

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS TIPO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ POR
RADIAÇÃO DE MICROONDAS**

Daniel Tonial Thomaz

Florianópolis
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS TIPO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ POR
RADIAÇÃO DE MICROONDAS**

Daniel Tonial Thomaz

Dissertação apresentada ao Programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Carlos Renato Rambo

Co-orientador: Marcela Guitoku

Florianópolis
2012

Catlogação na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

T465p Thomaz, Daniel Tonial
Processamento de cerâmicas tipo Al₂O₃-MgAl₂O₄ por radiação
de microondas [dissertação] / Daniel Tonial Thomaz ;
orientador, Carlos Renato Rambo. - Florianópolis, SC, 2012.
85 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Cerâmica (Tecnologia) -
Processamento. 3. Microondas. 4. Sinterização. I. Rambo,
Carlos Renato. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

CDU 620.1

**PROCESSAMENTO DE CERÂMICAS TIPO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ POR
RADIÇÃO DE MICROONDAS**

Daniel Tonial Thomaz

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
Orientador

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Curso

Banca Examinadora

Prof. Dr. Dachamir Hotza (Presidente)

Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha (Membro externo)

Prof. Dr. André Avelino Pasa (Membro)

Florianópolis
2012

Aos meu pais, Thomaz e Justina.
À minha tia, Ana Maria Tonial (in-memoriam).

Agradecimentos

Aos meus pais, Ilse Thomaz e Justina Inês Tonial Thomaz, por estarem comigo em todos os momentos da minha vida, mesmo que nos últimos anos distantes geograficamente, mas, sempre me apoiando, me ouvindo, me aconselhando, me ajudando, me educando, me conscientizando, me alegrando, me cuidando, enfim, por serem meus pais.

À minha irmã, Denise Tonial Thomaz, por sua inteligência, dedicação e paciência comigo.

Ao singular Francisco Donizete Boeing, amigo, que desde o tempo da graduação vem me orientando em todos os âmbitos da vida.

À incrível pessoa Washington Luiz Esteves Magalhães, pesquisador da Embrapa Florestas. Foi devido a você que fiz o mestrado.

À inspiradora Maria Izabel Radonski, pesquisadora da Embrapa Florestas e, amiga. Por me apoiar em muitos momentos e me aconselhar em diversas situações complicadas.

À contagiante Marcela Guiotoku, também pesquisadora da Embrapa Florestas. Por me instigar a buscar respostas para os casos mais difíceis. Por sua co-orientação, por sua ajuda, paciência e atenção. E também pela bolsa fornecida para a realização deste mestrado.

À Embrapa Florestas e todas as pessoas que lá me ajudaram. Dalva, Helton, Sidney, Edson, Daniela, Tiélidy, Jacir, Cristiano.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) e aos laboratórios LabMat, LabCet, LCME, LCM e LCI por consentir-me desenvolver o trabalho em suas instalações.

Ao meu excepcional orientador, Carlos Renato Rambo. Pessoa íntegra e intelectual. Obrigado por me “puxar a orelha” em vários momentos. Obrigado por ter me acompanhado até o fim.

Aos professores do programa, Celso Peres Fernandez, Antônio Pedro Novaes de Oliveira e Dachamir Hotza.

Ao estimado Rogério Antônio Campos, secretário do Programa de Pós-Graduação. Pessoa excepcional e muito atenciosa.

Aos amigos e colegas do programa, Anderson, Iara, Christopher, Mayka, Fernanda, Fabiano, Emerick, Damian, Fábio, Daniele, Keila, Luiz, Daliana, Janaína, Karina, Verônica, Priscila, Euclides, Gustavo e Lucas.

À Rafaela Rafognatto Andregueti. Por me dar um novo sentido à vida.

RESUMO

Nos dias atuais, onde a demanda por processos sintéticos, menos poluentes e mais eficientes, têm sido considerados muito relevantes devido a aspectos ambientais e econômicos, o uso de reatores a microondas tem se mostrado muito promissor. Dentre diversas aplicações, a radiação de microondas tem sido utilizada como uma nova rota de processamento de materiais cerâmicos. Neste trabalho, foi realizada a síntese e a sinterização de um material cerâmico compósito utilizando radiação de microondas. Alumina foi utilizada como a matriz cerâmica e concentrações de 25%, 50% e 75% de areia ferrosa com propriedades eletromagnéticas foram adicionadas a alumina. Corpos de prova deste material cerâmico foram sinterizados em 30, 60 e 90 minutos em microondas. Tratamento térmico em forno elétrico também foi realizado a fim de comparação com o método proposto neste trabalho. As principais técnicas de análise utilizadas neste trabalho foram: picnometria e método de Arquimedes (para determinação da densidade), retração volumétrica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X (com análise quantitativa de fases por Rietveld), perda dielétrica e permissividade dielétrica. Os resultados obtidos mostram que este material desenvolveu fases cristalinas de estruturas tipo espinélio, anortitas e fases oxidadas de alumínio e ferro, apresentando altos valores de constante dielétrica. O tratamento por radiação de microondas apresentou-se como uma opção alternativa aos tratamentos térmicos convencionais, utilizando tempos de síntese e sinterização reduzidos, além de atingir temperaturas muito elevadas. Os resultados mostraram que o material desenvolvido pode ser aplicado na indústria de microeletrônica.

ABSTRACT

Nowadays, where demand for synthetic processes, cleaner and more efficient, has been considered very important due to environmental and economic aspects, the use of microwave reactors have been very promising. Among many applications microwave radiation has been used as a route for processing ceramic materials. In this study, we performed the synthesis and sintering of a ceramic composite material using microwave radiation. Alumina was used as the ceramic matrix and concentrations of 25wt%, 50wt% and 75wt% of sand with ferrous electromagnetic properties were added to alumina. Specimens were microwave sintered during 30, 60 and 90 minutes. Heat treatment in an electric furnace was also performed for comparison with the method proposed in this work. The main analysis techniques used in this study were: He-pycnometry, scanning electron microscopy, X-ray diffraction (with quantitative phase analysis by Rietveld), dielectric loss and dielectric permittivity. The results revealed that the material developed crystalline phases of spinel-type structures, anorthite phases, aluminum and iron oxides, with high dielectric constant. The treatment by microwave radiation was presented as an alternative to conventional heat treatments, with reduced synthesis and sintering times at high processing temperatures. The results showed that the developed material can be useful for microelectronic applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da região das microondas no espectro eletromagnético [13].	3
Figura 2 – Ilustração das interações das microondas com diferentes materiais [16].	5
Figura 3 – Representação do alinhamento das moléculas de água devido a presença de um campo eletromagnético. Na molécula de água as esferas pretas representam o oxigênio e as esferas brancas o hidrogênio [20].	7
Figura 4 – Ilustração do processo de sinterização assistida por microondas [16].	11
Figura 5 – Diagrama de fases $MgO.Al_2O_3$ [41].	14
Figura 6 – Esquema do forno de microondas adaptado para este trabalho.	17
Figura 7 – Micrografias (MEV) mostrando a microestrutura do pó de alumina.	24
Figura 8 – Micrografia (MEV) mostrando a microestrutura da areia ferrosa.	25
Figura 9 – Espectro de DRX da areia ferrosa.	25
Figura 10 – Difratoograma de raios X da areia ferrosa.	26
Figura 11 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.	30
Figura 12 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.	31
Figura 13 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.	33
Figura 14 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.	34
Figura 15 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.	35
Figura 16 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.	36
Figura 17 – Densidade aparente em função do tipo de tratamento térmico realizado.	37

