



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 2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais por me apoiarem em todas as decisões; por me darem suporte psicológico, financeiro e estrutural em todos os momentos que precisei 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 torcem por mim, ficam felizes com minhas conquistas e compreendem minha ausência.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro 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.

A Dra. Sayuri Okamoto pela colaboração da análise de massa específica real do pó.

RESUMO

Em um forno micro-ondas a amostra é exposta à radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e o aquecimento ocorre através da energia transferida durante a interação do campo eletromagnético com a matéria e depende da constante dielétrica de cada material. Essa forma de aquecimento difere-se da que ocorre em fornos resistivos, no qual a taxa de aquecimento é inferior às taxas alcançadas no aquecimento por micro-ondas devido ao tipo de transmissão do calor. Dessa maneira, o uso de fornos micro-ondas em tratamentos térmicos de materiais vem sendo propagado como alternativa para a calcinação e a sinterização de cerâmicas por apresentar vantagens como: maior economia de energia, pois um tempo menor de processo é suficiente para se obter pós e corpos cerâmicos formados; aquecimento mais homogêneo e volumétrico do corpo; aumento da qualidade do produto final e o menor custo de processo. Essa diferente forma de tratamento térmico de materiais em fornos de micro-ondas vem sendo proposto como uma alternativa para a síntese, a calcinação e a sinterização de cerâmicas. No Grupo TECAMB do LABAS/COCTE existe um grande interesse em novas alternativas e maneiras mais eficientes para a realização de processos já conhecidos, dessa maneira, o estudo mais aprofundado dos parâmetros e funcionalidades de um forno micro-ondas é requerido e é o que esse projeto visa obter. A finalidade deste trabalho é o estudo dos efeitos da calcinação e sinterização por aquecimento de micro-ondas nas propriedades microestruturais e físicas de pós e cerâmicas pesquisados pelo Grupo TECAMB. Referente às atividades desenvolvidas neste projeto, de agosto de 2016 a julho de 2017, são apresentados estudos realizados a partir da calcinação e sinterização de amostras provenientes da mistura por reação no estado sólido entre os óxidos de zinco e de nióbio. Cerâmicas de niobato de zinco possuem propriedades intrínsecas que as tornam candidatas para a aplicação em capacitores cerâmicos multicamadas, atuadores e ressoadores dielétricos de micro-ondas, dependendo de sua composição e respectivas estruturas cristalinas, devido a suas propriedades eletromagnéticas. Para a obtenção de parâmetros mínimos de processamento de calcinação e sinterização em fornos micro-ondas, o comportamento do material foi estudado primeiramente para a calcinação em diferentes temperaturas situadas na faixa de 450 a 1150 °C e para o tempo de patamar entre 5 e 20 minutos; o mesmo foi feito com a sinterização, na qual a faixa de temperatura variou de 950 a 1050 °C. Os resultados mostraram que o uso de micro-ondas proporcionou adequada calcinação dos pós com tempos menores de processamento e com taxa de aquecimento mais elevadas, vantagens observadas sobre os mesmos pós estudados em fornos resistivos. A técnica de difratometria de raios X mostrou que as fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas e sinterizadas sofreram influência da temperatura e que foram formadas principalmente as fases $ZnNb_2O_6$ e $Zn_3Nb_2O_8$. A análise por MEV mostrou que a morfologia e os tamanhos das partículas dos pós calcinados e o estado de densificação da microestrutura das cerâmicas sinterizadas foram influenciadas pelo tempo e temperatura de tratamento térmico adotados.

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.....	10
2.3.1. Calcinação.....	10
2.3.2. Compactação.....	11
2.3.3. Sinterização.....	12
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	13
3.1. Materiais utilizados.....	14
3.1.1. Obtenção do pó.....	14
3.1.2. Forno micro-ondas.....	15
3.2. Calcinação.....	15
3.3. Compactação.....	16
3.4. Sinterização.....	17
3.5. Técnicas de caracterização utilizadas.....	18
3.5.1 Difratomia de raios X (DRX).....	18
3.5.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	18
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	19
3.5.4. Perda de massa.....	19
3.5.5. Técnica de Picnometria.....	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21

4.1. Calcinação.....	21
4.1.1. Análise de fases dos pós calcinados.....	21
4.1.2. Perda de massa.....	23
4.1.3. Massa específica do pó ZnO-Nb ₂ O ₅	25
4.1.4. Análise morfológica das partículas dos pós calcinados.....	26
4.2. Sinterização.....	29
4.2.1 Análise de fases por Difractometria de raios X das cerâmicas sinterizadas.....	29
4.2.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	34
4.2.3 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas.....	34
5. CONCLUSÕES.....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

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: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	13
Figura 5: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em forno micro-ondas com variação de temperatura.....	21
Figura 6: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em 950°C com diferentes tempos de permanência.....	23
Figura 7: Perda de massa com variação de temperatura de calcinação de 450 a 1150°C.....	25
Figura 8: Micrografias das amostras calcinadas por 10 min.....	27
Figura 9: Micrografias com aumento de 15kX das amostras calcinadas em 950 °C.....	28
Figura 10: Micrografias das amostras calcinadas: (a) 1150 °C em forno micro-ondas - 5kX (b) 1150 °C em forno micro-ondas - 20kX (c) 1000 °C em forno resistivo - 5kX e (d) 1100 °C em forno resistivo - 20kX.....	29
Figura 11: Gráfico de DRX de amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C.....	30
Figura 12: Gráfico de DRX com variação da temperatura de sinterização.....	31
Figura 13: Gráfico de DRX das amostras sinterizadas em 950°C sem calcinação prévia.....	32
Figura 14: Gráfico de DRX da amostra sinterizada em 950 e 1000 °C sem calcinação prévia.....	33
Figura 15: Gráfico de DRX comparando as amostras sinterizadas com e sem calcinação prévia.....	33
Figura 16: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C.....	34
Figura 17: Micrografias das amostras ZnO-Nb ₂ O ₅ sinterizadas.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na produção dos pós de niobato de zinco.....	14
Tabela 2: Parâmetros de processamento para a calcinação do pó de nióbio e zinco em forno micro-ondas.....	16
Tabela 3: Parâmetros de processamento para a sinterização com calcinação prévia do pó de nióbio e zinco.....	17
Tabela 4: Parâmetros de processamento para a sinterização sem calcinação prévia do pó de nióbio e zinco.....	18
Tabela 5: Perda de massa dos pós na temperatura de calcinação de 850 e 950 °C.....	24
Tabela 6: Perda de massa com variação de temperatura e tempo de patamar de 10 min.....	24

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

A calcinação é um tratamento térmico no qual substâncias como hidratos, carbonatos, água e gases diversos fortemente ligados à substância que se quer modificar são retirados por um processo endotérmico atingindo altas temperaturas durante um período de tempo pré-estabelecido. Tal modificação ocorre na estrutura e morfologia da substância calcinada. Conforme for mudado tempo e temperatura a estrutura da substância admite diferentes formas. A sinterização é um dos procedimentos mais utilizados para a obtenção de cerâmicas. 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 a coalescência. Quanto mais empacotado o sistema mais eficiente será a sinterização. Esses processos são, contudo, muito aplicados com o uso de fornos resistivos comuns. A ideia desse trabalho é a realização desses mesmos procedimentos em fornos micro-ondas [1].

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/CTE.

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.

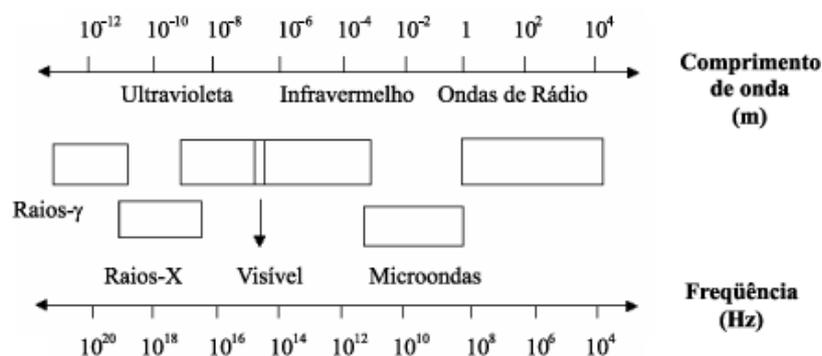


Figura 1: Micro-ondas localizadas no espectro eletromagnético [9].

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.

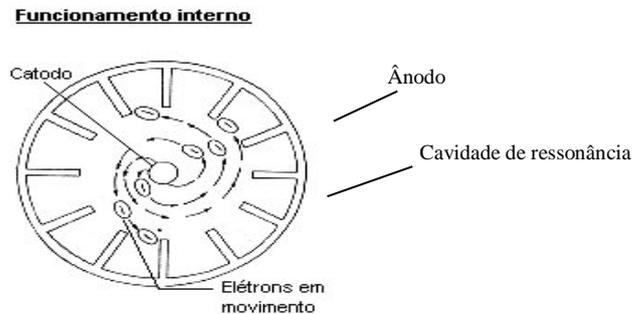


Figura 3: Funcionamento do magnetron [12].

