

APARATO E MÉTODO PARA TRATAMENTO TÉRMICO DE MATERIAIS CERÂMICOS POR IRRADIAÇÃO DE MICROONDAS

Jomar S. Vasconcelos

Departamento de Eletroeletrônica – CEFET-MA
Av. Getúlio Vargas, 4 Monte Castelo CEP 65030-200 São Luís – MA
E-mail: sales06@uol.com.br

Nazaré S. L. S. Vasconcelos

Departamento de Química – CEFET-MA
Av. Getúlio Vargas, 4 Monte Castelo CEP 65030-200 São Luís – MA
E-mail: sales06@uol.com.br

José A. Varela

Instituto de Química – UNESP
Av. Francisco Degni, s/n Quitandinha CEP 14800-060 Araraquara - SP
E-mail: prope@reitoria.unesp.br

Elson Longo

Departamento de Química – UFSCar
Rod. Washington Luiz, Km 235 CEP 13565-905 - São Carlos – SP
E-mail: dels@power.ufscar.br

RESUMO

Neste trabalho, um forno microondas doméstico foi adaptado para permitir o tratamento térmico de materiais cerâmicos. A geração de calor é obtida pela exposição de um susceptor à radiação de microondas dentro da cavidade do forno (método híbrido). A validação foi verificada por intermédio da obtenção de sistemas cerâmicos: Zr_2O_3 dopado com Y_2O_3 ; alumina gama na cor preta; eletrocerâmicas baseadas em SnO_2 e filmes finos ferroelétricos. Considerando os resultados dos distintos experimentos, pode-se concluir que o aparato e método desenvolvidos são eficientes para obtenção de materiais cerâmicos, com custo reduzido e baixo consumo de energia.

PALAVRAS-CHAVE: microondas; tratamento térmico; cerâmicos.

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia de microondas vem atraindo nos últimos anos, um grande interesse das indústrias e de pesquisadores. Esta tecnologia pode ser considerada como uma fonte de energia não-convencional como uma alternativa ao tratamento térmico convencional (Metaxas, 1995; Bernède e Assmann, 2000; Jung et al., 2002; Brewer et. al, 1992). O aquecimento rápido e volumétrico associado à energia das microondas vem sendo aplicado a vários processos, como a obtenção de materiais cerâmicos, análise química, tratamento de lixo, secagem, síntese de polímeros, decomposição de materiais etc (Baek et al., 2001; Komarneni et al., 2002; Lee et al., 2002). Devido à perda de calor na superfície, o gradiente térmico obtido no aquecimento por microondas ocorre no sentido inverso ao observado no aquecimento convencional. Isto é, no tratamento com microondas a temperatura no interior da amostra é maior que na superfície. Pela combinação do aquecimento por irradiação de microondas, o gradiente térmico pode ser substancialmente reduzido para obter-se uma uniformidade no aquecimento da amostra (Brosnan et al., 2003). A aceleração das reações químicas, no processamento com microondas, resulta da interação da energia das microondas com o material. Esta interação ocorre por intermédio de efeitos térmicos e não-térmicos. Efeitos térmicos podem resultar da agitação e fricção de íons ou moléculas causadas pelo mecanismo de polarização iônica e dipolar. O mecanismo de polarização funciona de acordo com a variação do campo elétrico e neste caso, o campo elétrico oscila a uma alta frequência. Os efeitos não-térmicos podem resultar do aumento da taxa de difusão, da diminuição da energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica.

Mizuno et al. (2004) estudaram o comportamento da sinterização da alumina por aquecimento em forno microondas a 2,45 GHz, por intermédio de uma estrutura de barreira isotérmica as quais consistiam de uma manta composta de mulita e alumina e de uma placa de alumina sílica. A finalidade desta estrutura era evitar o gradiente inverso de temperatura e o efeito “*runaway*” nas amostras. Pouca diferença de temperatura foi observada na amostra tratada a 1600 °C e uma estrutura homogênea foi observada para esta amostra. Também foram sinterizadas amostras de alumina com 98% da densidade teórica.

