar o tempo de permanência no patamar de 2h e 3h conforme descrição apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de processamento para a sinterização do pó ZnO-Nb₂O₅ em forno resistivo.

Temperatura [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Patamar [min]
950	10	120
950	10	180
1050	10	120
1050	10	180

3.5 Técnicas de caracterização utilizadas

3.5.1 Difratometria de raios X (DRX)

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas e calcinadas, utilizou-se a técnica de difração de raios X no presente trabalho. O difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo Xpert Pro, do LABAS/COCTE/INPE, permitiu que ocorresse a reflexão de feixes de elétrons adequadamente e fosse possível a visualização do difratograma da superfície das amostras sob as seguintes condições estabelecidas para a análise: radiação CuK α obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2 θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°. A utilização do programa X`Pert HighScore contribuiu para a identificação das fases presentes no material de niobato de zinco. Por fim, a indexação dos picos observados nos difratogramas foi possível através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD.

3.5.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico quando um feixe de elétrons incide na superfície da amostra em análise. Essa técnica foi utilizada para a análise de quais elementos químicos estão presentes nas amostras cerâmicas e em quais quantidades. O aparelho usado nessa técnica é o espectrômetro de energia dispersiva que possui um detector de estado sólido. Esse detector funciona em conjunto com o

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), fornecendo análises de: curvas espectrais, mapeamento por linha e mapeamento por imagem.

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a visualização das amostras por meio de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons incidentes na superfície da amostra. Para que essa reflexão ocorra é necessário que o material seja condutor, como nesse trabalho o material a ser analisado é uma cerâmica não condutora foi necessário fazer o recobrimento da superfície da zircônia com uma fina camada de ouro, material condutor, permitindo a ocorrência da reflexão e visualização da superfície. Os equipamentos utilizados foram um microscópio eletrônico marca Tescan Vega, e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3, alocados no LABAS/INPE. Ambos foram utilizados para observação da morfologia e do tamanho das partículas e do estado de aglomeração dos pós e para observação das superfícies sinterizadas das cerâmicas.

3.5.4 Perda de massa

A perda de massa é um cálculo que permite a determinação de quanto do material foi perdido durante o processo térmico realizado, no caso deste projeto, a sinterização. Para as pesagens utilizou-se uma balança de precisão 10^{-5} g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos pós ZnO-Nb₂O₅ após a etapa de calcinação

A seguir são apresentados os resultados obtidos das amostras de ZnO-Nb₂O₅ posteriormente ao processo de calcinação em forno com aquecimento por micro-ondas (MO) e por forno resistivo (FR), para a formação das fases cristalinas. A amostra calcinada em micro-ondas tem temperatura de 950 °C com tempo de permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min e a calcinada em forno resistivo tem temperatura de 1100 °C com tempo de permanência no patamar de 180 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.1.1 Análise de fases dos pós calcinados

As amostras calcinadas em forno micro-ondas (MO) e forno resistivo (FR) foram comparadas na análise por difratometria de raios X (Figura 6). As amostras foram analisadas com o uso do programa X'Pert HighScore, no qual foi feita a identificação das fases presentes no material e a indexação dos picos observados nos difratogramas realizada através de comparações com as fichas do banco de dados JCPDS/ICDD. Neste gráfico estão inseridas as posições do ângulo de Bragg comparado com as seguintes fichas: ICDD 50-1725 e ICDD 79-1164 referentes à fase final desejada de Zn₃Nb₂O₈, ICDD 76-1827 referente a fase intermediária ZnNb₂O₆, ICDD 89-1397 referente ao óxido de zinco (ZnO) e ICDD 30-0873 referente ao óxido de nióbio (Nb₂O₅). Por comparação entre os gráficos gerados pelo DRX para as amostras em questão e mostrados na Figura 6 foi possível observar que os picos de cada amostra ocupam posições muito semelhantes. A amostra feita com uso de forno micro-ondas apresentou uma estrutura cristalina monoclinica devido a presença das fases intermediária ZnNb₂O₆ e final Zn₃Nb₂O₈. Porém, a temperatura de 950 °C em forno micro-ondas não foi suficiente para que existissem apenas as fases desejadas ZnNb₂O₆, Zn₃Nb₂O₈, pois está presente ainda um pico referente ao óxido de zinco. Na amostra calcinada em forno resistivo a temperatura de 1100 °C foi suficiente para a formação das fases desejadas mas não obteve-se a totalidade dos picos referentes a fase Zn₃Nb₂O₈.

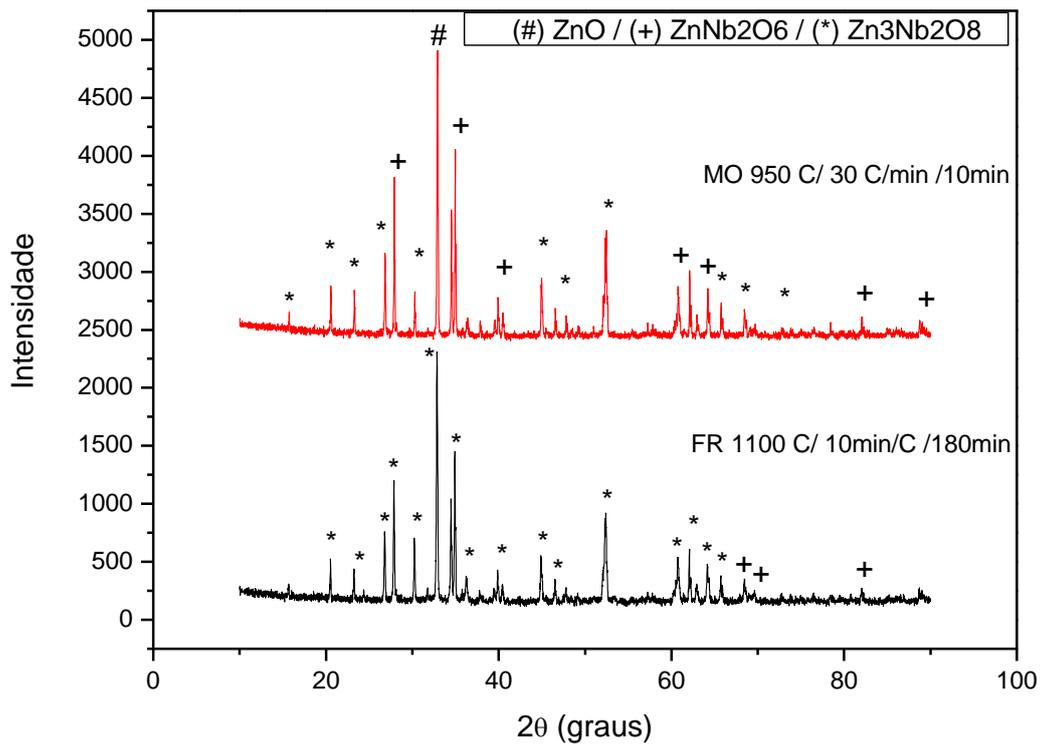


Figura 6: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em forno micro-ondas e forno resistivo.