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: $Q_f \geq 3,000$ 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. 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 $Zn_3Nb_2O_8$ 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 Mg^{2+} . 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 °C, que também podem sofrer variações com a adição de outros elementos ao sistema. Compostos do tipo $A^{2+}Nb_2O_6$ 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 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 assuma 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 [17,18].

2.3.2 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 [18]. 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 [17]. 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 [17].

2.3.3 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 por micro-ondas, para obtenção das cerâmicas pesquisadas neste projeto. O fluxograma mostrado na Figura 4 resume as etapas de processamento e de caracterizações realizadas neste trabalho.

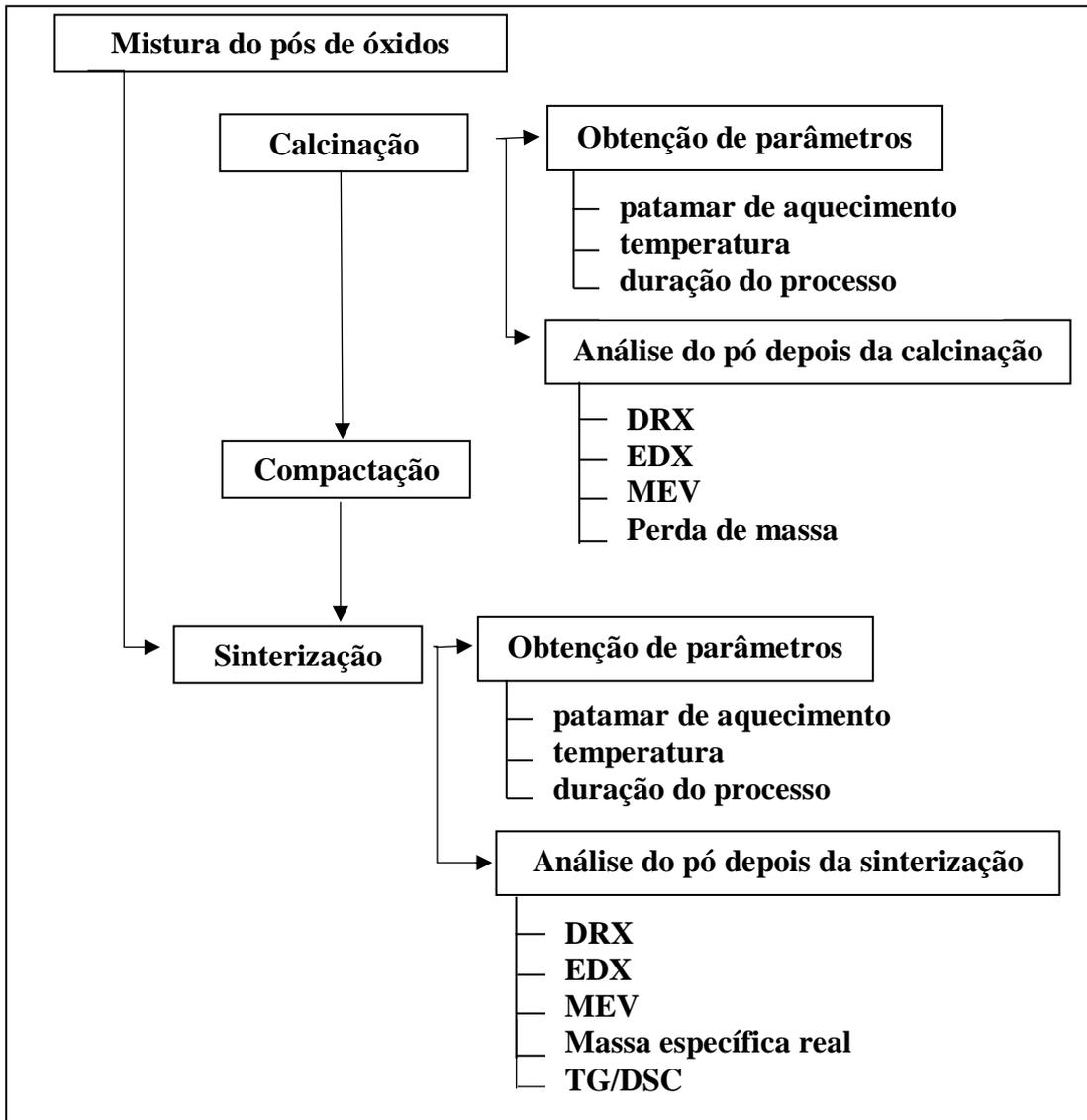


Figura 4: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

Serão analisados parâmetros de processamento necessários para o tratamento térmico incluindo a temperatura, a duração do processo e a taxa de aquecimento. O equipamento

que será utilizado para os testes será um forno doméstico de micro-ondas Panasonic adaptado para uso em 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 massa específica real será dada por análise de picnometria e a perda de massa de material por análise termogravimétrica.

3.1 Materiais utilizados

Para esse projeto foi utilizado o forno micro-ondas adaptado para atividades de laboratório de pesquisa de materiais alocado 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

As quantidades de óxido de nióbio (Nb₂O₅) e óxido de zinco (ZnO) foram obtidas por cálculos estequiométricos. O processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas, 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 na estufa na temperatura de 100 °C durante 1h 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 [11]. 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 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.

Como no presente relatório visa-se conseguir parâmetros para posteriores utilizações de processamento em forno micro-ondas, foram realizadas calcinações com o pó misturado dos óxidos de nióbio e zinco em diferentes combinações de parâmetros de processamento. As calcinações foram realizadas para análise da influência da variação de temperatura na estrutura cristalina da amostra e na forma microestrutural do material. No primeiro experimento a temperaturas de calcinação foram realizadas na faixa de 450 a 1150 °C com a taxa de aquecimento fixada em 30 °C/min e o patamar fixado em dez minutos. No segundo experimento fixou-se a temperatura de 950°C e a rampa de aquecimento de 30°C/min, alterando-se apenas o patamar de uma amostra para outra para que fosse possível observar a correlação da perda de massa e fase cristalinas

obtidas. Para comparação da influência do tempo de permanência no patamar na perda de massa da amostra foi feita calcinação na temperatura de 850 °C com taxa de aquecimento de 30 °C/min e tempo de permanência de 20 minutos. E 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 de nióbio e zinco em forno micro-ondas.

Temperatura [°C]	Taxa de aquecimento [°C/min]	Patamar [min]
950	30	5
950	30	10
950	30	15
950	30	20
450	30	10
650	30	10
750	30	10
850	30	10
850	30	20
1050	30	10
1150	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 sinterizadas variando-se a temperatura e o tempo de permanência no forno micro-ondas, para avaliação da modificação desses parâmetros na microestrutura. Foram utilizadas duas condições diferentes para a sinterização: amostras calcinadas e amostras sem calcinar. As amostras calcinadas utilizadas para os testes de sinterização foram os pós tratados termicamente em 950 °C com permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min. Os pós foram sinterizados com tempos de permanência de 15 e 25 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min variando-se as temperaturas em 950 °C, 1000 °C e 1050 °C. A Tabela 3 apresenta os parâmetros adotados para a calcinação dos pós calcinados.

Tabela 3: Parâmetros de processamento para a sinterização com calcinação prévia do pó de nióbio e zinco.

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 somente misturado em moinho e não calcinado. Foram adotadas as mesmas condições de taxa de aquecimento e tempos de permanência utilizados para o pó calcinado, variando-se as temperaturas em 950 °C e 1000 °C, conforme descrição apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de processamento para a sinterização sem calcinação prévia do pó de nióbio e zinco.

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

3.5 Técnicas de caracterização utilizadas

3.5.1 Difractometria 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 $\text{CuK}\alpha$ obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de $0,02^\circ$. 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 calcinação. Para as pesagens utilizou-se uma balança de precisão 10^{-5} g.

3.5.5 Técnica de Picnometria

A determinação da massa específica real dos pós foi feita pelo uso da técnica de picnometria de hélio, no equipamento da marca Multivolume Pycnometer, modelo 1305, no LABCP/COCTE/INPE. Neste método a amostra de pó ou de um corpo sólido é colocada dentro de uma câmara, que em seguida é pressurizada com gás hélio, com um valor de pressão pré-determinado. O gás penetra nos poros interconectantes e/ou irregularidades superficiais da amostra. Em seguida, este gás é expandido em outra

câmara, com pressão inicial zero e a pressão final é função do volume ocupado pela amostra. Como o volume e a temperatura das câmaras e a massa da amostra são conhecidos, a densidade da amostra pode ser determinada, admitindo o comportamento ideal do gás He.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Calcinação

A seguir são apresentados os resultados obtidos das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ após submetidas ao processo de calcinação em forno com aquecimento por micro-ondas.