Xie et al. (1999) analisaram o comportamento da sinterização em forno microondas a 2.45 GHz, de três cerâmicas com diferentes perdas dielétricas. Neste caso foram estudadas amostras de Al_2O_3 , Ce-Y-ZrO₂ e relaxores ferroelétricos à base de chumbo (PMZNT). A análise das medidas da densidade das amostras mostrou uma melhora no processo de sinterização dos materiais estudados. Além disso, o tempo de sinterização também foi diminuído.

Bondioli et al. (2003) obtiveram pós nanométricos de zircônia utilizando síntese hidrotermal associada a microondas. Os pós foram sintetizados a aproximadamente 194 °C e pressão máxima de 200 psi. O processo mostrou-se eficiente, com economia de energia, aumento da cinética de cristalização e possibilidade de se utilizar altas razões de aquecimento.

Nightingale et al. (1997) construíram um forno microondas com potência variável e obtiveram cerâmicas de zircônia dopadas com 3% e 8% em mol de itria a temperaturas acima de 1300 °C. Neste caso, foi observada uma maior densificação para a zircônia dopada com 3% mol de itria, devido principalmente a alta energia de ativação obtida com esta composição. Por outro lado, uma melhora na densificação não foi observada em relação ao tratamento em forno convencional.

Neste trabalho foram desenvolvidos um aparato e método para processamento de materiais cerâmicos por irradiação de microondas. O aparato e método têm a finalidade de obter materiais cerâmicos à baixa temperatura e tempo reduzido, quando comparado ao processo convencional, com custo reduzido de energia.

2. MATERIAIS E MÉTODO

Um fluxograma de obtenção de materiais cerâmicos por intermédio de um forno microondas é ilustrado na Figura 1.



Figura 1. Fluxograma de obtenção de materiais cerâmicos por intermédio de forno microondas.

A Figura 2 ilustra o aparato desenvolvido para obtenção de materiais cerâmicos utilizando forno microondas (Vasconcelos et al., 2003; Vasconcelos et. al, 2004). O presente aparato será detalhado por intermédio desta figura. O aparato inclui a cavidade de um forno microondas, porta amostra (210) para colocação da amostra, controlador de radiação de microondas (220/221), controlador de temperatura e tempo (230/231) e controlador de atmosfera (240/241). O susceptor (211) e a amostra (212) são colocados dentro de uma célula (214) de alumina. A exposição do susceptor à radiação de microondas provocará a absorção desta e conseqüente geração de calor. A transferência de calor do susceptor para a amostra ocorre por condução e radiação. O controlador de microondas envia a radiação de energia em microondas para a cavidade (200) do forno microondas por intermédio de um guia de onda (221). Para manter a temperatura no material cerâmico, o porta amostra é colocado dentro de um material isolante térmico (213). O material isolante composto de sílica-alumina tem a capacidade de suportar altas temperaturas e não permitir a perda de calor para o ambiente externo ao porta amostra. O susceptor é uma pastilha constituída de material de alta perda dielétrica e é responsável pelo aquecimento do material cerâmico por intermédio da absorção de energia em microondas. O controlador de temperatura e tempo tem a função de a partir dos dados de rampa de aquecimento, temperatura de patamar e tempo de patamar, montar um programa de tratamento térmico. Os dados de temperatura real e de referência são utilizados para determinar o tempo de aplicação de microondas e também manter o valor determinado pela rampa de aquecimento. A temperatura em tempo real é coletada por intermédio de um termopar (231) colocado dentro do porta amostra. Os valores de temperatura obtidos pelo termopar são enviados ao controlador de temperatura e tempo. O controlador de atmosfera

é acoplado ao porta amostra para permitir o controle do fluxo de gás durante o tratamento térmico. O gás é levado do controlador de atmosfera à célula de alumina por intermédio de um tubo de alumina (241).