4.1.2 Microestrutura das cerâmicas calcinadas

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para que as mudanças nas partículas da mistura dos óxidos de zinco e de nióbio calcinados em forno micro-ondas e em forno resistivo pudessem ser observadas (Figura 7). Para ambas as condições de tratamento térmico a aplicação do aquecimento nas partículas formadoras dos pós sofreram influência da alta temperatura resultando em: partículas de tamanhos micrométricos, considerável grau de coalescência entre suas partículas, presença de aglomerados formados pelas partículas que possuem desde tamanhos submicrométricos até aglomerados na faixa de tamanhos micrométricos e a morfologia das partículas apresenta formatos arredondados. Com a utilização do forno micro-ondas pode-se observar que os pós são constituídos por partículas de tamanhos na faixa acima de 0,5 μm até 1 μm para a temperatura de 950 °C. Para o forno resistivo as partículas apresentam tamanhos na faixa acima de 1 μm para a temperatura de 1000 °C. O aumento na temperatura de calcinação e o tempo de permanência no patamar tiveram

influência no estado de aglomeração dos pós, com a formação de aglomerados com partículas bem ligadas. Os aglomerados tem a aparência de serem densos devido a maior coalescência entre as partículas. As partículas formadoras dos aglomerados também aparentam crescimento com o aumento da temperatura.

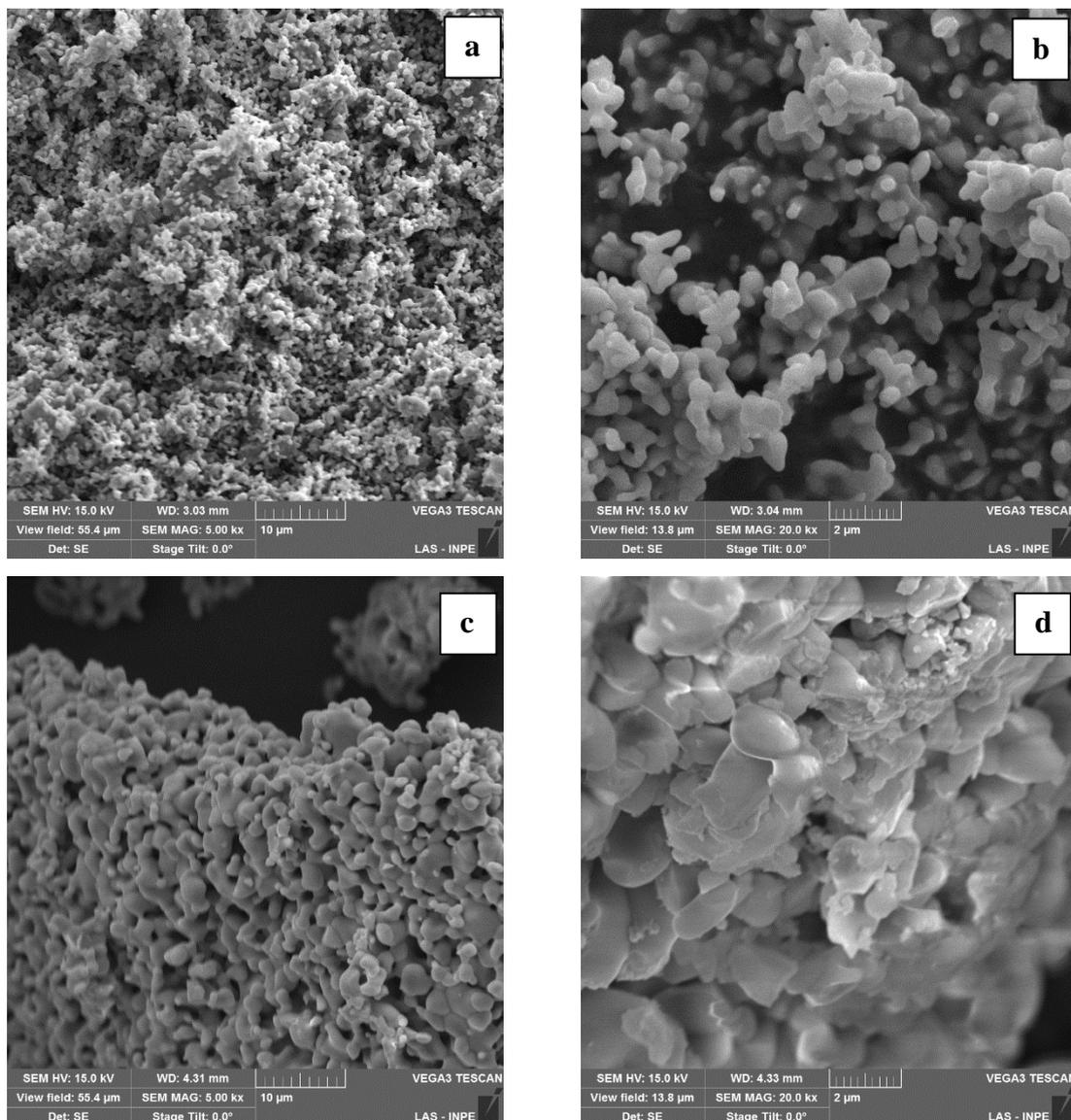


Figura 7: Micrografias das amostras calcinadas: (a) 950 °C em forno micro-ondas - 5kX (b) 950 °C em forno micro-ondas - 20kX (c) 1000 °C em forno resistivo - 5kX e (d) 1100 °C em forno resistivo - 20kX.

A microscopia eletrônica de varredura pode ser complementada empregando métodos para a caracterização de partículas e sistemas particulados. No MEV é possível obter

medidas de distâncias entre as extremidades de aglomerados e partículas e dessa forma é possível conseguir calcular o diâmetro dos mesmos. Na Figura 8e é possível obter os tamanhos dos aglomerados, os quais variam entre 2,84 a 8,57 μm . Para as partículas coalescidas na Figura 8f é possível observar que a coalescência apresentada está na ordem de nanômetros.