Figura 18 – Retração volumétrica em função do tipo de tratamento térmico realizado.	38
Figura 19 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.	40
Figura 20 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.	41
Figura 21 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de sinterização: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.	43
Figura 22 – Perfis de temperatura durante o processamento dos tratamentos de 25, 50 e 75% realizados em forno de microondas.	45
Figura 23 – Perfis de temperatura dos materiais sinterizados em forno de microondas.	46
Figura 24 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 30 minutos.	47
Figura 25 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 60 minutos.	48
Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 90 minutos.	48
Figura 27 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno elétrico.	49
Figura 28 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.	52
Figura 29 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.	53
Figura 30 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.	54
Figura 31 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.	55
Figura 32 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.	56
Figura 33 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química nominal do pó de alumina A1000SG.....	16
Tabela 2 – Densidade picnométrica do pó de alumina e da areia ferrosa....	19
Tabela 3 – Quantidade de cada material, em massa, para as misturas de 25, 50 e 75% de areia ferrosa adicionadas à alumina.....	19
Tabela 4 – Composição química (% em peso) da areia ferrosa.....	26
Tabela 5 – Determinação da potência do forno de microondas adaptado. ...	28
Tabela 6 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 25% de areia ferrosa.....	29
Tabela 7 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 50% de areia ferrosa.....	32
Tabela 8 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 75% de areia ferrosa.....	34
Tabela 9 – Valores (em %) obtidos a partir da análise de quantificação de fases por Rietveld.....	50
Tabela 10 – Resistividade (Ωcm) dos materiais.....	51
Tabela 11 – Resistividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente.....	51
Tabela 12 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.	53
Tabela 13 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.	55
Tabela 14 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Microondas	3
3.1.2 Introdução	3
3.1.3 Funcionamento do forno de microondas	4
3.1.4 A interação das microondas com os materiais	5
3.1.5 Características do aquecimento por microondas	6
3.1.6 Sinterização assistida por microondas	9
3.2 Materiais Cerâmicos Compósitos	11
3.2.1 Cerâmicas compósitas com espinélio.....	12
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	16
4.1 Matérias-primas	16
4.1.2 Alumina	16
4.1.3 Areia ferrosa	16
4.2 Equipamentos	17
4.2.1 Forno de microondas.....	17
4.2.2 Forno elétrico	18
4.3 Métodos	18
4.3.1 Processamento.....	18
4.3.1.1 Processamento das matérias-primas	18
4.3.1.2 Sinterização em forno de microondas.....	20
4.3.1.3 Sinterização em forno elétrico	20
4.3.2 Caracterizações	21

4.3.2.1 Densidade aparente e retração volumétrica	21
4.3.2.2 Microscopia óptica	21
4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	21
4.3.2.4 Difração de raios X.....	22
4.3.2.5 Quantificação por Rietveld.....	22
4.3.2.6 Permissividade dielétrica	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Caracterização das matérias-primas	24
5.1.2 Alumina	24
5.1.3 Areia Ferrosa	24
5.2 Determinação da potência do forno de microondas	27
5.3 Caracterização dos materiais sinterizados	28
5.4 Caracterização microestrutural dos materiais sinterizados	39
5.5 Perfis de temperatura do forno de microondas	44
5.6 Difração de raios X e quantificação por Rietveld.....	47
5.7 Caracterização elétrica	50
6. CONCLUSÕES	60
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Na indústria moderna, é cada vez maior o interesse por desenvolvimento de novos materiais compósitos, como por exemplo, materiais que apresentam uma alternativa para o desenvolvimento de peças multifuncionais.

Um dos fatos que tem motivado este interesse é o grande atrativo tecnológico impulsionado pela possibilidade de combinação de propriedades singulares de diferentes materiais em um novo material.

A alumina é um dos principais materiais utilizados para o desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados, devido às suas excepcionais características e versatilidade, tais como, resistência química, à abrasão e ao desgaste, bem como em altas temperaturas, e usos como material refratário, eletrônico, óptico e biomédico, dentre outros. A partir disto, torna-se muito interessante a junção de alumina com diferentes materiais, mais especificamente, no nosso caso, da adição de materiais que possibilitem uma melhora nas propriedades elétricas do compósito.

Ao longo das últimas décadas, estudos acerca de compósitos cerâmicos apresentaram um grande crescimento tecnológico no que se refere aos materiais e técnicas de processamento. Este fato vem promovendo o desenvolvimento de vários métodos de conformação e sinterização, dentre os quais, podemos destacar o desenvolvimento de compósitos para uso na indústria eletrônica e na engenharia aeronáutica [1].

Todavia, os altos custos oriundos das elevadas temperaturas, pressões e do tempo envolvidos no processo, tornam necessário o estudo de novas técnicas que permitam produzir materiais a temperaturas, pressões e tempos menores, bem como a obtenção de formas mais estáveis e variadas.

A partir da década de 1.960 estudos envolvendo radiação por microondas começaram a ser desenvolvidos para o tratamento térmico de materiais. Este método apresenta a grande vantagem de diminuir o tempo de processamento e com isto reduzir os custos envolvidos no processo.

A proposta deste trabalho é o desenvolvimento de uma cerâmica compósita de alumina (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$) sob radiação de microondas, partindo-se de matéria-prima de baixo valor agregado, que apresenta propriedades elétricas para aplicação em processamento em microondas e dispositivos eletrônicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver, processar e caracterizar uma matriz cerâmica compósita de alumina (Al_2O_3) e espinélio ($MgAl_2O_4$) sob radiação de microondas, partindo-se de matérias-primas de baixo valor agregado.

2.2 Objetivos Específicos

- Adaptar um forno de microondas doméstico para realizar sínteses e sinterizações de materiais;
- Analisar o efeito das microondas na sinterização de materiais;
- Avaliar o método de sinterização em forno de microondas comparando-o com o método convencional em forno elétrico;
- Caracterizar a matéria-prima de baixo custo utilizada (areia ferrosa) quanto à sua microestrutura e propriedades físico-químicas;
- Caracterizar os materiais obtidos em forno de microondas e em forno convencional elétrico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Microondas

3.1.2 Introdução

A utilização da energia de microondas para o aquecimento de materiais é um método alternativo e promissor em relação às técnicas convencionais de aquecimento, com uma história de aproximadamente 60 anos desde a invenção do forno de microondas [2].

As microondas são ondas eletromagnéticas e, como tal, são portadoras de energia [3], com frequência na faixa de 300 MHz a 300 GHz e comprimento de onda entre 1 m e 1 mm, respectivamente [3-10]. Analisando o espectro eletromagnético (Fig. 1), as microondas se encontram em uma região intermediária entre a região do infravermelho e as ondas de rádio [11,12].

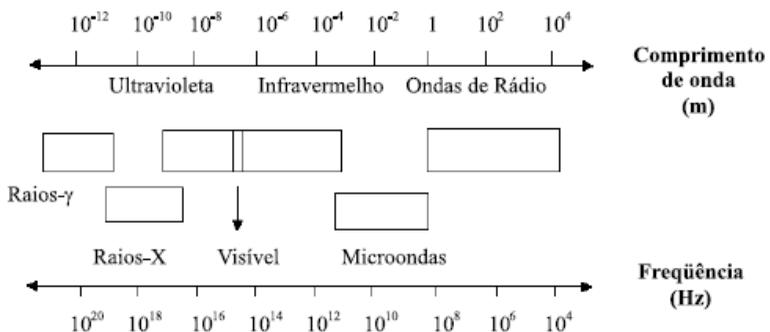


Figura 1 - Localização da região das microondas no espectro eletromagnético [13].

Tão larga faixa de espectro confere as microondas grande versatilidade de aplicação em função da frequência selecionada. Radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular e fornos de microondas domésticos, são exemplos de dispositivos que funcionam a base de microondas e que estão presentes no cotidiano de milhões de pessoas em todo o mundo [10].

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2.450 ± 13 , 5.800 ± 74 e 22.125 ± 125 , em MHz [3]

Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam frequências de 2.450 MHz. A potência que é gerada em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico cobre uma faixa de 700 a 900 W, mas alguns equipamentos modernos operam com uma potência de 1.100 W que significa um fornecimento de até 15.774 cal/min⁻¹ [3].

Dentre as muitas aplicações possíveis, a radiação de microondas tem sido amplamente utilizada como uma nova rota para alcançar processamentos superiores em materiais cerâmicos, poliméricos e, em menor escala, em materiais metálicos.

A adoção de microondas para o processamento de materiais oferece diversas vantagens sobre os métodos convencionais de aquecimento. Geralmente, o tratamento térmico por microondas resulta em menores custos energéticos e diminuição do tempo de processamento [1]. Ultimamente, no entanto, o interesse do uso de microondas tem decorrido da redução do número de etapas em muitas sínteses e melhorias de propriedades físicas em cerâmicas tecnológicas [4].