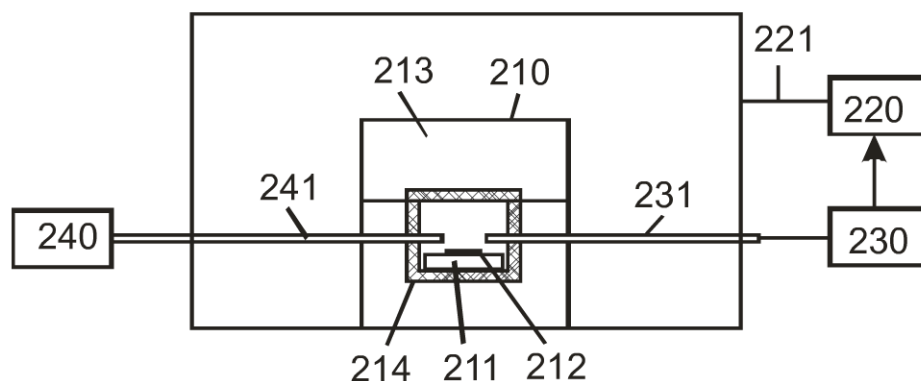


Figura 2. Aparato desenvolvido para obtenção de materiais cerâmicos, utilizando um forno microondas doméstico.

Dois métodos para tratamento térmico são basicamente usados para processamento de materiais com microondas: aquecimento direto, em que a energia de microondas é absorvida no volume da amostra, ocorrendo o aquecimento de dentro para fora da amostra e o aquecimento híbrido, em que um material de alta perda dielétrica (susceptor) é usado para absorver a energia eletromagnética para se auto-aquecer e transferir o calor para a amostra. Neste trabalho, foi utilizado o método híbrido de aquecimento em forno microondas (Figura 3), em que o susceptor (300) foi colocado por baixo do cadinho (310) com o material (320). Neste caso o calor foi transferido do susceptor para o cadinho e em seguida para o material. O susceptor, cadinho e material a ser calcinado foram colocados dentro de uma estrutura de alumina (330).

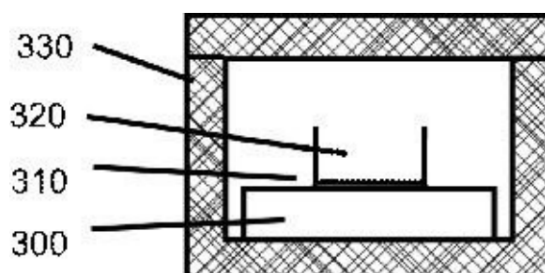


Figura 3. Aquecimento em forno microondas pelo método híbrido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência e desempenho do aparato e método desenvolvidos neste trabalho foram analisados por intermédio da obtenção de sistema cerâmico aplicado à ortodontia baseado em Zr_2O_3 dopado com Y_2O_3 . Em outro experimento foi obtido um pó nanométrico de alumina na cor preta, a qual pode ser aplicada a suportes catalíticos, transdutores, aquecedores com dimensões de filmes finos e no encapsulamento de circuitos integrados. Além disto, foram obtidos filmes finos de $SrBi_2Ta_2O_9$ utilizados como memória.

No processo de obtenção de cerâmicas de zircônia dopada com 3% mol de itria, o principal objetivo foi mostrar que o aparato desenvolvido possibilita a obtenção de cerâmicas aplicadas à ortodontia, com qualidade igual ou superior às obtidas pelo método convencional.

As amostras foram preparadas por prensagem uniaxial de 10 MPa e em seguida foi aplicada 200 MPa em prensa isostática a frio. As amostras foram processadas termicamente a 600 °C por 3h para retirada do material orgânico. Em seguida, as amostras foram sinterizadas no aparato desenvolvido nesta invenção, a 1200 °C por tempos de 10, 20, 40 e 80 min, com razão de aquecimento de 150 °C/min.