4.1.1 Análise de fases dos pós calcinados

Oito amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas variando entre 450 e 1150 °C. Na Figura 5 proveniente da análise de DRX é possível observar que até a temperatura de 450 °C o pó de niobato de zinco está arranjado de forma a apresentar uma estrutura cristalina ortorrômbica devido aos picos de ZnO e Nb_2O_5 .

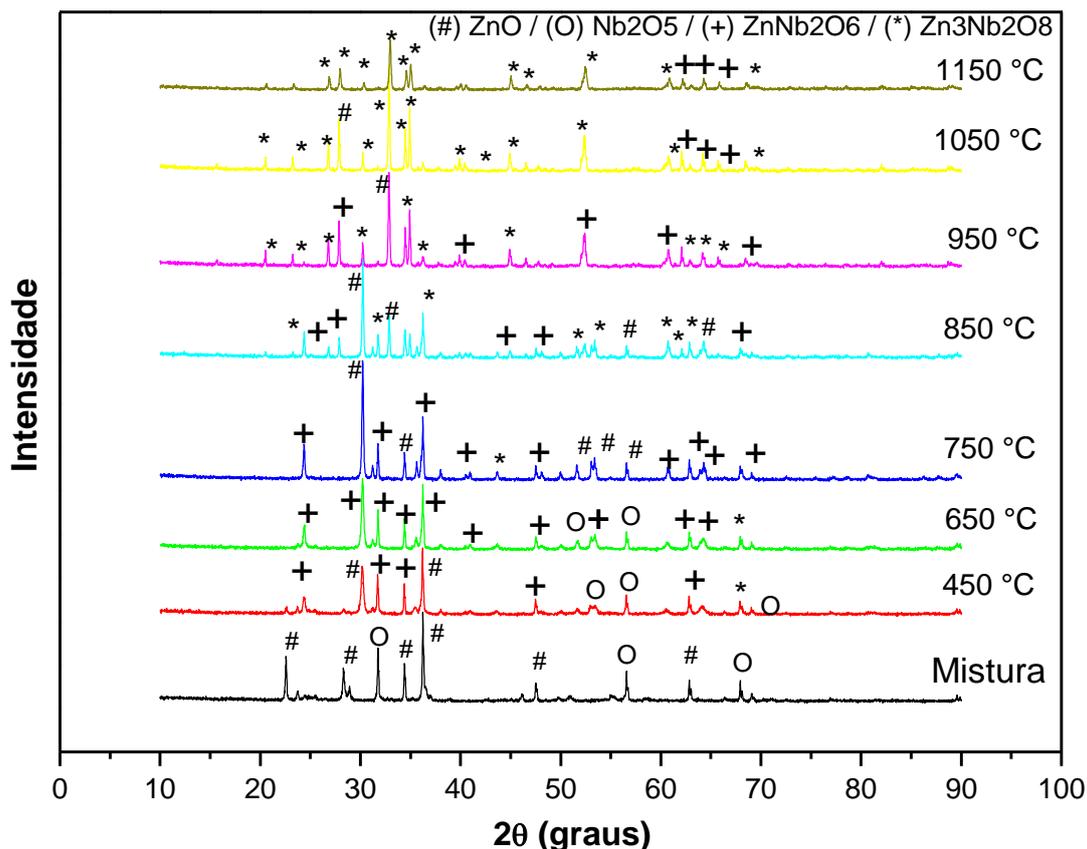


Figura 5: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em forno micro-ondas com variação de temperatura.

Acima de 450 °C novos picos começam a ser transformados, caracterizando uma mudança na estrutura cristalina do pó ZnO-Nb₂O₅ de ortorrômbica para a fase monoclinica (ICDD 76-1827) representando a fase intermediária de ZnNb₂O₆. É possível observar que na faixa de temperatura de calcinação de 450 °C até 850 °C as fases monoclinica e ortorrômbica estão presentes no difratograma. Com o aumento da temperatura de calcinação acima de 950 °C a estrutura cristalina vigente é a monoclinica com a presença da fase intermediária ZnNb₂O₆ e a fase final Zn₃Nb₂O₈.

Na temperatura de 950 °C foram calcinadas quatro amostras com patamares distintos (5, 10, 15 e 20 min) e com taxa de aquecimento de 30 °C/min. As amostras foram analisadas por difratometria de raios X e com o uso do programa X`Pert HighScore 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. O gráfico é apresentado na Figura 6. 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 com tempo de permanência de 5 min no forno micro-ondas apresentou uma estrutura cristalina monoclinica, assim como as amostras com tempo de permanência entre 10 e 20 min. Assim, em 950°C, independente da alteração do tempo de permanência, o pó de niobato de zinco quando calcinado em forno micro-ondas assumiu estrutura cristalina monoclinica.

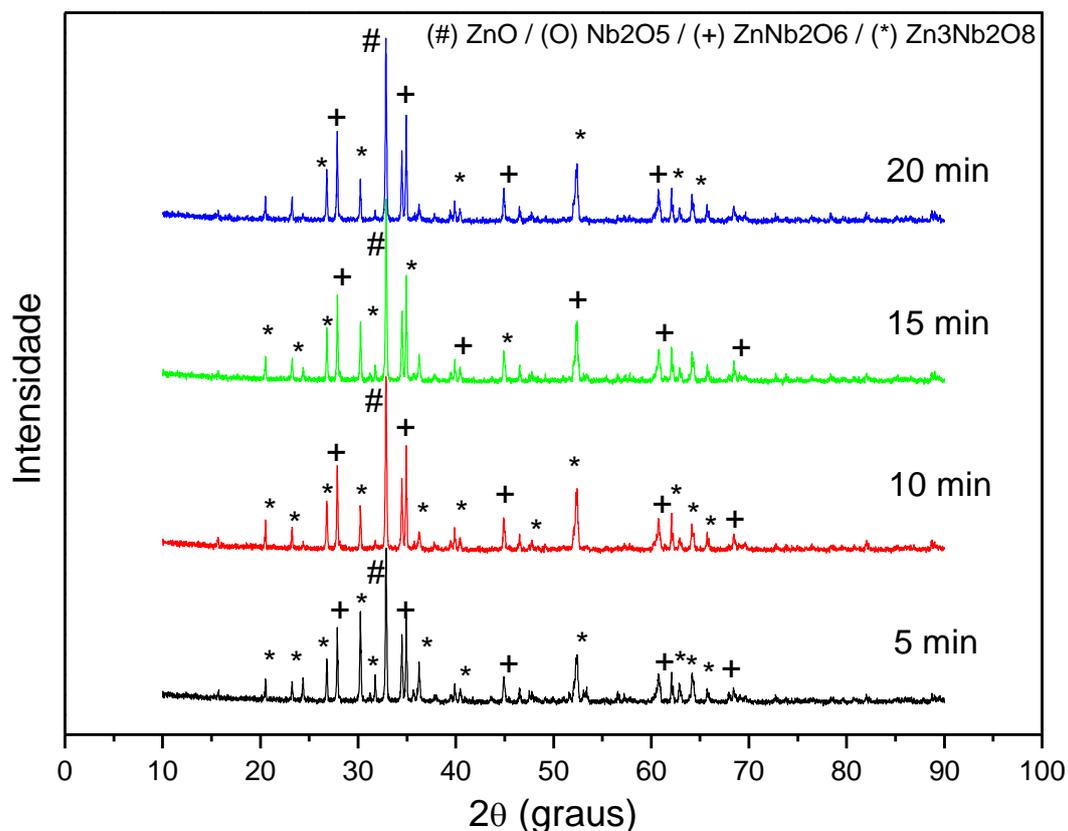


Figura 6: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em 950°C com diferentes tempos de permanência.

4.1.2 Perda de massa

A análise da perda de massa apresentou que a mudança do tempo de permanência não interferiu de forma tão direta na perda de massa. Na Tabela 5 pode-se notar que a perda de massa para a amostra calcinada em 950 °C com tempo de permanência de 5 min é de 1,03 % (amostra A), e a amostra D, com o maior tempo de permanência de 20 min é de 0,72 %. O mesmo comportamento aconteceu para as amostras calcinadas em 850 °C, em que os tempos de permanência de 10 min e de 20 min resultaram em perda de material em torno de 0,46 %. A partir destes cálculos é possível afirmar que é a utilização de um menor tempo de permanência implica em um menor tempo de processo e menor gasto de energia, já que os resultados são muito próximos.