3.1.3 Funcionamento do forno de microondas

Em fornos de microondas, a fonte geradora é uma válvula denominada de magnetron. Esta válvula consiste de um dispositivo sob vácuo, que converte a tensão elétrica em radiação eletromagnética. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre um ânodo e um cátodo. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo, no entanto, a presença de um forte campo magnético gerado por um eletro-ímã, localizado entre os dois pólos, faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência [3-5,14].

A magnetron foi desenvolvida por Randall e Booth na Universidade de Birmingham, Inglaterra, durante a 2ª Guerra Mundial [5]. Este equipamento era o principal dispositivo dos aparelhos de RADAR (“Radio Detection and Ranging”). Poucos anos após o desenvolvimento deste equipamento, o engenheiro Percy L. Spencer descobriu, por acaso, que as microondas poderiam ser usadas para aquecimento. Spencer notou que uma barra de chocolate havia derretido em seu bolso ao permanecer em frente a uma válvula magnetron que estava ligada. Pouco tempo depois, a empresa Raytheon, onde Spencer desenvolvia os seus experimentos, solicitou a primeira patente para utilizar as microondas para o aquecimento de alimentos [5].

3.1.4 A interação das microondas com os materiais

As ondas de microondas, tal como a luz visível, tem comportamento bem descrito pela óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas, dependendo do material exposto [15]. A Fig. 2 ilustra as interações que podem ocorrer entre as microondas com os materiais.

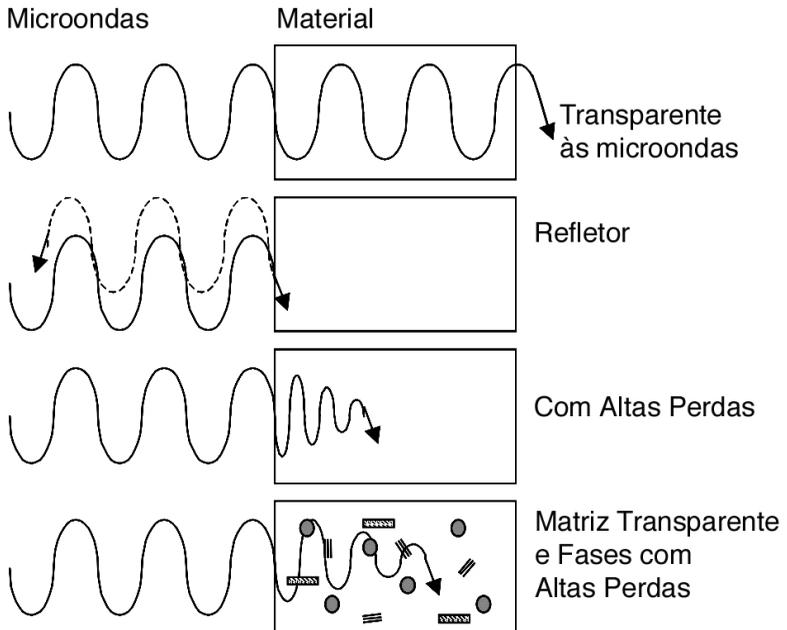


Figura 2 – Ilustração das interações das microondas com diferentes materiais [16].

As microondas apresentam algumas propriedades características de ondas curtas e outras de ondas longas. Desta forma, as microondas podem ser irradiadas, refletidas e também utilizadas para aquecimento. Este aquecimento ocorre devido à capacidade que certos materiais/substâncias possuem para transformar energia eletromagnética em energia térmica, sendo bem diferente dos processos de aquecimentos convencionais [17].

A interação das microondas com os materiais podem ser classificadas nas seguintes categorias [2,4,12]:

- a) Materiais transparentes – são materiais que permitem a passagem de microondas sem relevante dissipação de energia,

de baixa perda dielétrica, como os vidros e a grande maioria das cerâmicas;

- b) Materiais refletores ou opacos – são tipicamente materiais condutores com elétrons livres, como os metais, que refletem e não permitem que as ondas eletromagnéticas passem através da estrutura;
- c) Materiais de absorção – são geralmente referidos como “materiais de alta perda dielétrica”. Estes materiais absorvem a energia eletromagnética rapidamente, convertendo-a em calor. São materiais com elevada permissividade dielétrica, onde a dissipação é bastante favorecida, como por exemplo, NiO, CuO e SiC;
- d) Materiais compósitos – compreende os materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas e a fase dispersa é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas [16,18,19].

3.1.5 Características do aquecimento por microondas

Para entender simplificadaamente o aquecimento de uma substância no forno de microondas, pode-se fazer uma analogia ao que acontece quando moléculas são submetidas à ação de um campo elétrico. Quando um campo elétrico é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico permanente ou que podem ter momentos dipolares induzidos tendem a se alinhar com o campo aplicado. Quando o campo elétrico é removido, ocorrerá uma relaxação dielétrica, ou seja, as moléculas tenderão a retornar ao seu estado não alinhado, dissipando a energia absorvida na forma de calor [6]. A Fig. 3 apresenta uma ilustração deste fenômeno.

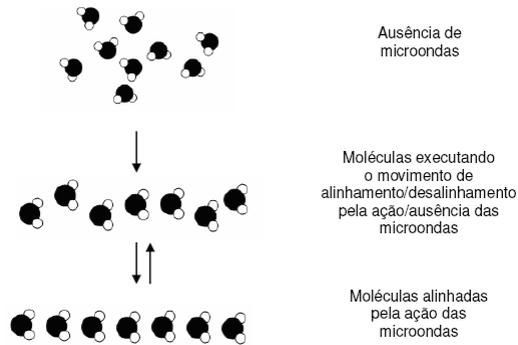


Figura 3 – Representação do alinhamento das moléculas de água devido a presença de um campo eletromagnético. Na molécula de água as esferas pretas representam o oxigênio e as esferas brancas o hidrogênio [20].

No processamento térmico convencional a energia é transferida para o material através de processos de condução, convecção e radiação para a superfície do material e em seguida, por meio de processos de condução e convecção o calor é transferido para o interior do material. No processamento com microondas a energia atua diretamente no interior do material através de processos de interação molecular e atômica com o campo eletromagnético. Essa diferença na forma de aquecimento propicia vantagens ao processamento de materiais usando microondas com relação às técnicas de aquecimento convencionais. Como o aquecimento se dá por interação com o campo eletromagnético, ocorre um aquecimento volumétrico do material, o que permite se trabalhar com altas taxas de aquecimento e reduzir os ciclos de processamento [12,17,21].

O grau de interação (absorção) das microondas com os materiais está relacionado com a permissividade complexa, representado por ϵ^* . A permissividade complexa é composta por uma parte real, ϵ' (constante dielétrica), e por uma parte imaginária, ϵ'' (fator de perdas dielétricas) e é dada por [24]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' = \epsilon_0 (\epsilon_1' - i \epsilon_1'') \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, $i^2 = (-1)$, ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($\epsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ_1' é a constante dielétrica relativa e, ϵ_1'' é o fator de perdas dielétricas relativo.

A constante dielétrica, ϵ' , é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico [25].

O fator de perdas dielétricas, ϵ'' , é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material, quanto menor for o seu valor, melhor será o isolamento deste material [34].

Microscopicamente, quando as microondas penetram e se propagam através de um material absorvedor de microondas, ou material dielétrico, os campos eletromagnéticos internos, gerados dentro do volume afetado, induzem movimentos translacionais de cargas livres ou ligadas, elétrons ou íons, respectivamente, e as rotações de cargas complexas, como os dipolos. Estes processos são denominados de condução e polarização, respectivamente [19,23].

A polarização envolve um deslocamento de curto alcance das cargas através da rotação e orientação dos dipolos eletromagnéticos, quando um campo elétrico é aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam ao estado desordenado, e a energia que foi absorvida para a orientação dos dipolos é dissipada na forma de calor [16,21].

A condução exige um transporte de longo alcance das cargas (comparado a polarização). O calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos, quando sob ação de um campo eletromagnético [16,21].

A princípio, quanto maior for o dipolo elétrico, mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Se um material possui um alto valor de constante dielétrica, teoricamente, maior será a quantidade de energia armazenada. Em um campo de fases alternadas, como é o caso de uma onda eletromagnética, a orientação molecular varia ciclicamente, sendo que para um forno de microondas com frequência de 2.450 MHz, que é a frequência adotada em fornos domésticos e laboratoriais, ocorrem $4,9 \times 10^9$ orientações/s [8,16].