Na análise da densificação foi observado que as amostras obtidas com a utilização de energia de microondas, apresentaram uma melhor densificação em relação às amostras obtidas em forno convencional, Figura 4. Observou-se que as densidades das amostras aumentaram com o tempo de tratamento térmico, e que para tempo de tratamento de 10 min a densidade da amostra tratada em forno microondas foi significativamente maior que a obtida em forno convencional.

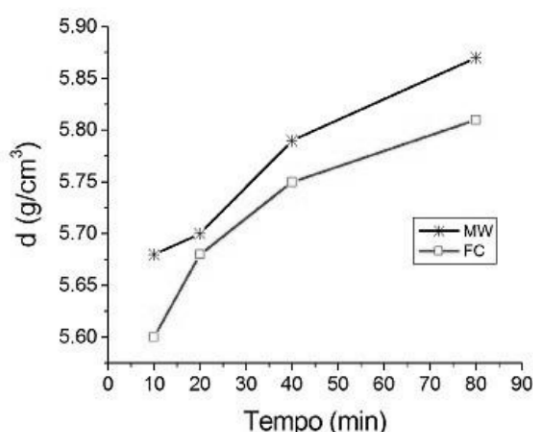


Figura 4. Densificação da zircônia dopada com 3% mol de itria em função do tempo de tratamento térmico em forno microondas.

O tratamento térmico para obtenção de materiais cerâmicos aplicados à ortodontia utilizando o método proposto neste trabalho é muito mais rápido (em torno de 10 a 80 min) do que quando se utiliza o forno elétrico convencional (em torno de 20h) uma vez que só é necessário um curto período de tempo. Além disso, é possível a redução da temperatura de tratamento térmico, como também é possível obter materiais cerâmicos orientados dependendo do posicionamento do suscepter em relação à amostra.

Em outro experimento, o método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini (Pechini, 1967), foi utilizado na síntese de alumina. A resina resultante foi pré-calcinada à temperatura de 350 °C durante 30 minutos sob atmosfera ambiente a fim de se eliminar parte do material orgânico. Finalmente, os pós foram calcinados entre 900 e 1100 °C por 10 minutos com razão de aquecimento de 250 °C min⁻¹ em forno microondas à atmosfera ambiente.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios X para as amostras após a calcinação por 10 minutos a temperaturas variando entre 900 e 1100 °C. A 1000 °C somente picos de difração referentes à fase γ -Al₂O₃ foram identificados, indicando que o tempo e a temperatura foram suficientes para alcançar a completa cristalização da fase γ -Al₂O₃. Este material apresentou cor preta. Picos largos e difusos podem ser observados nos difratogramas indicando a presença de pequenos grãos cristalinos.

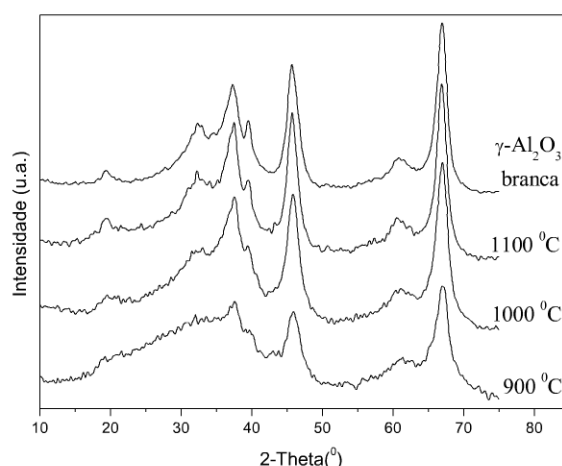


Figura 5. Difratogramas de raios X dos pós de alumina obtidos entre 900 e 1100 °C por 10 min em forno microondas e a 900 °C por 2,5 h em forno convencional.