Tabela 5: Perda de massa dos pós na temperatura de calcinação de 850 e 950 °C.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	PATAMAR (min)	PERDA DE MASSA (%)
A	950	5	1,03
B	950	10	0,86
C	950	15	0,81
D	950	20	0,72
H	850	10	0,46
I	850	20	0,49

A verificação da influência da temperatura de calcinação na perda de massa foi realizada com experimentos fixando o tempo de duração do patamar em 10 min. Os parâmetros do processo são mostrados na Tabela 6. Para a amostra E com temperatura de 450 °C a perda de massa foi de 0,36 %, enquanto que para a amostra K com temperatura de calcinação em 1050 °C a perda foi de 0,85 %. As demais temperaturas resultaram em perda de material bem próxima desta faixa de valores. Na Figura 7 é possível notar 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.

Tabela 6: Perda de massa com variação de temperatura e tempo de patamar de 10 min.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)
B	950	0,86
E	450	0,36
F	650	0,48
G	750	0,48
H	850	0,46
K	1050	0,85
L	1150	0,59

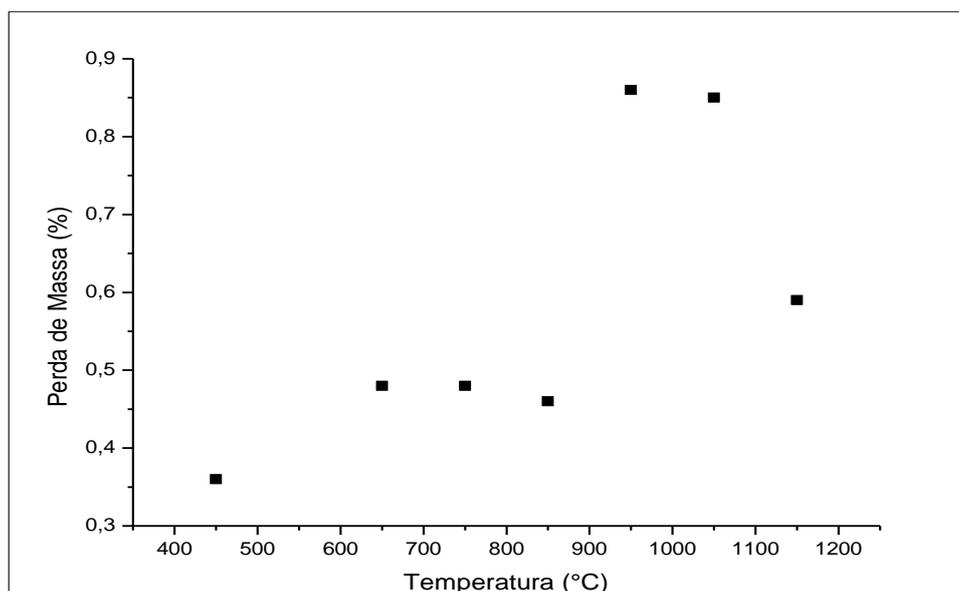


Figura 7: Perda de massa com variação de temperatura de calcinação de 450 a 1150 °C.

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 calcinação realizada pudesse ser eficaz e econômica é de 950 °C por 10 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. Deste modo, os pós utilizados nas sinterizações com calcinação prévia foram calcinados na temperatura de 950 °C com 10 min de permanência no patamar e 30 °C/min de taxa de aquecimento.

4.1.3 Massa específica do pó $ZnO-Nb_2O_5$

A determinação da massa específica real foi obtida pelo uso da técnica de picnometria de hélio e foi realizada na amostra calcinada em 950 °C com tempo de permanência de 10 minutos nesta temperatura e que tem como fase cristalina majoritária a composição $Zn_3Nb_2O_8$. O resultado obtido foi de 5,58 g/cm³, que representa a média de 10 medições realizadas na amostra. Este valor é bem próximo dos valores encontrados na literatura pra a densidade da fase $Zn_3Nb_2O_8$ que é de 5,72 g/cm³ [25].

4.1.4 Análise morfológica das partículas dos pós calcinados

Para que as mudanças microestruturais da mistura dos óxidos de zinco e de nióbio calcinados em diferentes temperaturas com a utilização de forno micro-ondas pudessem ser observadas a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada.

Primeiramente a análise por microscopia foi realizada para as amostras calcinadas nas temperaturas de 750 °C, 950 °C e de 1150 °C, todas com tempo de permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min, representadas na Figura 8. Foi observado que os pós são constituídos por partículas de tamanhos na faixa acima de 0,2 µm (200 nanômetros) até 1 µm até a temperatura de 950 °C, e acima de 1 µm para a temperatura de 1150 °C, porém, são constituídos de aglomerados destas partículas. Os aglomerados são formados pelas nanopartículas e possuem desde tamanhos nanométricos até aglomerados na faixa de tamanhos micrométricos. Os pós formadores da composição ZnO-Nb₂O₅ investigada tem tamanhos micrométricos de partículas, e a diminuição destas partículas ocorreu no processamento de mistura e homogeneização realizado no moinho de alta energia. Quando comparadas as mesmas ampliações das imagens (Figuras 8b, 8d e 8f) o aumento na temperatura de calcinação parece ter influenciado diretamente no estado de aglomeração dos pós, que têm aglomerados mais fortemente unidos, mais densos devido a maior coalescência entre as partículas, à medida que o pó foi submetido a um acréscimo da temperatura de calcinação. A mesma observação vale para as partículas que formam os aglomerados, as quais aparentam crescimento com o aumento da temperatura. Quanto à morfologia das partículas foi observado que as mesmas têm formatos arredondados.

Na Figura 9 estão apresentadas as imagens das amostras dos pós calcinados em 950 °C com diferentes valores de tempo de permanência: 10 minutos (Figura 9a) e 15 minutos (Figura 9b). Ambos os pós são constituídos por partículas de tamanhos submicrométricos com aglomeração. A mudança no tempo de permanência no patamar de sinterização não parece ter influenciado tanto no estado de aglomeração dos pós nem na morfologia e tamanho das partículas.

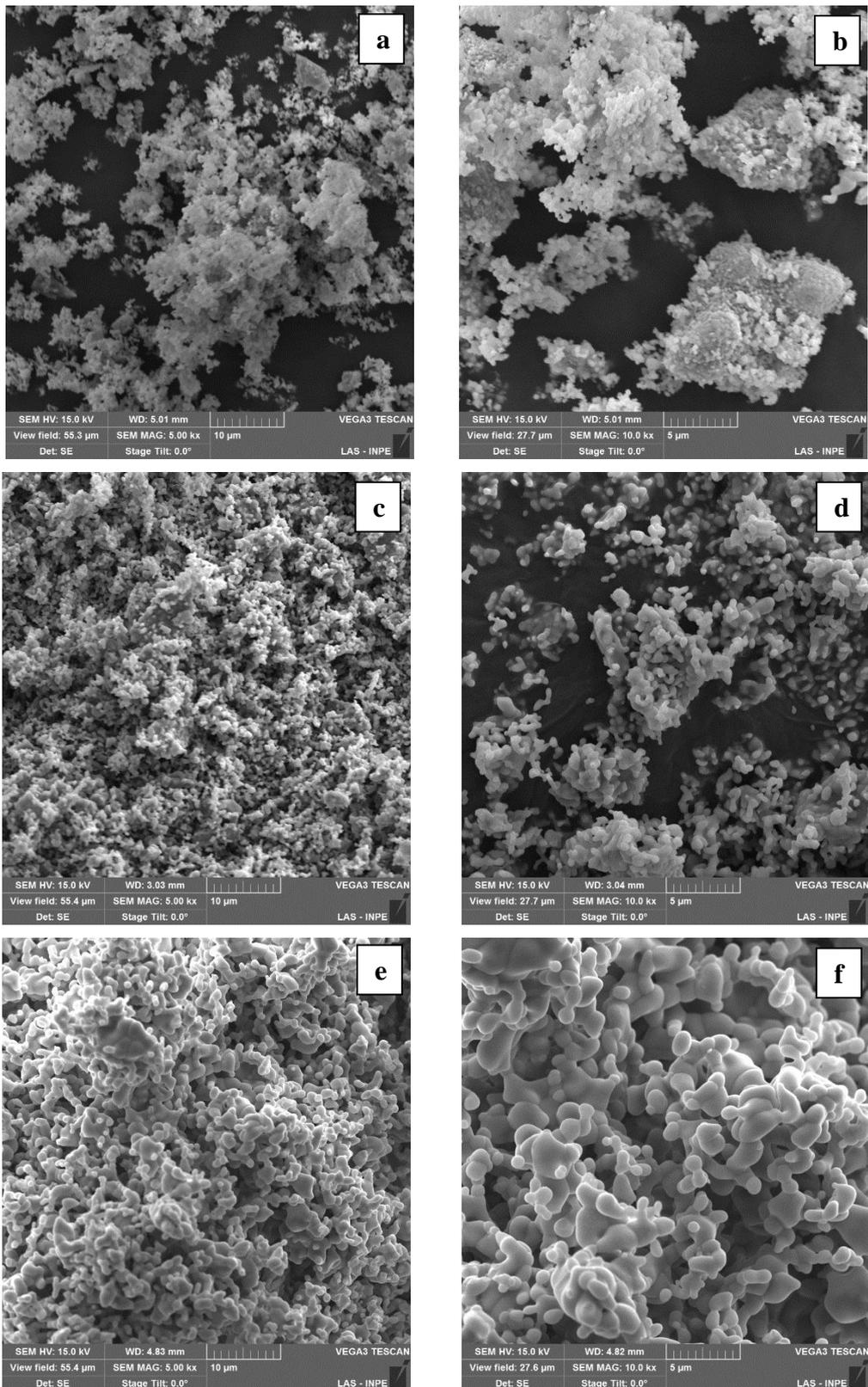


Figura 8: Micrografias das amostras calcinadas por 10 min: (a) 750 °C - 5kX (b) 750 °C - 10kX (c) 950 °C - 5kX (d) 950 °C - 10kX (e) 1150 °C - 5kX e (f) 1150 °C - 10kX.