As resistências aos movimentos induzidos, devido às forças de atrito, geram perdas e atenuam o campo eletromagnético. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material [21].

Convenientemente, as perdas de energia são representadas por um fator que relaciona ϵ' e ϵ'' , através da seguinte equação [24]:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (\text{Eq. 2})$$

onde $\tan \delta$ é denominada tangente de perdas e está relacionada às perdas de energia durante a polarização de um material dielétrico.

A maioria dos mecanismos de polarização é dependente da frequência e, por conseguinte, do tempo. Um material dielétrico real, quando comparado com um material dielétrico ideal, levará certo tempo para responder ao estímulo do campo eletromagnético. A tangente de perdas está relacionada com o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material. Este tempo provoca uma diferença de fase na corrente induzida no dielétrico, sendo essa diferença definida em termos do

ângulo δ . Assim, a tangente de perdas indica a capacidade do material em dissipar energia absorvida na forma de calor. Quanto maior for a capacidade de dissipação de um material, menor será a capacidade de penetração das microondas no mesmo [21,26]. A magnitude da razão ϵ'' / ϵ' fornece uma ideia da transformação da energia das microondas em calor em cada material [3].

Um dos mais interessantes aspectos relacionados com o forno de microondas é o aquecimento seletivo. Diferente do forno elétrico ou de combustão, onde todos os corpos que estão no interior do forno sofrem aquecimento, no forno de microondas o aquecimento dependerá do material presente no seu interior [8,11,14].

As principais vantagens do aquecimento por microondas sobre o aquecimento convencional são: i) maiores taxas de aquecimento; ii) presença/ausência instantânea do campo eletromagnético, tornando possível perfis de aquecimento controlado; iii) melhora a difusão térmica; iv) limita o crescimento de grânulos; v) alta eficiência na transferência de energia e vi) melhores propriedades físicas e químicas do produto final [16,22].

Estas características singulares proporcionam uma forte motivação para aumentar os esforços de investigação e para o desenvolvimento de novas aplicações para o processamento com energia de microondas, a fim de utilizar os muitos benefícios e potencialidades que não são possíveis com as técnicas convencionais de processamento.

3.1.6 Sinterização assistida por microondas

Enquanto a maioria das aplicações da energia de microondas está voltada para processos que utilizam temperaturas relativamente baixas, como nas áreas de alimentos, madeiras, borrachas, polímeros e secagem de cerâmicas, há um crescente interesse no processamento de materiais por microondas em altas temperaturas [16].

A utilização de microondas como um método de processamento em elevadas temperaturas possui muitos benefícios, no entanto, dificuldades podem surgir caso o material a ser processado não absorva adequadamente microondas em baixas temperaturas, como é o caso da maioria das cerâmicas [17].

As cerâmicas são, na sua maioria, transparentes às microondas, porém, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de microondas [16]. Esta característica está relacionada com a tangente de perdas dos materiais ($\tan \delta$).

No entanto, se não houver controle da temperatura, um fenômeno denominado de *thermal runaway* poderá ocorrer. Este fenômeno consiste no

aumento exponencial da temperatura do material, que poderá causar heterogeneidades térmicas com a formação de pontos de superaquecimento e até mesmo fusões, gerando tensões estruturais no material [21].

Para transpor essa dificuldade, dois caminhos podem ser adotados: pode-se alterar a frequência da radiação de microondas incidente para uma frequência na qual o material absorva a radiação mais eficientemente, ou pode-se utilizar uma forma de aquecimento indireto até determinada temperatura, a partir da qual, o material interagindo eficientemente com as microondas aquecerá, já que, em elevadas temperaturas, a absorção de microondas na maioria dos materiais aumenta intensamente [17,21].

A segunda opção abrange duas possibilidades: o uso de um sistema externo de aquecimento convencional ou o uso de um material adicional na câmara do forno, que absorva eficientemente a energia eletromagnética e aqueça a amostra. Esse material adicional é chamado de susceptor. Essa segunda opção recebe o nome de síntese/sinterização assistida por microondas [17,22].

A sinterização assistida por microondas modifica a distribuição do campo eletromagnético e sua intensidade, além de introduzir uma fonte de aquecimento “externa” para as amostras [27,29].

Quando se utiliza um material susceptor, esse irá aquecer a amostra em baixas temperaturas e na frequência em que o equipamento é comercialmente disponível. Após atingir uma determinada temperatura (que varia para cada material), a amostra passa a absorver a energia de microondas mais eficientemente e o processo de aquecimento se torna independente [21,28].

O carbeto de silício, por possuir elevada resistência química ao ataque de uma grande quantidade de gases e fluidos, possuir elevadas perdas dielétricas e elevada estabilidade estrutural em altas temperaturas é o material mais utilizado como susceptor de microondas. Este susceptor absorve a radiação de microondas em baixas temperaturas e a dissipa em forma de calor, aquecendo o material a ser processado até que atinja sua temperatura crítica. Em altas temperaturas passam a existir duas fontes de aquecimento para a amostra: o aquecimento volumétrico por meio das microondas e o calor fornecido (radiação de infravermelho e correntes de convecção, ou condução) pelo susceptor, obtendo-se uma distribuição mais uniforme de temperatura. A qual reduz as tensões térmicas do processo de sinterização, bem como produz uma microestrutura mais uniforme. A Fig. 4 ilustra o processo de sinterização assistida por microondas.

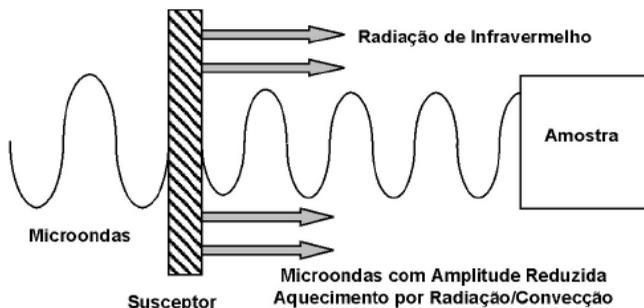


Figura 4 – Ilustração do processo de sinterização assistida por microondas [16].

A síntese e/ou sinterização assistida por microondas geralmente é muito mais rápida, limpa e econômica se comparada aos métodos convencionais. Vantagens como o rápido aquecimento e o aumento das cinéticas das reações tornam o processo de microondas um método muito atrativo para síntese e/ou sinterização de materiais. Nos materiais susceptores de microondas, as fases condutoras ou magnéticas irão absorver a energia de microondas muito rapidamente devido às perdas dielétricas [30].

3.2 Materiais Cerâmicos Compósitos

A palavra cerâmica é originária do grego “*keramos*”, que era o nome do barro utilizado para fazer jarros. Atualmente ela é usada para designar uma variedade de compostos inorgânicos não metálicos, geralmente duros, quebradiços e com elevado ponto de fusão. Eles podem ser sólidos, amorfos ou policristalinos [33].

Os materiais cerâmicos são basicamente compostos químicos, classificados como óxidos, silicatos, sulfetos, boretos e carbonetos, podendo conter elementos metálicos ou não-metálicos, e que são constituídos por aglomerações de grânulos sinterizados à custa de uma fase vítrea ou metálica preenchendo os interstícios dos grânulos [34]

A temperatura ambiente, os materiais cerâmicos são duros e frágeis e, contrariamente aos metais, a sua fragilidade não pode ser diminuída por tratamentos térmicos; apresentam elevada resistência à corrosão, à erosão e à abrasão, sendo, entretanto, frágeis nos aspectos de tração e compressão; possuem alta resistividade e em geral são ótimos dielétricos [34].

Os materiais cerâmicos compósitos são constituídos por uma mistura de fases macrocomponentes compostas de materiais que estão num estado dividido e que, geralmente, são diferentes sob pontos de vista de composição química e forma. Os principais macrocomponentes são fibras, partículas, lâminas, escamas e elementos de enchimento [35]. As propriedades dos compósitos são dependentes da natureza e das propriedades dos componentes. Estes atuam geralmente como substâncias de reforço ou enchimento da matriz, proporcionando propriedades como alta resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade.