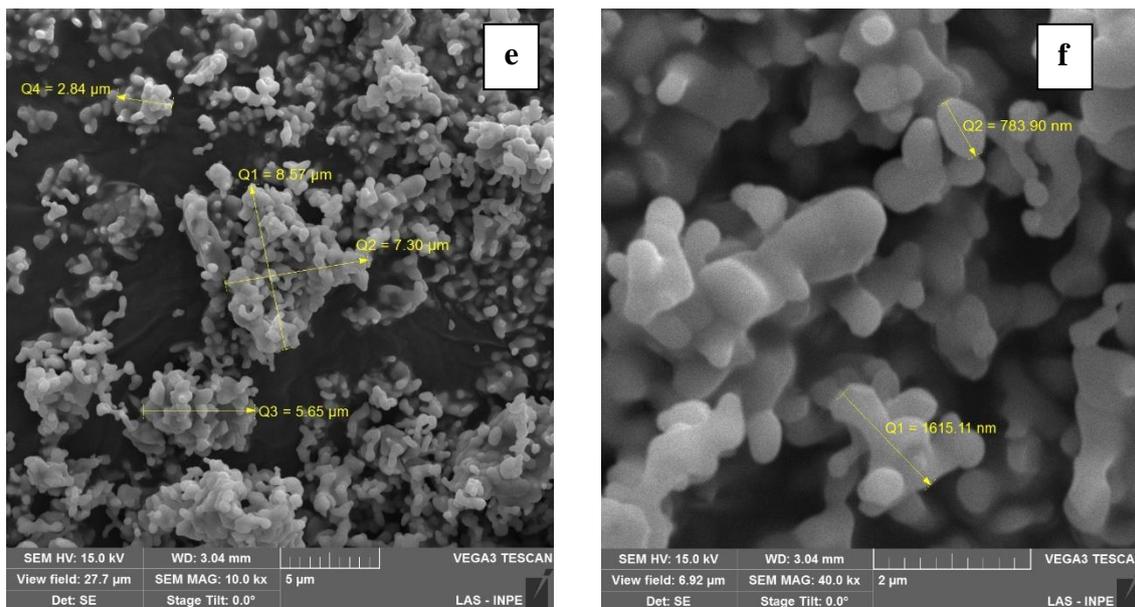


Figura 8: Micrografias das amostras MO calcinadas em 950 °C, mostrando tamanho dos aglomerados com aumento de 10kX (e) e coalescência com aumento de 40kX (f).

4.2 Caracterização das amostras ZnO-Nb₂O₅ após a etapa de sinterização

A seguir são apresentados os resultados obtidos das amostras de ZnO-Nb₂O₅ posteriormente ao processo de sinterização em forno com aquecimento por micro-ondas e em forno resistivo.

4.2.1 Análise de fases por difratometria de raios X das cerâmicas sinterizadas

O difratograma das amostras sinterizadas do pó previamente calcinado (MO) na temperatura de 950 °C, tempo de permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min estão apresentadas na Figura 9. Foram sinterizadas 6 amostras em forno micro-ondas: duas em 950°C com taxa de aquecimento de 30 °C/min

e patamares de 15 min e 25 min, outras duas em 1000°C com taxa de aquecimento de 30 °C/min e patamares de 15 min e 25 min e mais duas, totalizando as seis amostras, em 1050°C com taxa de aquecimento de 30 °C/min e patamares de 15 min e 25 min. Utilizando o programa X`Pert HighScore foi feita a identificação das fases presentes nas cerâmicas sinterizadas. A indexação dos picos observados nos difratogramas foi realizada através de comparações com as fichas do banco de dados JCPDS/ICDD, como a realizada para os pós calcinados. Nos gráficos estão inseridas as posições do ângulo de Bragg comparado com as seguintes fichas: ICDD 50-1725 e ICDD 79-1164 referentes à fase final desejada de $Zn_3Nb_2O_8$, ICDD 76-1827 referente à fase intermediária de $ZnNb_2O_6$, ICDD 89-1397 referente ao óxido de zinco (ZnO) e ICDD 30-0873 referente ao óxido de nióbio (Nb_2O_5). De forma geral os picos apresentados em todas as temperaturas e tempos de patamares são semelhantes, foi possível identificar a presença minoritária do ZnO e da fase $ZnNb_2O_6$. A maioria dos picos ocupam posições relacionadas à fase monoclinica referente à composição $Zn_3Nb_2O_8$.

Primeiramente comparando-se o tempo de permanência no patamar podemos observar que, apesar de na temperatura de 950°C ter havido uma mudança do pico referente ao óxido de zinco que está presente para o tempo de patamar de 15 min e ter se transformado na fase $Zn_3Nb_2O_8$ para o tempo de permanência de 25 min, de modo geral para qualquer uma das temperaturas apresentadas no difratograma a mudança no tempo de permanência no patamar não influenciou de maneira significativa a mudança das fases do pó de niobato de zinco que quando sinterizado em forno micro-ondas assumiu de forma majoritária a estrutura cristalina monoclinica. Comparando-se as diferentes temperaturas de sinterização - 950°C, 1000°C e 1050°C - usadas para verificação da estrutura cristalina, também não se nota nenhuma diferença significativa, uma vez que nas três amostras é possível observar a presença das fases monoclinica (ICDD 50-1725) e intermediária $ZnNb_2O_6$ independentemente do aumento da temperatura.

Portanto, se a mudança de temperatura e do tempo de permanência no patamar não provocaram grandes alterações na composição das amostras, sinterizar a amostra em uma menor temperatura com um menor tempo de permanência é o ideal para garantir o menor gasto de energia obtendo as mesmas composições. Deste modo, analisando apenas as formadas a temperatura ideal para sinterização em forno micro-ondas é a de 950 °C com tempo de patamar de 15min.