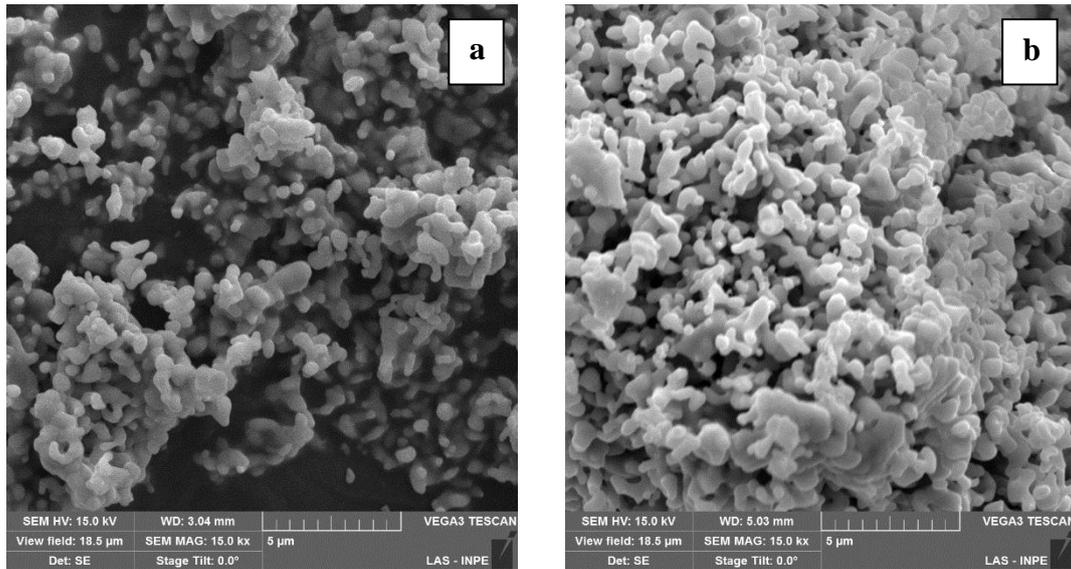


Figura 9: Micrografias com aumento de 15kX das amostras calcinadas em 950 °C: (a) 10 min (b) 15 min.

A comparação da microscopia entre as amostras calcinadas na temperatura de 1150 °C em forno micro-ondas e a amostra calcinada na temperatura de 1100 °C em forno resistivo é apresentada na Figura 10. Os pós apresentaram partículas de tamanhos micrométricos e considerável grau de coalescência entre suas partículas. Apesar dos diferentes métodos de aquecimento empregados as partículas formadoras de ambos os pós sofreram influência da alta temperatura do tratamento térmico.

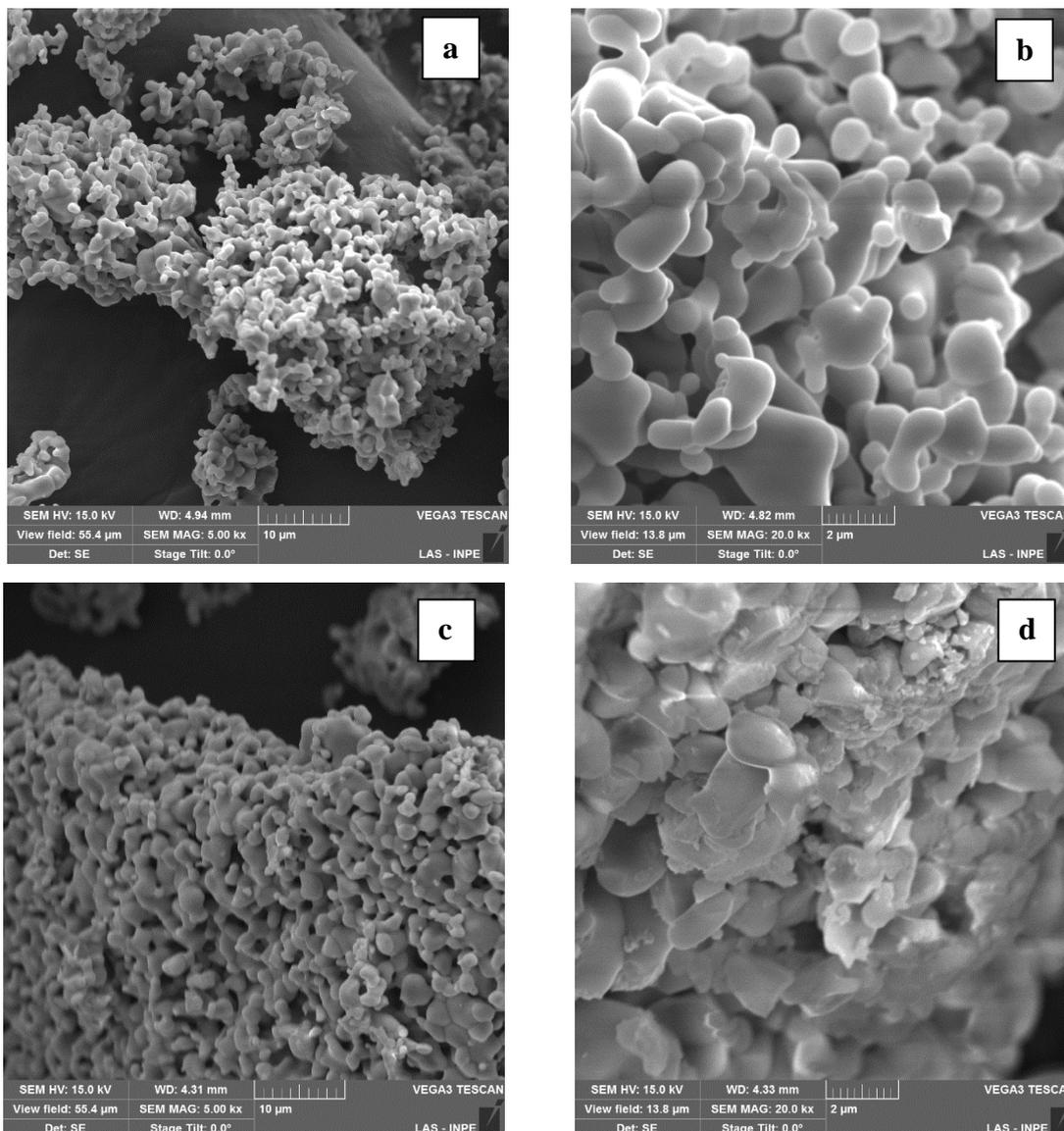


Figura 10: Micrografias das amostras calcinadas: (a) 1150 °C em forno micro-ondas - 5kX (b) 1150 °C em forno micro-ondas - 20kX (c) 1000 °C em forno resistivo - 5kX e (d) 1100 °C em forno resistivo - 20kX.

4.2 Sinterização

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

Com o auxílio do 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. 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). O pó calcinado na temperatura de 950 °C, tempo de permanência no patamar de 10 min e taxa de aquecimento de 30 °C/min foi utilizado para o estudo das composições obtidas após a sinterização (Figuras 11 e 12).

As difratometrias das amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min e patamares de 15 min e 25 min são apresentadas na Figura 11. Foi possível identificar a presença minoritária do ZnO e da fase $ZnNb_2O_6$, porém, os picos de cada amostra ocupam a maioria das posições semelhantes relacionadas à fase monoclinica referente à composição $Zn_3Nb_2O_8$. Assim, em 950 °C, nos dois tempos de permanência do material no patamar, o pó de niobato de zinco quando calcinado em forno micro-ondas assumiu de forma majoritária a estrutura cristalina monoclinica.