Estes materiais são formados pela combinação de dois ou mais materiais distintos unidos por uma interface, com o intuito de adquirir propriedades específicas [36]. Atualmente na indústria mundial, em virtude das características mistas que unem propriedades de metais, cerâmicas e polímeros tem-se uma variedade de elementos produzidos com materiais compósitos [35]. Dentre inúmeras características dos materiais compósitos, a possibilidade de obtenção de propriedades específicas como resistência, alta rigidez, expansão térmica e eletromagnetismo são consideradas importantes, tendo em vista que seria praticamente impossível se obter tais propriedades fazendo-se uso de um dos componentes individualmente [36].

Os materiais compósitos podem ser classificados em função do material empregado na matriz. Esta por sua vez atua como uma base que confere ductilidade e mantém a estrutura coesa. São classificados em compósitos de matriz polimérica, compósitos de matriz metálica e compósitos de matriz cerâmica.

O material de reforço pode ser encontrado na forma de fibras, *whiskers*, partículas e plaquetas sendo geralmente constituído de um polímero, metal ou cerâmica [37].

3.2.1 Cerâmicas compósitas com espinélio

Os óxidos provenientes dos metais de transição têm sido considerados materiais versáteis muito utilizados em várias aplicações técnicas como sensores químicos, condutores iônicos ou catalisadores heterogêneos e outros. Grande parte das pesquisas é voltada para os catalisadores formados por estes matérias devido as suas intensas atividades catalíticas e o baixo custo. Entre esses materiais, os óxidos metálicos que têm a estrutura do tipo espinélio são, normalmente, usados como sistemas modelos devido as característica estruturais correspondentes a um sistema cúbico pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de fórmula estrutural AB_2O_4 do tipo espinélio, que facilitam o entendimento de várias propriedades relevantes como: a organização dos cátions nos sítios tetraedrais e octaedrais; e transições eletrônicas dos íons, que mudam suas posições entre

os sítios gerando modificações consideráveis nos estudos das propriedades elétricas destes materiais. Estudos registrados na literatura mostram que, para algumas aplicações catalíticas e nos tratamentos térmicos, os espinélios são sempre superiores aos óxidos binários. As propriedades eletrônicas destes sólidos são muito utilizadas na indústria de dispositivos eletrônicos. Portanto, estudar estes materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de novas tecnologias. [38,42].

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica [39].

O termo espinélio é usado para designar uma série de minerais de estrutura cúbica encontrado na natureza principalmente com calcáreo e dolomita, e algumas vezes com o granito ou como sedimentos na areia. Os cristais de espinélio são incolores ou coloridos, cristalinos, transparentes ou até mesmo opacos, tendo geometria cúbica com a tendência de formação conjunta e, dependendo dos íons metálicos adicionados, o espinélio pode ter diferentes colorações [40]. Como exemplos podem ser citados a cromita ($FeO.Cr_2O_3$), picrocromita ($MgO.Cr_2O_3$), espinélio ($MgO.Al_2O_3$), magnésioferrita ($MgO.Fe_2O_3$), magnetita ($FeO.Fe_2O_3$) [41].

O espinélio aluminato de magnésio, $MgAl_2O_4$, é um material que apresenta uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, tais como, alto ponto de fusão (2.135 °C), alta resistência ao ataque químico e ao choque térmico, baixa constante dielétrica, boas propriedades ópticas e catalíticas [39].

Pelo diagrama de fases do sistema $MgO-Al_2O_3$, Fig. 5, o espinélio estequiométrico é encontrado na composição igual a 71,8% (em peso) de Al_2O_3 e 28,2% (em peso) de MgO . Embora o espinélio estequiométrico seja a fase estável em temperaturas inferiores a 1.000 °C, existe o espinélio solução sólida, em altas temperaturas (sobretudo acima de 1.400 °C, onde é possível um grande enriquecimento da espécie tanto em alumina quanto em magnésia, havendo uma área de predominância da solução sólida espinélica abrangendo desde 45% mol de alumina até 80% mol de alumina a 1.850 °C). Assim, uma mistura de alumina (ou magnésia) a um espinélio estequiométrico é dotada de uma força motriz de sinterização adicional em relação àquela referente à energia livre superficial associada à sinterização do espinélio estequiométrico (trata-se de sinterização com reação química). O espinélio estequiométrico funde-se a 2.135 °C, de modo que (pela regra empírica de sinterização) a temperatura mínima de sinterização é de 1.275 °C (correspondente a 60% da temperatura de fusão do espinélio estequiométrico) e a temperatura máxima de sinterização é de 1.922 °C

(90% da temperatura de fusão do espinélio estequiométrico). Em toda essa faixa de temperatura de sinterização há solução sólida mais rica em Al_2O_3 do que o espinélio estequiométrico. Acima de $1.500\text{ }^\circ\text{C}$ existe também solução sólida mais rica em MgO do que espinélio estequiométrico.

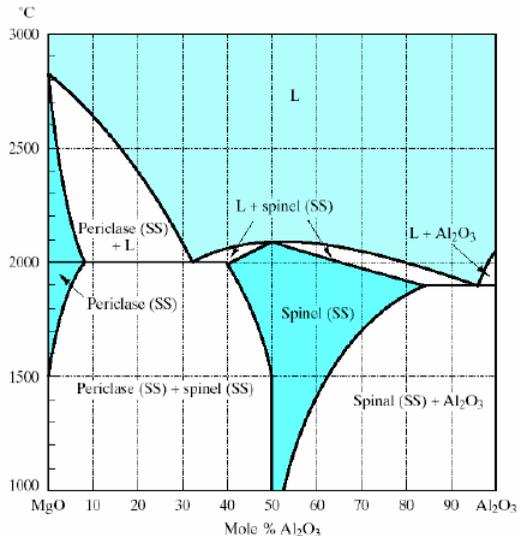


Figura 5 – Diagrama de fases $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ [41].

A alumina apresenta excelentes propriedades dielétricas. Este material normalmente possui baixas perdas dielétricas, em razão disto, não é fácil aquecê-lo por microondas, especialmente em baixas temperaturas. Conforme as perdas dielétricas da alumina aumentam com o aumento da temperatura, o aquecimento de alumina por microondas torna-se muito mais eficiente em temperaturas elevadas [43,44].

No entanto, existem meios para aumentar a interação das microondas com os materiais transparentes, como é o caso da alumina, em baixas temperaturas. Uma opção é a adição de um material qualquer que apresente um adequado valor de perda dielétrica em baixas temperaturas sob radiação de microondas. Tais materiais possuem a capacidade de interagir com as microondas em temperatura ambiente, dissipando calor rapidamente.

Normalmente, os materiais ferrosos apresentam um alto valor de perdas dielétricas quando submetidos à ação de um campo eletromagnético. Seus deslocamentos iônicos ocorrem principalmente pela componente magnética da onda eletromagnética. Como é o caso da magnetita (Fe_3O_4). A magnetita, ou ferrita, constituem uma classe muito importante de materiais magnéticos, por conterem íons magnéticos arranjados, que podem gerar

magnetização espontânea, enquanto mantêm boas propriedades dielétricas [45].

A adição de magnetita na alumina confere a este material transparente às microondas, a capacidade de se aquecer mais rapidamente em baixas temperaturas, a partir do processo de difusão térmica. Este processo conduzirá o aumento de temperatura na alumina até o ponto onde a interação com as microondas seja auto-suficiente.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho de pesquisa fez-se uso das seguintes estruturas: Laboratório de Materiais – LabMat, Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM e Laboratório de Combustão e Motores Térmicos – LabCet, os três pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica – EMC. Laboratório de Circuitos Integrados – LCI, do Departamento de Engenharia Elétrica – EEL e, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME. Todos os laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

4.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram alumina e areia ferrosa.

4.1.2 Alumina

O pó de alumina utilizado neste trabalho como matéria-prima é um produto comercial (# A1000SG, Alcoa S.A.). Este material apresenta uma distribuição de tamanho de partícula, onde 90%, possuem tamanhos menores que 3 μm . A densidade deste material é de 3,18 g/cm^3 . A composição química apresentada pelo fabricante da Alumina A1000SG pode ser vista na Tabela 1

Tabela 1 – Composição química nominal do pó de alumina A1000SG.