A presença de carbono nas amostras calcinadas a diferentes temperaturas em forno microondas foi confirmada por análise elemental (Tabela 1). Após calcinação a 900 e 1000 °C por 10 min em forno microondas, os pós apresentaram cor preta, enquanto que a 1100 °C, a amostra que contém menor porcentagem de carbono, apresentou coloração cinza escuro.

A curta duração do tempo envolvido quando a energia das microondas é usada como fonte de energia para o aquecimento, tem feito deste processo muito atrativo para obtenção da γ -Al₂O₃ na cor preta. O tamanho nanométrico dos pós, confirmado por MET, após calcinação a alta temperatura (1100 °C) sugere o uso do material obtido como suporte catalítico, pigmento, transdutores, aquecedores com dimensões de filmes finos e encapsulamento de circuitos integrados.

Tabela 1. Teores de carbono (%) nas amostras depois de calcinadas a diferentes temperaturas por 10 minutos

Temperatura de calcinação (°C)	Teor de C (%)	Coordenadas Cromáticas		
		L	a*	b*
900	1,123	24,92	0,601	1,252
1000	0,416	26,78	0,704	1,326
1100	0,034	34,93	0,809	1,46

Em outro experimento foi realizado a obtenção de filmes finos policristalinos de SrBi₂Ta₂O₉ – SBT (Zaneti et al, 2004; Vasconcelos et al., 2003). A obtenção de filmes finos tem atraído muito interesse nos últimos anos devido a sua importância no desenvolvimento de dispositivos aplicados à microeletrônica e óptico-eletrônica.

O método dos precursores poliméricos foi utilizado para deposição dos filmes. Este método proporciona um alto controle estequiométrico, boa homogeneidade composicional, uso de solução aquosa, alta pureza, processamento a baixa temperatura e baixo custo.

Após a cristalização, os filmes foram caracterizados por difração de raios X, para verificar a evolução das fases e a análise da topografia da superfície e rugosidade foi realizada por microscopia de força atômica. As medidas elétricas foram realizadas utilizando-se um analisador de impedância e um medidor de ciclo de histerese.

Os filmes de SBT foram depositados em substrato Pt/Ti/SiO₂/Si por “spin coating”. Após cada deposição, os filmes foram pré-tratados a 400 °C por 2h, para eliminação de material orgânico. A espessura desejada para cada filme foi obtida por sucessivas deposições seguida de pré-tratamento. Dois experimentos foram realizados para a cristalização dos filmes de SBT tratados termicamente a 600 °C e 700 °C, respectivamente. No primeiro experimento, o susceptor foi colocado por baixo do substrato e no experimento seguinte o susceptor foi colocado por cima do filme. Para comparação, também foram obtidos filmes de SBT em forno convencional.

A Figura 6 ilustra os padrões de DRX para os filmes de SBT obtidos em forno convencional a 600 °C (Figura. 6A) e em em forno microondas a 600 °C utilizando o susceptor por baixo do substrato (Figura. 6B). O filme tratado em forno microondas apresenta fase do tipo perovisquita com picos finos e bem definidos. O padrão obtido, além de ser característico de boa cristalinidade apresenta-se melhor do que os relatados por Joshi et al. (1997) e Amanuma et al. (1995). Nenhum pico de intensidade significativa que corresponda a uma fase secundária foi observado.

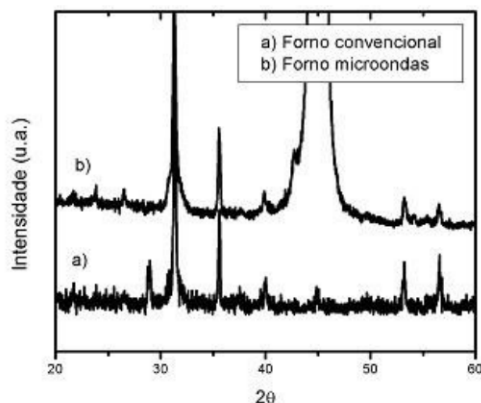


Figura 6. Difratomogramas de raios X para os filmes de SBT cristalizados a 600°C em: a) Forno convencional, b) Forno microondas com o susceptor colocado por baixo do substrato.