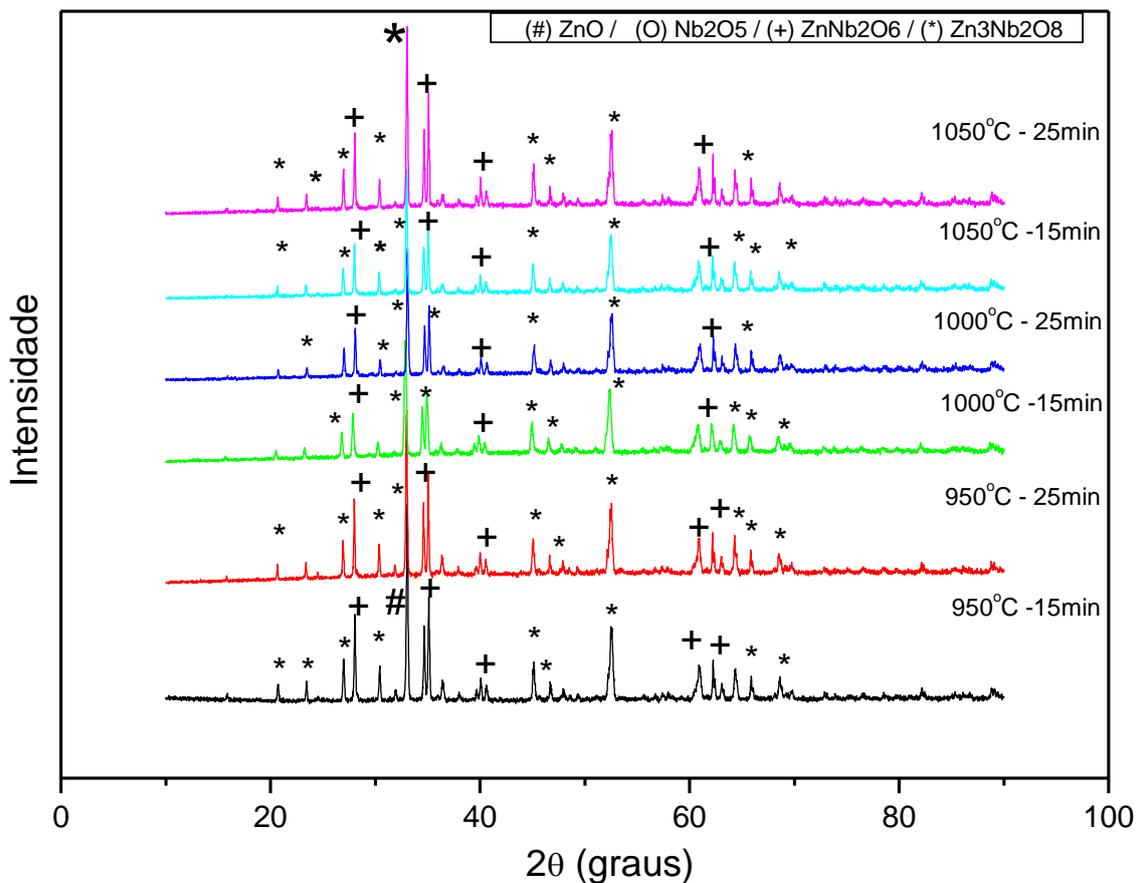


Figura 9: Gráfico de DRX de amostras sinterizadas em forno micro-ondas com diferentes temperaturas e diferentes tempos de permanência no patamar.

Quatro amostras foram sinterizadas em forno resistivo: duas amostras em 950°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamares de 2h e 3h; e outras duas em 1050°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamares de 2h e 3h. Os difratogramas destas amostras estão apresentados na Figura 10. Comparando as temperaturas de 950°C com 1050°C é possível observar que o aumento de temperatura causa uma mudança na composição das fases presentes no gráfico. Como exemplo, pode-se ver a substituição de picos dos óxidos de zinco e nióbio pela fase Zn₃Nb₂O₈. Comparando-se o tempo de permanência, o aumento deste parâmetro também causou uma mudança de alguns óxidos para a fase Zn₃Nb₂O₈. De modo geral as amostras apresentaram composições parecidas com presença das fase ZnNb₂O₆ e a fase monoclínica referente à composição Zn₃Nb₂O₈. Dessa forma para a sinterização em forno resistivo é indicado uma maior

temperatura com um menor tempo de patamar, a temperatura mais indicada é as 1050°C com tempo de permanência de 2h.

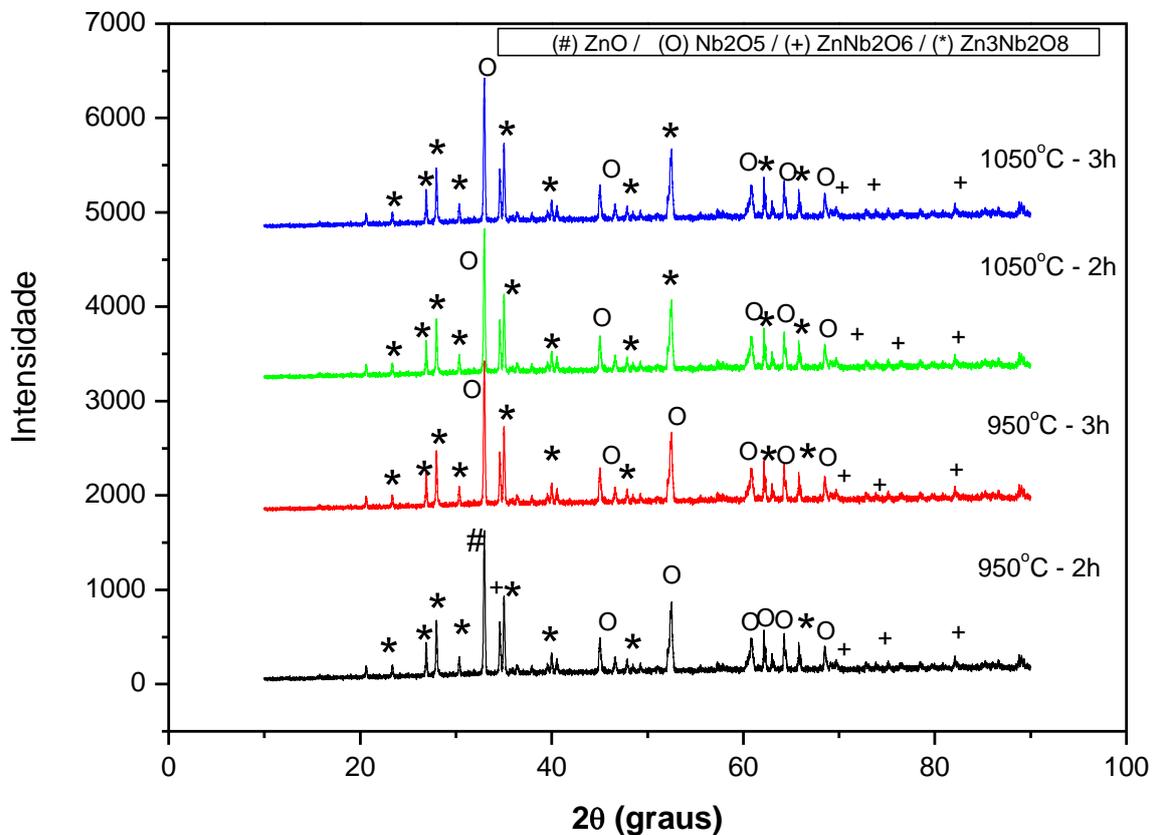


Figura 10: Gráfico de DRX das amostras sinterizadas em forno resistivo em diferentes temperaturas e diferentes tempos de permanência no patamar.

4.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A espectroscopia por energia dispersiva de raios X foi utilizada para análise da quantificação dos elementos presentes na cerâmica, e por consequência, a pureza, ou seja, não contaminação do material nas etapas de processamento. O gráfico de EDX representa a amostra sinterizada em 950 °C em forno micro-ondas (Figura 11). Os elementos químicos detectados foram apenas o oxigênio (O), o zinco (Zn) e o nióbio (Nb), elementos que realmente constituem o niobato de zinco processado. A análise de EDX também foi realizada para a amostra sinterizada em 950°C em forno resistivo (Figura 12). Os elementos químicos detectados foram os mesmos do forno micro-ondas.

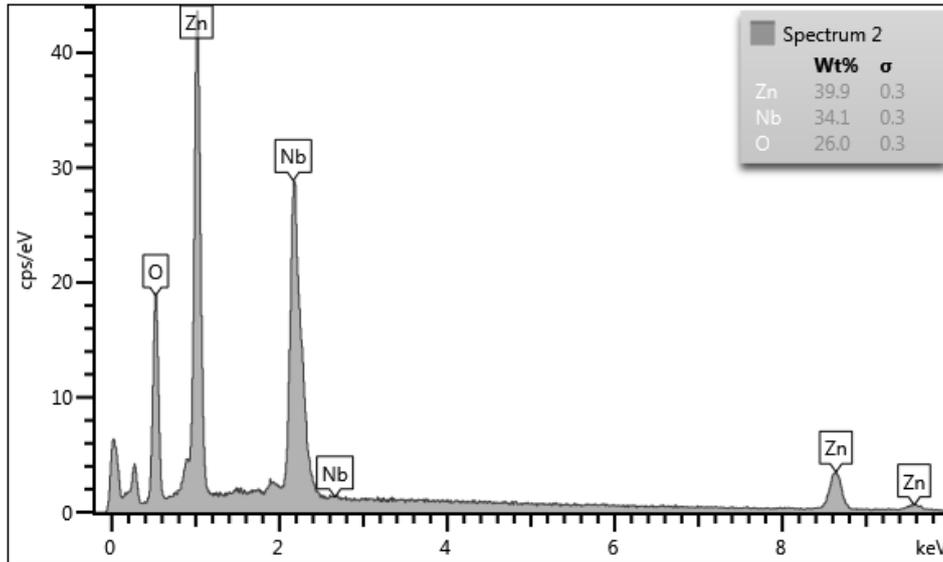


Figura 11: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C em forno micro-ondas.