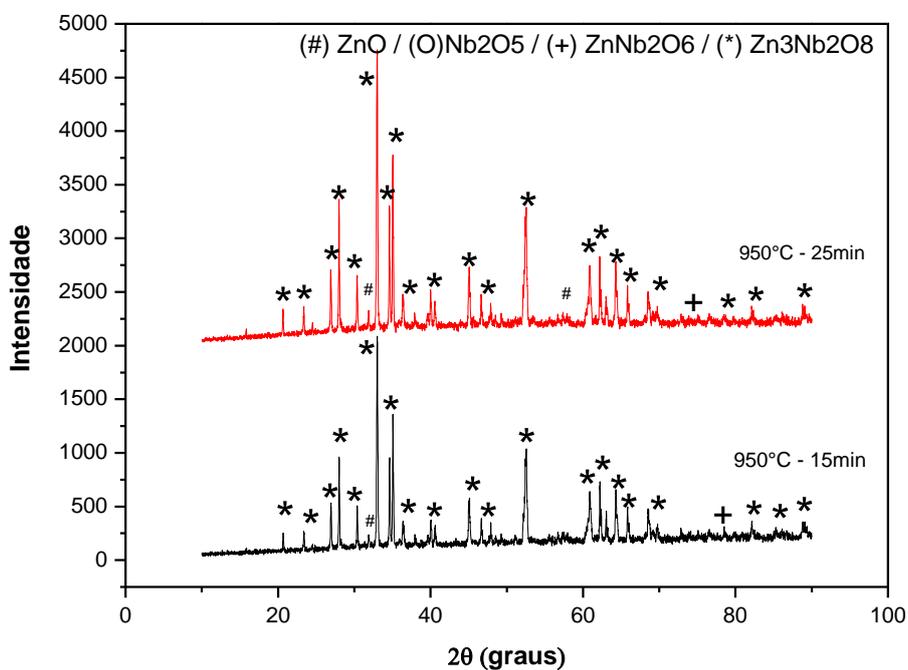


Figura 11: Gráfico de DRX de amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C.

A verificação da estrutura cristalina foi realizada por meio da variação da temperatura de sinterização. Três amostras foram sinterizadas em diferentes temperaturas cujos difratogramas estão apresentados na Figura 12, na qual é possível observar que a fase monoclinica (ICDD 50-1725) permaneceu mesmo com o aumento da temperatura e que também foi identificada a fase intermediária ZnNb_2O_6 .

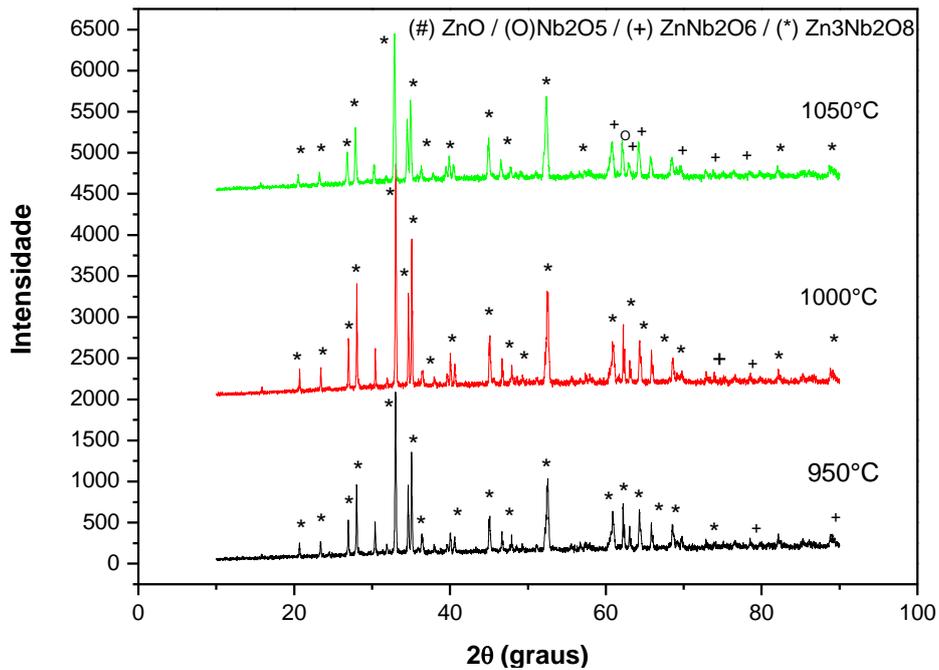


Figura 12: Gráfico de DRX com variação da temperatura de sinterização.

Amostras sinterizadas diretamente após a mistura dos óxidos, ou seja, sem serem calcinadas previamente para formação de fases, também foram estudadas. No primeiro experimento de sinterização direta a temperatura foi definida em 950 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min e patamares de 15 min e 25 min (Figura 13). As amostras apresentaram composições parecidas, no entanto pode ser notado que o aumento do tempo de permanência no patamar de 15 min para 25 min causa uma mudança na composição dos elementos presentes no gráfico. Como exemplo pode-se ver um aumento dos picos de óxido de zinco para o tempo de permanência no forno micro-ondas de 25 min. A composição ZnNb_2O_6 foi identificada, porém ocorreu predominância das posições relacionadas à fase monoclinica referente à composição $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$.

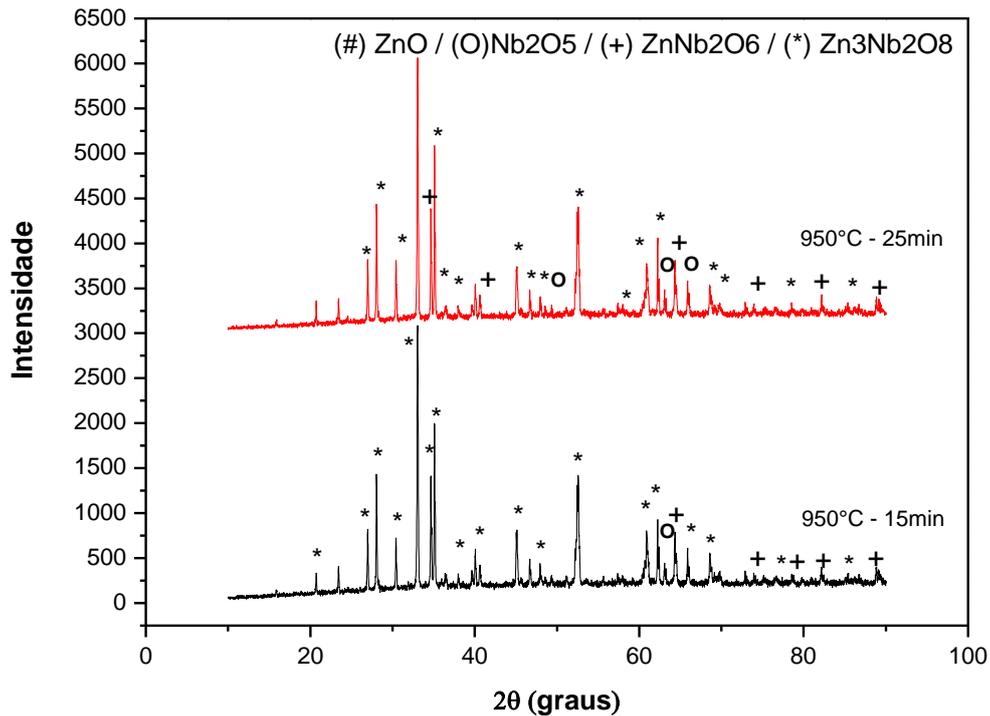


Figura 13: Gráfico de DRX das amostras sinterizadas em 950°C sem calcinação prévia.

Amostras sinterizadas sem a etapa de calcinação também foram analisadas quanto à variação na temperatura de 950 °C para 1000 °C. Pela Figura 14 é possível observar que o pó está arranjado em uma estrutura cristalina monoclinica representada pela ficha ICDD 50-1725 referente à fase $Zn_3Nb_2O_8$ e que esta estrutura se mantém com o aumento da temperatura de sinterização. A presença da fase intermediária $ZnNb_2O_6$ também foi mantida. Com o aumento da temperatura os picos dos óxidos foram extintos, exemplificado pelo desaparecimento do pico de Nb_2O_5 .

Para comparação entre as amostras sinterizadas com e sem calcinação os difratogramas estão representados na Figura 15. É possível observar que o pó permaneceu arranjado na estrutura cristalina monoclinica independentemente de ter sido calcinado antes da calcinação ou não e que as fases intermediária $ZnNb_2O_6$ e final $Zn_3Nb_2O_8$ também estão presentes em ambas as situações. O que pode ser observado de diferente é que nas amostras sinterizadas sem terem sido calcinadas antes ainda esteve presente um pico referente ao óxido de zinco, fato que não se apresentou nas amostras sinterizadas após serem calcinadas. Para as amostras sinterizadas após serem calcinadas nota-se uma prevalência da fase final $Zn_3Nb_2O_8$.