As micrografias de MFA de superfície dos filmes de SBT tratados em forno microondas é ilustrada na Figura 7. Os grãos apresentam-se esféricos e bem definidos com uma densa microestrutura, sem trincas e rugosidade de 4,7 nm.

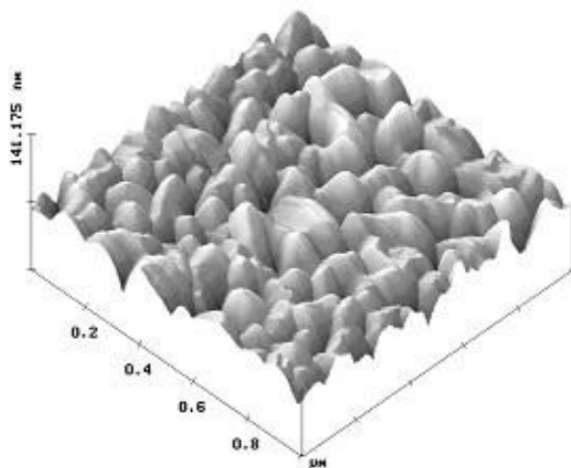


Figura 7. Micrografia de MFA para o filme de SBT tratado a 600 °C, em forno microondas com o susceptor colocado por baixo do substrato.

Das análises dos padrões de DRX e topografia de superfície por MFA, observa-se que 10 min de tratamento térmico em forno microondas é suficiente para alcançar a cristalização do filme.

O ciclo de histerese foi analisado, na frequência de 60Hz à temperatura ambiente para uma variação de tensão de -5V a 5V no filme de SBT tratado a 700 °C em forno microondas. O filme apresenta comportamento típico de material ferroelétrico. A polarização remanescente (2Pr) e o campo coercitivo (Ec) foi de 10,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ e 33 kV/cm, respectivamente. Este resultado é similar ao relatado na literatura (Joshi et al., 1997).

Observa-se que o tratamento térmico para obtenção de filmes finos utilizando forno microondas é muito mais rápido (em torno de 10 min.) do que quando se utiliza o forno elétrico convencional (em torno de 2h). Com a utilização do método proposto neste trabalho, é possível a redução da temperatura para o tratamento térmico dos filmes como também é possível obter filmes orientados dependendo do posicionamento do suscepter em relação à amostra.

Os filmes finos obtidos em forno microondas apresentam homogeneidade, forte aderência ao substrato e boas propriedades elétricas e ópticas, associadas às características morfológicas e estruturais observadas.

4. CONCLUSÕES

Um aparato e método para obtenção de materiais cerâmicos, utilizando forno microondas doméstico, foi desenvolvido neste trabalho. O aparato é composto de um porta amostra construído de alumina para colocação elementos absorvedores de microondas (susceptores), tubo de alumina para entrada de gás, termopar para coleta de temperatura e protetor térmico. O aparato pode ser utilizado dentro da cavidade de um forno microondas doméstico ou outra cavidade com frequência similar. Três experimentos foram realizados para verificar a eficiência do aparato e método desenvolvidos. Os resultados obtidos para preparação de materiais cerâmicos de Zr_2O_3 dopado com Y_2O_3 , alumina gama na cor preta e filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ demonstraram a versatilidade do aparato e método apresentados neste trabalho, uma vez que a estrutura e propriedades dos materiais podem ser moduladas de acordo com as condições do tratamento térmico em forno microondas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências Brasileiras FAPESP/CEPID, CNPq/PRONEX, CAPES e FAPEMA pelo suporte financeiro