A porcentagem em peso de cada um desses elementos, que constituem o niobato de zinco processado, é maior na amostra que sofreu tratamento térmico com forno resistivo comparado ao forno micro-ondas, mas dentro da estequiometria prevista. O EDX foi realizado nas demais amostras e apresentou gráficos muito semelhantes aos apresentados não sendo necessária a apresentação dos mesmos.

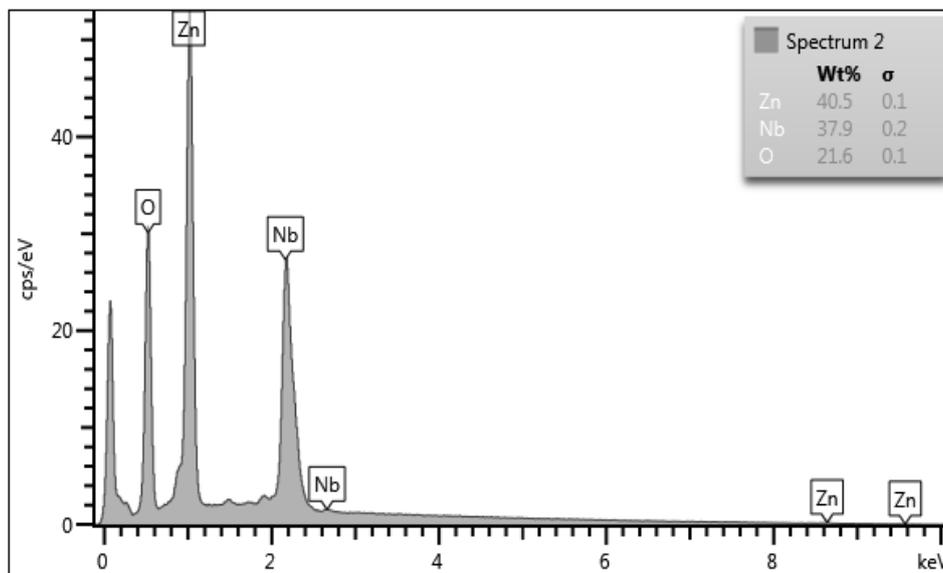


Figura 12: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C em forno resistivo.

4.2.3 Perda de massa

Com a análise da perda de massa pode-se extrair que para a temperatura de 950 °C de sinterização a mudança do tempo de permanência não interferiu de forma tão direta na perda de massa, uma vez que pela Tabela 5 pode-se notar que a perda de massa para a amostra sinterizada em 950 °C com tempo de permanência de 15 min é de 6,78 % (amostra A), e a amostra B, com maior tempo de permanência de 25 min é de 6,8 %. Para a amostra sinterizada em 1000 °C com tempo de permanência de 15 min a perda foi de 12,26 % (amostra C), a maior entre as medidas. Para a amostra D não foi possível a sua medição. Para as amostras sinterizadas em 1050 °C, o tempo de permanência de 15 min apresentou perda de 11,8% enquanto o de 25 min resultou em 8,33 %.

Tabela 5: Perda de massa dos pós na sinterização em forno micro-ondas.

Amostra	Temperatura (°c)	Patamar (min)	Perda de massa (%)
A	950	15	6,78
B	950	25	6,8
C	1000	15	12,26
D	1000	25	---
H	1050	15	11,76
I	1050	25	8,33

Para a sinterização em fornos micro-ondas é possível observar na Figura 13 que quando a temperatura aumenta há uma tendência em aumentar a perda de massa, ou seja, há proporcionalidade entre a perda de massa e a temperatura.

Baseado nos dados da difratometria de raios X e pelos cálculos da perda de massa das amostras avaliou-se que a melhor temperatura e o melhor tempo de permanência no patamar para que a sinterização realizada em forno micro-ondas pudesse ser eficaz e econômica é de 950 °C por 15 min. Este parâmetro foi suficiente para que existisse apenas as fases intermediária ($ZnNb_2O_6$) e final ($ZnNb_2O_8$) com perda de massa adequada.

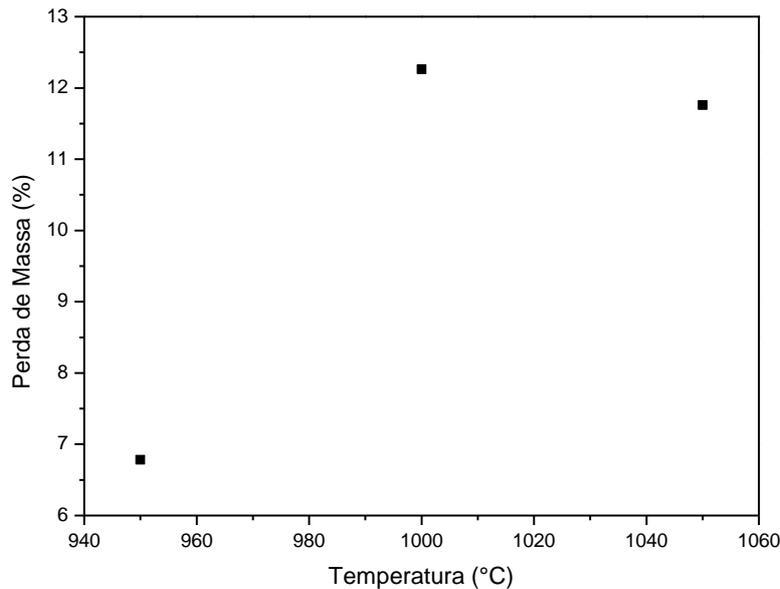


Figura 13: Perda de massa com variação de temperatura de sinterização em MO para o tempo de permanência em 15 min.