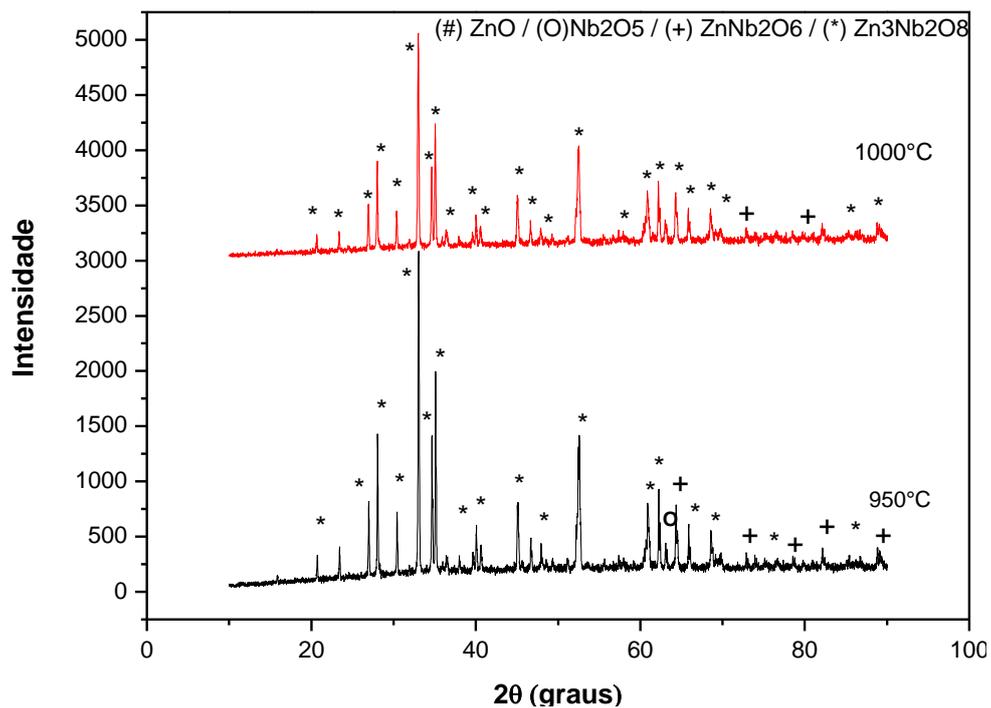


Figura 14: Gráfico de DRX da amostra sinterizada em 950 e 1000 °C sem calcinação prévia.

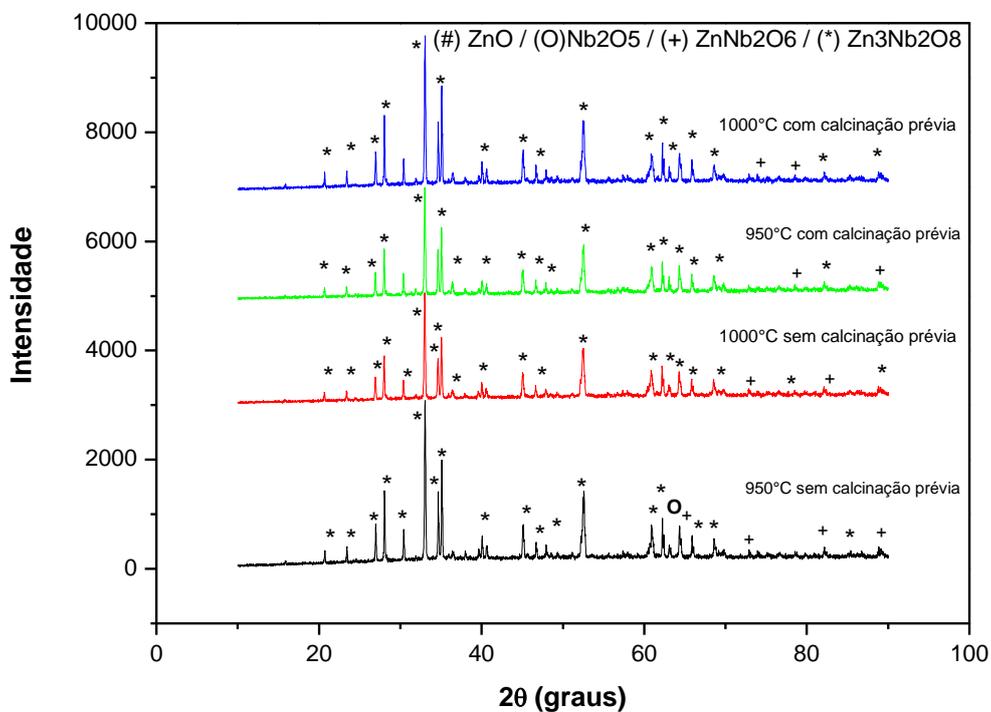


Figura 15: Gráfico de DRX comparando as amostras sinterizadas com e sem calcinação prévia.

4.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

A espectroscopia por energia dispersiva de raios X foi utilizada para análise da pureza, ou seja, não contaminação do material nas etapas de processamento. O gráfico de EDX representa a amostra sinterizada em 950 °C (Figura 16). 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. O EDX foi realizado nas demais amostras e apresentou gráficos muito semelhantes a esse, não sendo portanto apresentados neste trabalho.

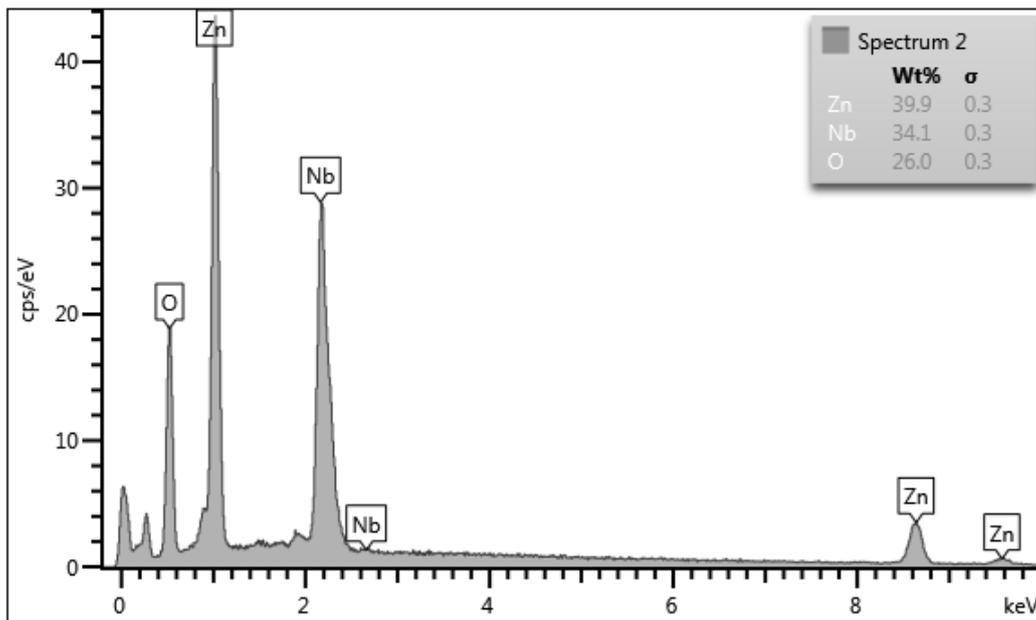


Figura 16: Gráfico de EDX que mostra os elementos presentes na amostra após a sinterização em 950 °C.

4.2.3 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas

A superfície de fratura das amostras sinterizadas do sistema ZnO-Nb₂O₅ estão apresentadas na Figura 17. As Figuras 17a e 17b representam as amostras sinterizadas na temperatura de 950 °C com tempo de patamar de 15 e 25 min respectivamente. As microestruturas tem o mesmo aspecto, nas quais é possível a observação de partículas unidas e coalescidas, mas também pode ser observada bastante porosidade

remanescente. Mesmo o maior tempo de duração de 25 min do tratamento de sinterização não foi suficiente para a densificação da amostra. A porosidade residual explica a fragilidade notada na ruptura das amostras para a análise de microscopia.

Quando o mesmo tipo de comparação entre diferentes tempos de patamar de 15 e 25 min, mas com a mesma temperatura, é feita para as amostras sinterizadas em 1050 °C, pode ser observado que as microestruturas apresentaram tamanhos de grãos muito próximos, com medidas abaixo de 5 µm. Porém, a amostra sinterizada com 25 min (Figura 17d) resultou em uma microestrutura com grãos mais próximos e menor porosidade do que a amostra sinterizada com 15 min de duração na sinterização no forno micro-ondas (Figura 17c).