Pó de alumina	Composição química (% em massa)							
	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	B_2O_3	Outros
A1000SG	99,8	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01

Fonte: Especificações técnicas do produto Alumina A1000SG

4.1.3 Areia ferrosa

Esta matéria-prima, também denominada por areia mineral, areia magnética ou areia preta, pode ser encontrada em diversos lugares, principalmente na Califórnia (Estados Unidos), na costa oeste da Nova Zelândia e em Cuba. A areia ferrosa utilizada neste trabalho foi obtida em uma praia de Cuba, situada na província de Holguín, Moa, com coordenadas aproximadas: 20°43'13.00"N; 75°13'55.00"O, cedida pela Universidad de La Habana, através do projeto de cooperação internacional CAPES-MES/Cuba (processo n° 039/08). A quantidade cedida foi de 1.000 g. Para a

coleta do material *in situ*, foi utilizada a técnica de coleta de solo com distribuição aleatória. A areia ferrosa, rica em magnetita, foi adicionada à alumina por dois principais motivos:

- Como material susceptor à temperatura ambiente;
- Como precursor da fase espinélio.

4.2 Equipamentos

4.2.1 Forno de microondas

O aparelho de microondas utilizado neste trabalho é um forno de microondas doméstico, da marca Brastemp®, 220 V, modelo BMS27ABBNA, com gerador de microondas na faixa de 2,45 GHz de frequência e 900 W de potência.

Para execução dos experimentos de sinterização sob irradiação de microondas foi necessário a realização de algumas adaptações neste aparelho. Tais adaptações consistiram nos seguintes passos: i) remoção do prato de vidro e do suporte do prato de vidro presente na cavidade interna do forno, assim também como do motor que controla o movimento de rotação deste sistema, ii) abertura de um orifício de 20 mm de diâmetro na parte inferior do forno – exatamente no local onde se encontrava o motor rotacional – para a passagem de um termopar, iii) revestimento das paredes internas do forno de microondas com manta cerâmica e, iv) adição do sistema de sinterização composto por material susceptor de microondas no interior da cavidade do forno. Este sistema é demonstrado na Figura 6.

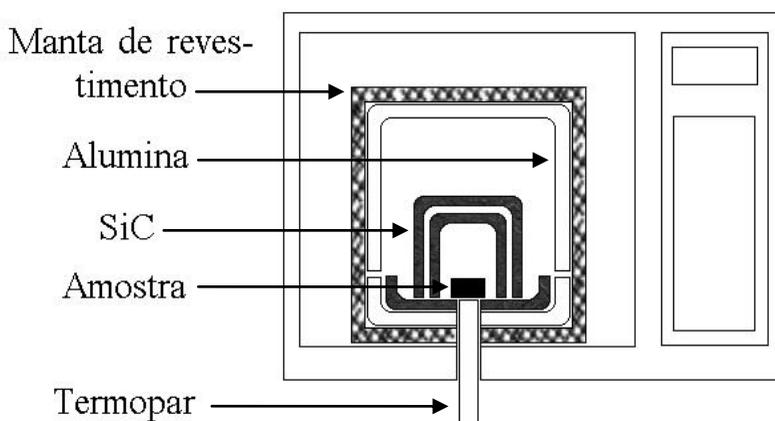


Figura 6 – Esquema do forno de microondas adaptado para este trabalho.

O sistema de sinterização consiste de: i) uma base de alumina com um orifício central de 20 mm, ii) uma base de SiC com um orifício central de 20 mm, iii) um tubo de alumina adaptado para acoplamento com a base de alumina, iv) dois cadinhos de SiC sobrepostos para acoplamento com a base de SiC e, v) termopar.

A partir do orifício de 20 mm inseriu-se um termopar convencional tipo “S” com duplo revestimento de bainha cerâmica para proteção contra as microondas. Este termopar foi ligado a um indicador/controlador digital de temperatura para termopar tipo “S” (modelo FAY 500M) para realizar a leitura da temperatura.

As amostras foram posicionadas ao entorno do orifício de 20 mm, permanecendo muito próximas ao termopar.

Os termopares tipo “S” são compostos por platina (90%) e ródio (10%). Tanto o termopar tipo “S” quanto o indicador/controlador de temperatura suportam temperatura máxima de 1.600 °C.

4.2.2 Forno elétrico

O forno elétrico utilizado neste trabalho, a fim de comparação com o método de sinterização por microondas, é um forno da marca Micropyretics Heaters International Inc., com temperatura máxima de trabalho de 1.760 °C.

4.3 Métodos

4.3.1 Processamento

4.3.1.1 Processamento das matérias-primas

A areia ferrosa passou por processo de moagem de alta energia em moinho Atritor (Netzch) com volume de jarro de 500 ml, por um tempo de 12 horas. Utilizou-se 100 g deste material para moagem, juntamente com 250 ml de água deionizada. Após o período de moagem foi necessário separar a areia ferrosa do meio líquido. Transferiu-se estes materiais do jarro de moagem para um béquero 500 ml, este foi acondicionado em estufa à temperatura de 70 °C ± 05 °C para evaporação da água. Cerca de 120 minutos após o acondicionamento deste béquero na estufa, utilizou-se uma pipeta acoplada com uma pêra para sucção da água sobrenadante. Após a secagem deste material, utilizou-se um macerador para descompactar e homogeneizar os grânulos da areia ferrosa.

Após o processo de moagem da areia ferrosa, esta foi caracterizada quanto a sua densidade. Também se caracterizou a densidade do pó de

alumina. O método utilizado foi o de picnometria ao hélio, em aparelho multipicnômetro (QUANTACHROME, MVP 4DC, EUA), para determinação da densidade real destes materiais. A Tabela 2 apresenta os valores de densidade:

Tabela 2 – Densidade picnométrica do pó de alumina e da areia ferrosa.

Matéria-prima	Densidade real ρ_r
Alumina	3,18 g/cm ³
Areia ferrosa	2,95 g/cm ³

Com os resultados da densidade real do pó de alumina e da areia ferrosa, realizou-se cálculos para determinar a quantidade de cada material para uma mistura de 5 ml de volume. A Tabela 3 apresenta as quantidades, em massa, utilizada para as misturas contendo 25%, 50% e 75% de areia ferrosa adicionadas à alumina.

Tabela 3 – Quantidade de cada material, em massa, para as misturas de 25, 50 e 75% de areia ferrosa adicionadas à alumina.

75% Alumina / 25% Areia ferrosa para 5 ml		
Material	Cálculo	Resultado (g)
Alumina	$3,18 = m/3,75$	11,925
Areia ferrosa	$2,95 = m/1,25$	3,6875
50% Alumina / 50% Areia ferrosa para 5 ml		
Material	Cálculo	Resultado (g)
Alumina	$3,18 = m/2,5$	7,95
Areia ferrosa	$2,95 = m/2,5$	7,375
25% Alumina / 75% Areia ferrosa para 5 ml		
Material	Cálculo	Resultado (g)
Alumina	$3,18 = m/1,25$	3,975
Areia ferrosa	$2,95 = m/3,75$	11,0625

Para realização da mistura destes materiais, utilizou-se um béquer de 200 ml onde foi depositada a alumina e a areia ferrosa de acordo com os pesos para cada composição. Acrescentou-se 150 ml de água deionizada e um ímã em forma de bastão. Um agitador magnético (Biomixer, modelo 78 HW-1) foi utilizado para efetuar a mistura dos materiais.

Após o tempo de três horas o béquer contendo a mistura foi acondicionado em estufa à temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evaporação da

água. Cerca de 120 minutos após o acondicionamento deste béquer na estufa, utilizou-se uma pipeta acoplada com uma pêra para sucção da água sobrenadante. Após a secagem deste material, utilizou-se um macerador para descompactar e homogeneizar os grânulos da areia ferrosa.

Em seguida, este material macerado foi usado para fabricação de corpos de provas. Utilizou-se uma prensa hidráulica manual (Danly, PH11) adaptada com célula de carga (MK, CT-40T/MMK-1030) para prensagem do material, utilizando uma matriz metálica com diâmetro de 9,7 mm e pressão de compactação de 200 MPa. Para cada corpo de prova utilizou-se, aproximadamente, 0,5 g. Foram produzidos seis corpos de prova para cada composição.

4.3.1.2 Sinterização em forno de microondas

Três amostras de cada composição de 25, 50 e 75% do material prensado foram sinterizadas em forno de microondas adaptado.