4.2.4 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas

A superfície de fratura das amostras sinterizadas em forno micro-ondas do sistema ZnO-Nb₂O₅ estão apresentadas na Figura 14. As Figuras 14a e 14b representam as amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C, as Figuras 14c e 14d representam as amostras sinterizadas na temperatura de 1000 °C e as Figuras 14e e 14f representam as amostras sinterizadas na temperatura de 1050 °C. Comparando as temperaturas de 950 °C e 1000 °C as microestruturas têm o aspecto muito semelhante, nas quais é possível a observação de partículas unidas e coalescidas, mas, também pode ser observada porosidade remanescente. Mesmo a maior temperatura de 1000 °C do tratamento de sinterização não foi suficiente para a densificação completa da amostra. A porosidade residual explica a fragilidade notada na ruptura das amostras para a análise de microscopia. Comparando as amostras sinterizadas em 950 °C (Figura 14a) e de 1050 °C (Figura 14e) uma maior diferença pode ser notada. Em 1050 °C, pode ser observado que as microestruturas apresentaram tamanhos de grãos muito semelhantes, com medidas abaixo de 5 µm. É nitidamente observado que o aumento da temperatura resultou no aumento dos tamanhos e na maior coalescência dos grãos e, portanto, menor porosidade e a microestrutura mais densificada.

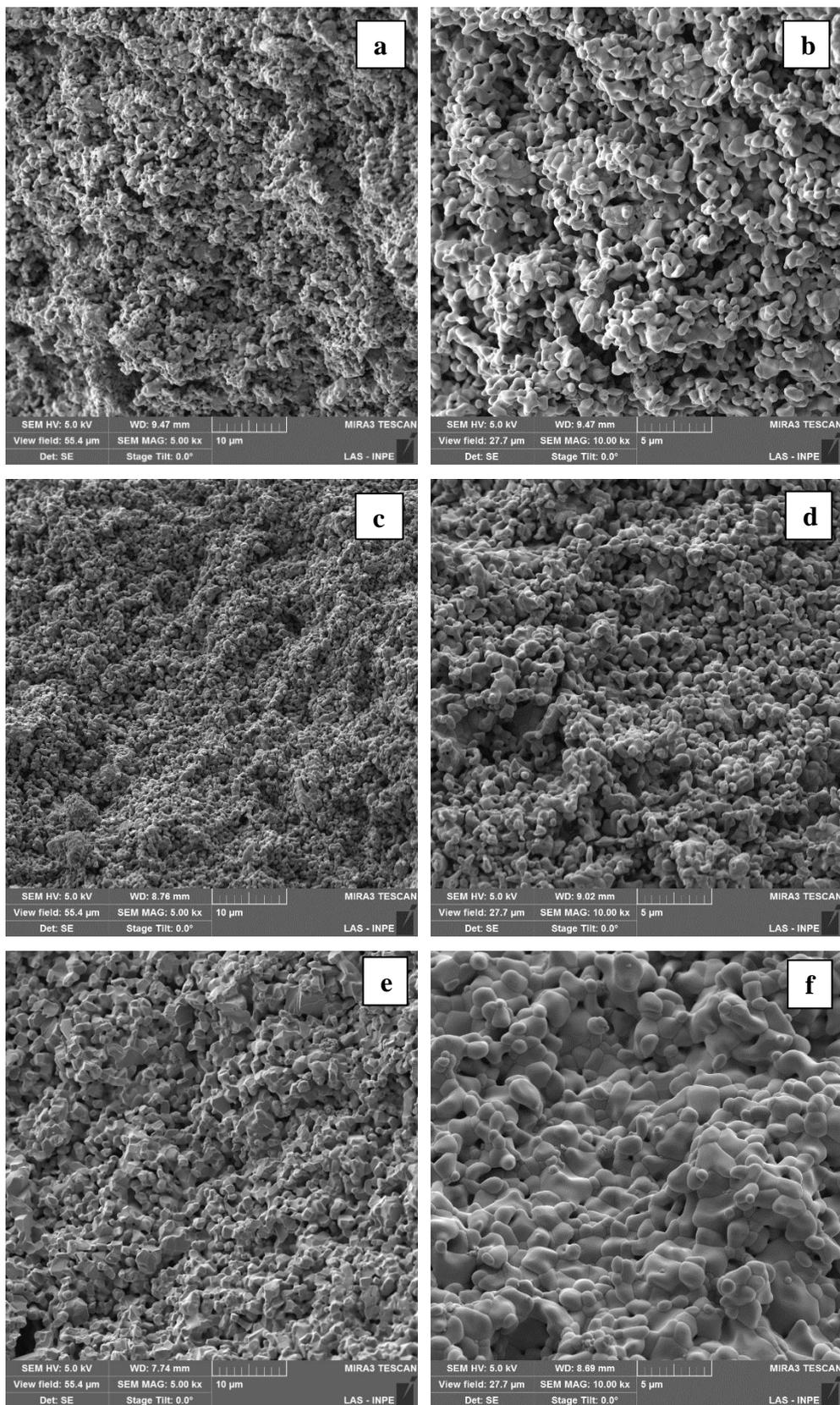


Figura 14: Micrografias das amostras sinterizadas (MO): (a) 950 °C-5kX (b) 950 °C-10kX (c) 1000 °C-5kX (d) 1000 °C-10kX (e) 1050 °C-5kX (f) 1050 °C-10kX

A superfície de fratura das amostras sinterizadas em forno resistivo do sistema ZnO-Nb₂O₅ estão apresentadas na Figura 15. As microestruturas das amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C com o tempo de permanência no patamar de 2h e 3h, Figuras 15a e 15b respectivamente, têm aspecto semelhante com morfologia das partículas arredondada, nas quais é possível a observação de partículas unidas e coalescidas com a presença de porosidade remanescente. Mesmo o maior tempo de duração de 3h do tratamento de sinterização não foi suficiente para a densificação completa da amostra. As Figuras 15c e 15d representam as amostras sinterizadas na temperatura de 1050 °C com tempo de permanência no patamar de 2h e 3h, respectivamente. Em relação as amostras sinterizadas em 950 °C as microestruturas apresentaram maiores tamanhos de grãos, uma alta coalescência dos grãos e menor definição dos contornos de grãos resultando em uma microestrutura com significativa diminuição de porosidade, apresentando morfologia menos arredondada e mais alongada.

A Figura 16 é referente a comparação das microestruturas das amostras sinterizadas em 950°C e 1050°C em forno micro-ondas e em forno resistivo. Nas Figuras 16a e 16b estão apresentadas as amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C em forno micro-ondas e 950°C em forno resistivo, respectivamente, enquanto nas Figuras 16c e 16d estão apresentadas as amostras sinterizadas na temperatura de 1050 °C em forno micro-ondas e em forno resistivo, respectivamente. Comparando-se os diferentes métodos de aquecimento utilizados para sinterização na temperatura de 950 °C (Figura 16a e 16b) pode-se observar semelhança entre ambas com tamanhos de grãos aproximados, presença de coalescência dos grãos moderada e porosidade na microestrutura. A diferença entre ambas é que o uso de forno micro-ondas confere morfologia mais arredondada às partículas enquanto o forno resistivo confere morfologia mais facetada. Comparando-se os diferentes fornos utilizados para sinterização na temperatura de 1050 °C (Figura 16c e 16d) pode-se observar uma diferença entre ambas quanto à forma das superfícies de fratura. Os grãos formados na sinterização realizada em forno micro-ondas são visíveis e tem morfologia arredondada, enquanto que a microestrutura da amostra do forno resistivo está bem densificada, sem a observação de grãos individuais. Mas independente do forno utilizado para a temperatura de 1050°C há aumento dos

tamanhos de grãos, alta coalescência dos grãos com uma microestrutura detentora de menor vazio entre os grãos e mais densificada mostrando a influência do maior tempo de sinterização, comparada a temperatura de 950°C. Comparando o forno micro-ondas com o resistivo na temperatura de 1050°C a densificação é maior para o forno resistivo.