Comparando-se o mesmo tempo de sinterização de 15 min para as amostras ZnO-Nb₂O₅ submetidas a temperatura de 950 °C (Figura 17a) e de 1050 °C (Figura 17c), é nitidamente observado que ocorreu o aumento dos tamanhos dos grãos, maior coalescência dos grãos e, portanto, menor porosidade na microestrutura na amostra aquecida com maior temperatura. O mesmo comportamento pode ser visto para as amostras sinterizadas em 950 °C (Figura 17b) e 1050 °C (Figura 17d) com tempo de processo de 25 min. A amostra sinterizada em 1050 °C apresentou microestrutura com menor vazios entre os grãos e mais densificada, mostrando a influência do maior tempo de sinterização.

A amostra sinterizada com o pó compactado sem previa calcinação (Figura 18e) apresentou coalescência dos grãos e menor definição dos contornos de grãos do que a que foi calcinada antes de ser sinterizada (Figura 18a). A porosidade é igualmente encontrada nas microestruturas das amostras sinterizadas em 950 °C por 15 min, independentemente da etapa de calcinação.

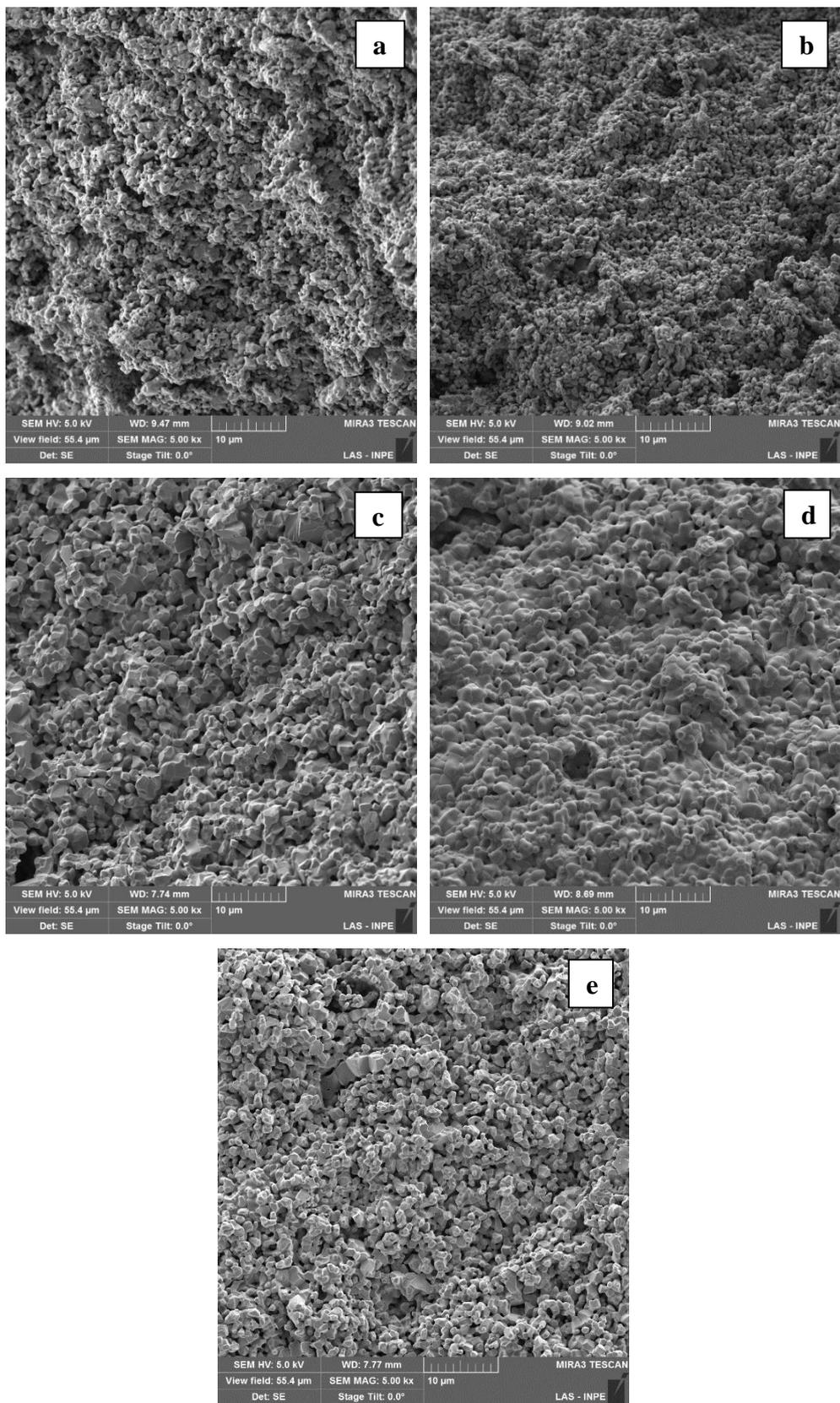


Figura 17: Micrografias das amostras ZnO-Nb₂O₅ sinterizadas: (a) 950 °C/15min (b) 950 °C/25 min (c) 1050 °C/15 min (d) 1050 °C/25 min (e) 950 °C/sem calcinação.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os parâmetros para calcinação e a análise dos pós calcinados do composto $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ quando tratado termicamente com a utilização em fornos micro-ondas. Os parâmetros para uma sinterização em fornos micro-ondas e a microestrutura do composto $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ depois de sinterizado. Foram feitos também comparações entre realizar a sinterização após a aplicação de um tratamento térmico e sem esse tratamento, foi possível ainda a comparação entre calcinações com o uso de forno micro-ondas e com o uso de forno resistivo. A estrutura cristalina do pó da mistura $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ foi influenciada pela variação de temperatura de calcinação, apresentando fases intermediárias nas temperaturas mais baixas e resultando na formação das composições majoritárias ZnNb_2O_6 e $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ nas temperaturas mais altas de calcinação no forno de micro-ondas. Para a obtenção de parâmetros neste trabalho foi variado o tempo de calcinação para amostras submetidas à temperatura de 950°C . Com os testes realizados entre 5 e 20 min de tempo de permanência no patamar foi possível verificar que o tempo de 10 min é o ideal, comprovado pela análise de DRX, que apresentou estrutura cristalina das fases $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ e ZnNb_2O_6 , além de apresentarem fases com as mesmas composições para os quatro tempos distintos. Esse fato permaneceu para a variação do tempo de permanência no patamar para a sinterização. Foi constatado que quanto maior a temperatura maior a tendência de perda de massa para a calcinação. Os pós calcinados apresentaram-se com maiores tamanhos de partículas e mais aglomerados com o aumento da temperatura. Mesmo comportamento observado para as cerâmicas sinterizadas, que apresentaram microestruturas com crescimento e coalescência de grãos e menor porosidade residual com o aumento da temperatura de sinterização no forno micro-ondas.

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 10 jun. 2016.
- [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] 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] POCOCZEK, 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.
- [25] LIU Y-C.; CHEN H-M.; TSAI W-C. Synthesis of $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics using a simple and effective process. *Ceramics International* n.35 p.2135–2138, 2009.
- [26] WU M.-C.; HUANG K.-T.; SU W.-F. Microwave dielectric properties of doped $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics sintered below 950 °C and their compatibility with silver electrode. *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, p. 406–409, 2006.
- [27] AMONPATTARATKIT P.; NGAMJARUROJANA A.; ANANTA S. Microstructure and dielectric properties of $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics prepared by a two-stage sintering method. *Ceramics International*, v. 39, p. S331–S334, 2013.
- [28] RANGEL E. G. L. Estudo das propriedades dielétricas em micro-ondas de cerâmicas do sistema $ZnO-Nb_2O_5-TiO_2$ para aplicações em comunicações espaciais. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores. 2011.

[29] LIOU Y.-C.; CHEN H.-M.; TSAI W.-C. Synthesis of $Zn_3Nb_2O_8$ ceramics using a simple and effective process. *Ceramics International*, v.35, p.2135–2138, 2009.

[30] KONG L.B.; MA J.; HUANG H.; ZHANG R.F. Zinc niobate derived from mechanochemically activated oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, n.347, p. 308–313, 2002.

[31] PRASATKHETRAGARN A.; YIMNIRUN R.; ANANTA S. Effect of calcination conditions on phase formation and particle size of $Zn_3Nb_2O_8$ powders synthesized by solid-state reaction. *Materials Letters*, v. 61, p. 3873–3877, 2007.

[32] PRASATKHETRAGARN A.; YIMNIRUN R.; ANANTA S. Effects of vibro-milling time on phase formation and particle size of $Zn_3Nb_2O_8$ nanopowders. *Materials Letters*, v. 64, p. 1113–1116, 2010.