Os tempos utilizados para as sinterizações foram de 30, 60 e 90 minutos. Todos os tratamentos foram realizados em potência máxima do forno de microondas (100%). Após a etapa de aquecimento, mantiveram-se os materiais dentro do forno de microondas, com a porta fechada, por 90 minutos para que ocorresse o resfriamento do sistema suscepter de microondas e das amostras.

O sistema de material suscepter de microondas foi envolto por manta térmica para que a temperatura se concentrasse apenas no sistema, não sendo irradiada para as paredes do forno de microondas.

4.3.1.3 Sinterização em forno elétrico

Três amostras de cada composição de 25, 50 e 75% do material prensado foram sinterizadas em forno elétrico, a fim de se comparar com os materiais sinterizados em forno de microondas.

O aquecimento foi programado para uma velocidade de 10 °C/min até a temperatura de 1.600 °C. Manteve-se um patamar de 90 minutos sob a temperatura de 1.600 °C. Após a finalização do ciclo de sinterização, mantiveram-se os materiais dentro do forno elétrico, com a porta fechada, por 90 minutos para que ocorresse o resfriamento do forno e das amostras.

4.3.2 Caracterizações

4.3.2.1 Densidade aparente e retração volumétrica

Foi realizada a determinação da densidade aparente e a retração volumétrica dos materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico.

Para determinação da densidade aparente (ρ_{ap}) fez-se uso do princípio de Arquimedes, realizado em uma balança de precisão Mettler Toledo (modelo XS205), em meio líquido composto de água deionizada, através da seguinte equação:

$$\rho_{ap} = m_1/m_2 - m_3 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: m_1 é a massa seca, em gramas, do material sinterizado; m_2 é a massa úmida, em gramas, do material sinterizado, ou seja, a massa do material sinterizado com os poros preenchidos pelo líquido de imersão depois de feito vácuo por 60 minutos em água deionizada e, m_3 é a massa, em gramas, do material sinterizado úmido, medida quando imerso em água deionizada.

Para determinação da retração volumétrica (RV) dos materiais sinterizados utilizou-se a seguinte equação:

$$RV = (V_f/V_i) \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde: V_f é o volume final do material sinterizado e V_i é o volume inicial do material sinterizado. Para esta equação utilizou-se dois fatores de correção: i) subtraiu-se 100 do resultado da Eq. 06 e, ii) multiplicou-se por -1 o resultado final.

4.3.2.2 Microscopia óptica

A morfologia dos materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico foi avaliada através de microscopia óptica.

Para esta análise utilizou-se equipamento da marca Leica (modelo DM4000M), analisando a seção transversal polida das amostras.

4.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das matérias-primas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura.

Também se avaliou a microestrutura e a morfologia dos materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico.

Para esta análise utilizou-se equipamento da marca Jeol (JSM-6390LV) analisando a seção transversal polida das amostras.

4.3.2.4 Difração de raios X

Para investigar as fases presentes na areia ferrosa e as fases cristalinas presentes nas amostras dos materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico, utilizou-se a análise por difratometria de raios X. Esta análise foi realizada em difratômetro Philips X'pert com radiação CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), gerada em 40 kV e 30 mA ($2\theta = 0^\circ$ a 120° com passo de $2^\circ/\text{min}$). A matéria-prima areia ferrosa foi analisada em forma de pó. Para os materiais sinterizados, a análise foi realizada na seção transversal polida de cada amostra. A identificação dos picos foi realizada com o programa X'Pert HighScore Plus. Para identificação das fases cristalinas formadas foi utilizado o banco de dados ICSD.

4.3.2.5 Quantificação por Rietveld

Sabendo-se que a intensidade relativa de diferentes conjuntos de picos que representam as fases minerais relaciona-se à proporção das mesmas numa amostra, foram desenvolvidos diferentes métodos quantitativos de fases através da difração de raios X, tais como o método de adição, o método do padrão interno, curvas de calibração e método de Rietveld [46].

A quase totalidade destes métodos utiliza comparações com amostras de referência de proporções conhecidas das fases, que devem ser preparadas caso a caso. Adicionalmente, outros fatores como orientação preferencial, microabsorção e granulação da amostra propiciam substanciais dificuldades para se obter resultados quantitativos dentro de intervalos de precisão e exatidão aceitáveis, fazendo com que as técnicas de análises quantitativas por difração de raios X sejam utilizadas em casos específicos [47].

Mais recentemente, com o desenvolvimento da tecnologia computacional, foi desenvolvida uma metodologia que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas, possibilitando a quantificação de fases por difração de raios X a partir do método de Rietveld [48]. Esta metodologia permite que os vários interferentes no padrão difratométrico sejam considerados, compensado, corrigidos ou minimizados [49].

O método desenvolvido por Hugo Rietveld, aplicado à difração de raios X, tem por base a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental através do método de mínimos quadrados e permite a obtenção de resultados quantitativos das fases [49].

Os refinamentos pelo método de Rietveld foram executados no *software* X'Pert HighScore Plus, Panalytical. Todos os arquivos de

informações cristalográficas usadas no refinamento são do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

4.3.2.6 Permissividade dielétrica

Os materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico foram caracterizados de acordo com suas propriedades dielétricas em função da frequência. Amostras cilíndricas dos mesmos com dimensões variando entre 8,0 – 9,0 mm de diâmetro e 1,5 – 1,8 mm de espessura foram recobertas por uma fina camada de ouro (70 nm) sobre as duas superfícies para servir como eletrodo e estabelecer o contato elétrico com os fios acoplados às mesmas para medição. A metalização foi feita em pulverizador de alto vácuo (10^{-2} mbar), (Leika, EM SCD500, Alemanha).

Os fios conectados às amostras foram ligados a uma ponte RLC (HP, 4284A) onde foi medida capacitância (C_p) e resistência (R_p) do material em paralelo, bem como tangente de perda dielétrica ($\tan\delta$), em diferentes frequências, variando de 1 KHz até 1MHz e amplitude de 1V. Com base nesses valores medidos e nas dimensões da amostra, foi possível calcular valores de constante dielétrica relativa, ϵ_i' (Equação 07) e de resistividade, ρ (Equação 08) em função da frequência:

$$C_p = (\epsilon_0 \epsilon_i' A)/d \quad (\text{Eq. 5})$$

e,

$$\rho = (R_p A)/d \quad (\text{Eq. 6})$$

onde ϵ_i' é a constante dielétrica relativa do material, ϵ_0 é a constante dielétrica do ar ($8,86 \times 10^{-12}$ F/m), A é área recoberta com Au, ou seja, a mesma da superfície da amostra (πr^2) e d é a espessura da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das matérias-primas

5.1.2 Alumina

A Fig. 7 apresenta imagens de micrografia obtidas por MEV da alumina A1000SG utilizada neste trabalho.

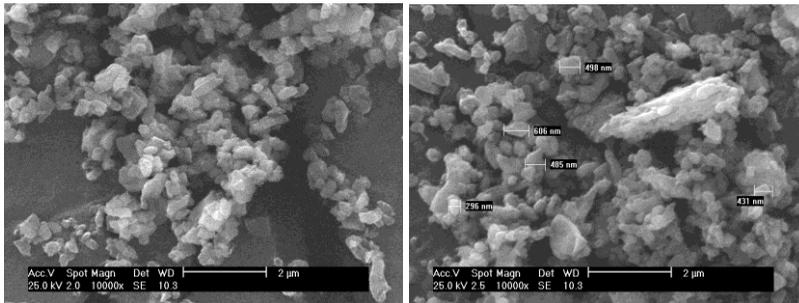


Figura 7 – Micrografias (MEV) mostrando a microestrutura do pó de alumina.

Nestas imagens pode-se observar que a maioria das partículas apresentam tamanhos menores que do que 2 µm. Segundo o fabricante, 90% das partículas apresentam tamanhos menores do que 3 µm. Como pode ser visto, algumas partículas chegam a apresentar tamanhos submicrométricos.

5.1.3 Areia Ferrosa

A Figura 8 apresenta imagens de micrografias obtidas por MEV da areia ferrosa utilizada neste trabalho.