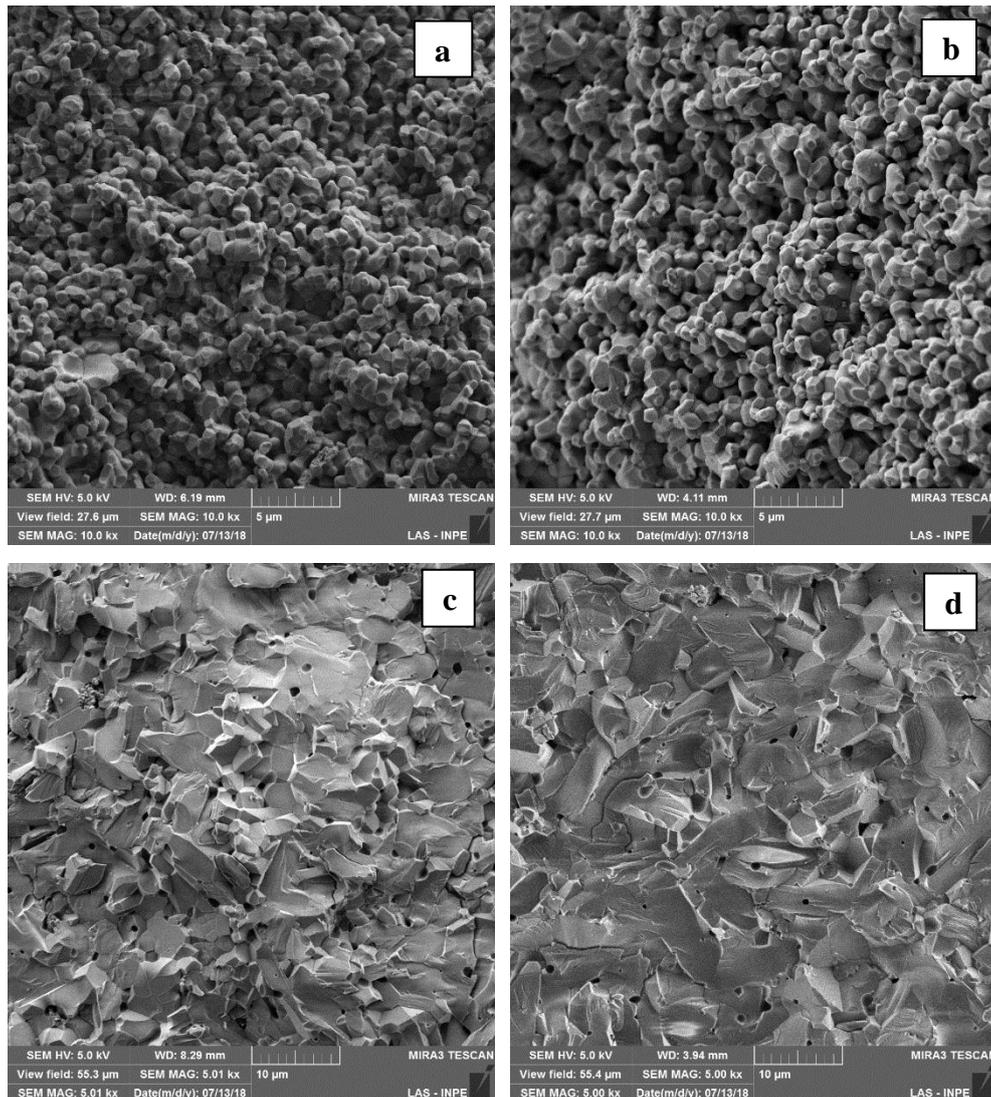


Figura 15: Micrografias das amostras ZnO-Nb₂O₅ sinterizadas (FR): (a) 950 °C - 2h (b) 950 °C - 3h (c) 1050 °C - 2h (d) 1050 °C - 3h.