6. REFERÊNCIAS

- Amanuma K., Hase T. and Miysaka Y., **Preparation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films.** Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 221.
- Baek, D., Hwang U. Y., Lee K. S., Shul Y. and Koo, K. K. **Formation of zeolite A film on metal substrates by microwave heating** Jour. Ind. and Eng. Chem. 7 (4) (2001) 241.
- Bernède J. C. and Assmann L. **Polycrystalline CuInSe_2 thin films synthesized by microwave irradiation** Vacuum 59 (2000) 885.
- Bondioli F, Ferrari AM, Braccini S, Leonelli C, Pellacani GC, Opalinska A, Chudoba T, Grzanka E, Palosz B, Lojkowski W. **Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline Pr-doped zirconia powders at pressures up to 8 MPa.** Solid State Phenomena 94 (2003) 193.
- Brewer M. A., Brown I. G., Dickinson M. R., Galvin J. E. MacGill R. A. and Salvadori M. C. **Simple, safe, and economical microwave plasma-assisted chemical vapor deposition facility** Rev. Sci. Inst. 63 (6) (1992) 3389.
- Brosnan K. H., Messing G. L., Agrawal D. K., J. **Microwave sintering of. Alumina at 2.45 GHz.** Am. Ceram. Soc. 86 (8): (2003) 1307.

Joshi P. C., Ryu S. O., Zhang X. and Desu S. B. **Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films prepared by a modified metalorganic solution deposition technique** Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1080.

Jung, S.; Shin, Dong-wook; Kim, Hyoun-soo. Apparatus for forming thin film using microwave and method therefore. **US Patent No. 6,384,390, 07 may 2002.**

Komarneni S., Komarneni J. S., Newalkar B. and Stout S. **Microwave-hydrothermal synthesis of Al-substituted tobermorite from zeolites** Mat. Res. Bull. 37 (2002) 1025.

Lee J., Kumagai N., Watanabe T. and Yoshimaru M. **Direct fabrication of oxide films by a microwave-hydrothermal method at low temperature.** Sol. Stat. Ion. 151 (2002) 41.

Metaxas A. C., Foundations of Electroheat: A unified approach, ed. John Wiley & Sons, 1995.

Mizuno M., Obata, S., Takayama S. Sadataka, I. Kato N. and Sato, M. **Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating.** J. Euro. Ceram. Soc. 24 (2004) 387.

Nightingale, S.A.; Wormer, H.K.; Dunne D. P. J. **Microstructural Development. during the Microwave Sintering of Yttria–Zirconia Ceramics.** Am. Ceram. Soc. 80 (2) (1997) 394.

Pechini, M. P. **Method of Preparing Lead and Alkaline - Earth Titanates and ... Using the Same For a Capacitor.** U.S. Patent No. 3.330 697, 11 July 1967.

Vasconcelos, J. S., Lima, R. C., Vasconcelos, N. S. L. S., Paskocimas, C. A., Leite, E. R., Varela, J. A. e Longo E. **Aparato e método para obtenção de alumina gama na cor preta usando forno microondas.** Pedido de patente submetido em 07/outubro/2004.

Vasconcelos J. S., Vasconcelos, N. S. L. S., Gomes, J. W., Zanetti, S. M., Leite, E. R., Varela, J. A. e Longo, E. **Aparato e método para cristalização de filmes finos de materiais óxidos usando forno microondas doméstico.** PI 0302339-7, 11 de julho de 2003.

Vasconcelos, J.S.; Vasconcelos, N.S.L.S.; Zanetti, S.M.; Gomes, J. W.; Leite, E.R.; Longo, E.; Varela, J.A. **Filmes finos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ processados em forno microondas.** Cerâmica, v. 49, n. 309, p. 61-65, 2003.

Xie, Z., Yang, J., Huang, X. and Huang, Y. **Microwave processing and properties of ceramics with different dielectric loss.** Jour. Euro. Ceram Soc. 19 (1999) 381.

Zanetti S. M.; **Vasconcelos, J. S;** Vasconcelos N. S. L. S.; Varela, J. A.; Leite E. R.; Longo E. **$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films crystallized using a low power microwave oven.** *Thin solid Films*, v. 466, n. 1-2, p. 62, 2004.