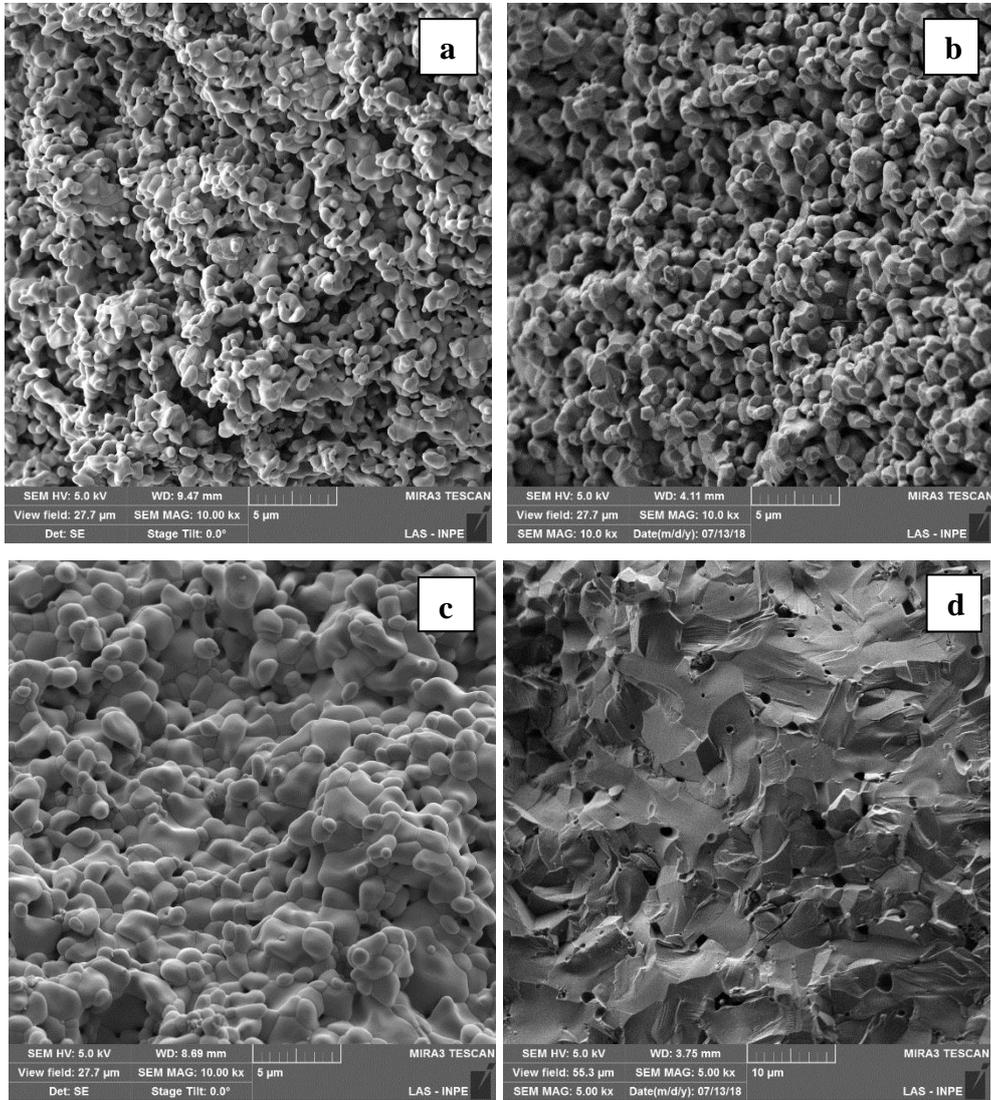


Figura 16: Micrografias das amostras ZnO-Nb₂O₅ sinterizadas: (a) 950 °C - MO (b) 950 °C - FR (c) 1050 °C - MO (d) 1050 °C - FR.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram empregados dois métodos distintos de aquecimento, por fornos micro-ondas (MO) e fornos resistivos (FR), utilizados para os tratamentos térmicos de calcinação e de sinterização do material cerâmico ZnO-Nb₂O₅. Nos pós calcinados por MO a estrutura cristalina da mistura ZnO-Nb₂O₅ foi influenciada pela variação de temperatura, apresentando fases intermediárias nas temperaturas mais baixas e resultando na formação das composições majoritárias ZnNb₂O₆ e Zn₃Nb₂O₈ nas temperaturas mais altas de calcinação no forno de micro-ondas. Na amostra calcinada em forno resistivo na temperatura de 1100 °C ocorreu a formação das fases desejadas, mas não obteve-se a totalidade dos picos referentes a fase Zn₃Nb₂O₈. Para ambas as condições de tratamento térmico a aplicação do aquecimento nas partículas formadoras dos pós sofreram influência da alta temperatura resultando em partículas de tamanhos micrométricos, considerável grau de coalescência entre suas partículas, presença de aglomerados formados pelas partículas que possuem desde tamanhos submicrométricos até aglomerados na faixa de tamanhos micrométricos e a morfologia das partículas apresenta formatos arredondados. Por análise de EDX os elementos químicos detectados foram os que constituem o material, oxigênio, nióbio e zinco, para ambos os métodos. A porcentagem em peso de cada um desses elementos ficou dentro da estequiometria prevista. Comparando-se as diferentes temperaturas de sinterização não houve diferença significativa entre as amostras, e em ambos os fornos a presença das fases ZnNb₂O₆ e Zn₃Nb₂O₈ puderam ser observadas. Quanto à análise das microestruturas, na etapa de sinterização no MO foi possível verificar que a temperatura ideal é a 950°C uma vez que as fases presentes em todas elas são muito semelhantes. Foi constatado que quanto maior a temperatura maior a tendência de perda de massa para a sinterização. Os pós sinterizados em temperatura mais elevadas apresentaram-se com maiores tamanhos de partículas, mais aglomerados e com maior coalescência entre as partículas diminuindo a porosidade residual do material e aumentando a densificação do mesmo. A comparação entre forno micro-ondas e forno resistivo permitiu observar que a densificação do material era maior com a utilização do forno resistivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. Proceedings of Elsevier. Journal of Alloys and Compounds 494(2010) 175–189. Iran, 2010.
- [2] YOUNG, HUGH D. AND FREEDMAN, ROGER A. Física III 12ª ed., volume 3. Pearson, Addison Wesley, São Paulo, 2012.
- [3] NUSSENZVEIG, HERSH MOYSES, Curso de Física Básica Eletromagnetismo, 2ª ed, volume 3, Blusher, 2015.
- [4] HALLIDAY, DAVID AND RESNICK, ROBERT. Física 9ª ed., volume 3. Jearl Walker, LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [5] MIZUNO, M.; OBATA, S.; ITO, S. et al. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. Proceedings of Elsevier. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 387–391. Japan, 2004.
- [6] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. Proceedings of Elsevier. Materials Science and Engineering A287 (2000) 153–158. USA, 2000.
- [7] LOPES O. F.; MENDONÇA V. R.; SILVA F. B. F.; et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v.38, n.1, p.106-117, 2015.
- [8] CAO X.; GAO F.; HU G.; et al. The phase transitions and dielectric properties of low temperature sintered ZnNb₂O₆–Zn₃Nb₂O₈–TiTe₃O₈ microwave ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron*, n.24, p.3021–3028 2013.
- [9] SANSEVERINO, A. M. MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA. Publicado em *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002. Rio de Janeiro, 2002.

- [10] Equações de Maxwell. Disponível em <http://www.jfisica.com.br/materias/visualizar/13#.V2dAG_krLIU> Acesso em 15 jun. 2016.
- [11] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. Proceeding of Elsevier. Composites: Part A 30 (1999) 1055–1071. USA, 1999.
- [12] Magnetron. Disponível em <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Magnetron>> Acesso em 22 jul. 2018.
- [13] ZHAO Y.; ZHANG P. Influence of Ta substitution for Nb in Zn₃Nb₂O₈ and the impact on the crystal structure and microwave dielectric properties. Dalton Trans. 45, 11807, 2016.
- [14] SHLYAKHTINZ O. A., OHW Y.J. Low Temperature Sintering of Zn₃Nb₂O₈ Ceramics from Fine Powders Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 139-791, Korea, 2006.
- [15] SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. Journal of Materials Science, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- [16] SILVA, S. A. Processamento e sinterização de niobato de bismuto e zinco nanoparticulado com estrutura pirocloro cúbica: um estudo comparativo. Tese de doutorado – ITA, São José dos Campos, 103p., 2007.
- [17] POLLARD, A. J. Note on the System Niobium Oxide-Zinc Oxide. J. Am. Ceram Soc, v. 44, n. 12, p. 630, 1961.
- [18] HECK, N. C. Calcinação. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A. DEMET / UFRGS.
- [18] KHAN, A. U.; BRISCOE, B. J.; LUCKHAM, P. F. Interaction of binder with dispersant stabilised alumina suspensions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.161, p.243-57, 2000.

- [19] BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J. F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol). *J.Euro. Ceram. Soc.*, v. 21, n. 8, p. 1087-1092, 2001.
- [20] POTOCZEK, M.; HENECZKOWSKI, M.; OLEKSY, M. A new polyurethane binder providing high green strength of dry pressed alumina. *Ceramics International*, v. 29, n.3, p. 259-264, 2003.
- [21] CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. *Cerâmica*, v.57, n.344, 2011. 35
- [22] CUTLER, R. A.; REYNOLDS, J. R.; JONES, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 8, p. 2173-2183, 1992.
- [23] MINEIRO, S. L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C.; MATTOS, M.L.B. Sintering behavior of tetragonal zirconia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures. *Materials Science Forum*, v. 416-418, p. 609-614, 2003.
- [24] KANG, S. L. Sintering. *Densification, grain growth, and microstructure*. 1st ed., Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.