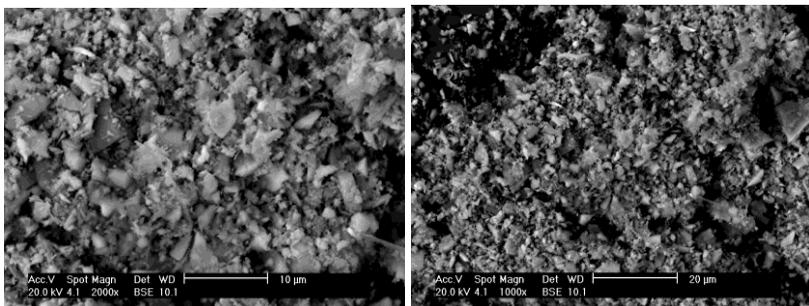


Figura 8 – Micrografia (MEV) mostrando a microestrutura da areia ferrosa.

Estas micrografias foram registradas após o processo de moagem realizado em moinho de alta energia. A maioria das partículas apresenta tamanhos menores do que 10 µm. Diferente do pó de alumina, as partículas de areia ferrosa apresentam uma grande variedade de formatos e tamanhos. A areia apresenta uma composição mais heterogênea, quanto aos seus materiais constituintes, quando comparada ao pó de alumina.

Também foi realizada análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (DRS) nesta areia ferrosa. Esta análise foi realizada numa área representativa da amostra com aumento de 1000x. A análise de DRX pode ser vista na Fig. 9.

A partir da análise de DRX já foi possível comprovar que esta areia ferrosa apresenta elementos de interesse, caso do Fe e do Mg, além de outros elementos que não eram esperados, mas que poderão apresentar propriedades e/ou características singulares durante e após o processamento.

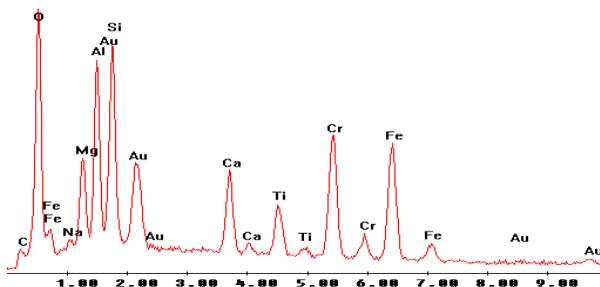


Figura 9 – Espectro de DRX da areia ferrosa.

A Tabela 4 apresenta a quantificação dos elementos presentes na areia ferrosa. A matéria-prima utilizada neste trabalho tem uma composição típica deste tipo de material, apresentando alto teor de ferro.

Tabela 4 – Composição química (% em peso) da areia ferrosa.

Elemento	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Mg	Cr	Fe
Composição	1,11	10,57	0,64	6,44	6,63	5,17	5,72	4,27	21,82	37,63

A partir da análise de DRX da areia ferrosa, que apresentou uma grande diversidade de elementos, foi realizada uma análise de difração de raios X para determinação das fases presentes nesta areia. O difratograma de raios X pode ser visualizado na Fig. 10.

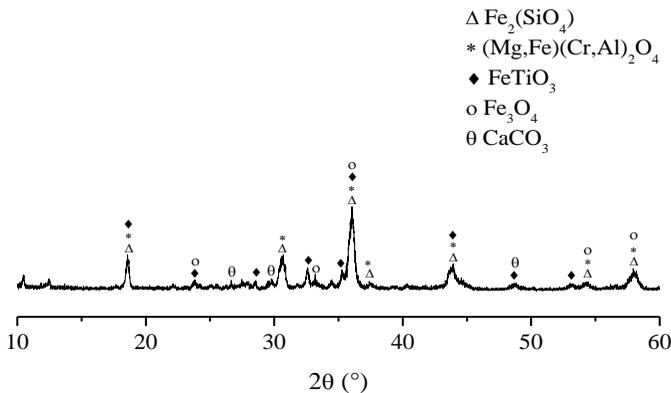


Figura 10 – Difratograma de raios X da areia ferrosa.

No difratograma de raios X da areia ferrosa, observa-se que este material apresenta a seguinte composição: i) Silicato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$); ii) magnesiocromita ($(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$); iii) óxido de ferro e titânio (FeTiO_3); iv) magnetita (Fe_3O_4) e v) calcita (CaCO_3).

Estes elementos apresentam comportamento diferente durante o processo de aquecimento. A magnetita é formada pelos óxidos de ferro II e III ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Apresenta em sua composição, aproximadamente, 69% de FeO e 31% de Fe_2O_3 . Quando aquecida acima de $550\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera rica em oxigênio, transforma-se em hematita (Fe_2O_3).

5.2 Determinação da potência do forno de microondas

A determinação de potência do forno de microondas foi realizada utilizando-se o método do aumento da temperatura da água. É conhecido que esta elevação de temperatura (ΔT) é diretamente proporcional à potência da radiação de microondas [31].

Para verificar a potência do forno de microondas foram utilizados 10 béqueres de 250 ml e um termômetro com variação de temperatura de 0 à 200 °C.

Colocou-se 200 ml de água destilada nos béqueres e mediu-se a temperatura antes da irradiação. Um béquer por vez foi disposto no centro da cavidade do forno e irradiado por 120 s. As potências testadas foram as potências programadas de 10 a 100% do forno de microondas. Após o aquecimento, a temperatura final da água foi rapidamente mensurada.

A potência (P) foi determinada pela razão entre a energia absorvida pela água ($nC_p\Delta T$) e o tempo de irradiação através da seguinte equação:

$$P = nC_p(\Delta T)/t \quad (\text{Eq. 7})$$

onde: n é o número de moles da água (11,11, no caso); C_p é a capacidade calorífica molar da água ($75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); ΔT é a variação de temperatura observada e t é o tempo de irradiação (120 s, neste experimento).

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5. Observa-se que a relação entre a potência programada e a medida apresenta uma grande diferença. O valor obtido da medida da potência máxima ($\approx 550 \text{ W}$), apesar de estar dentro da faixa de potência típica de fornos de microondas domésticos [32], é consideravelmente inferior àquela fornecida pelo fabricante do forno (900 W).

Tabela 5 – Determinação da potência do forno de microondas adaptado.

Potência Programada / % da potência máxima	Varição da temperatura (°C)	Potência determinada (W)
10	7,5	52,29 (5,81)
20	17,5	122,02 (13,56)
30	27,0	188,26 (20,92)
40	35,0	244,04 (27,12)
50	44,0	306,80 (34,09)
60	52,5	366,06 (40,67)
70	60,2	419,75 (46,64)
80	68,1	474,84 (52,76)
90	72,5	505,52 (56,17)
100	75,0	522,95 (58,11)

Os valores entre parênteses correspondem às porcentagens da potência máxima determinada.

5.3 Caracterização dos materiais sinterizados

Nesta seção serão apresentados os resultados de densidade aparente, retração volumétrica e imagens de microscopia óptica dos materiais processados em forno de microondas e em forno elétrico. Para cada tratamento foram processadas três amostras, sendo que os valores apresentados é a média obtida.

A Tabela 6 apresenta os valores para o tratamento com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento em forno de microondas e em forno elétrico.

Tabela 6 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 25% de areia ferrosa.

Tratamento	Densidade aparente (g/cm ³)	Retração volumétrica (%)
FM 30	2,29	2,08
FM 60	2,67	10,06
FM 90	3,30	29,61
FE	3,74	38,26

As siglas FM e FE representam o tratamento realizado em forno de microondas e em forno elétrico, respectivamente. Como detalhado anteriormente, ocorreram três tratamentos em forno de microondas que compreendem os tempos de 30, 60 e 90 minutos. Para o forno elétrico, a temperatura e a taxa de aquecimento estão detalhadas no capítulo de procedimento experimental.

Como pode ser observado, a densidade aumenta em função do tempo de processamento, atingindo um valor de densidade maior quando o material é processado em forno elétrico. A retração volumétrica também segue a mesma tendência, aumentando conforme os tempos de processamento são maiores e, atingindo uma retração volumétrica maior no material processado em forno elétrico.

Ghosh et al [51] adicionaram 0,5% em peso de ZnO na composição de espinélio de aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) e obtiveram um material com 99% da densidade teórica do espinélio, a qual é 3,58 g/cm³. A sinterização foi realizada em forno tubular elétrico, à temperatura de 1.550 °C, com patamar de 2 horas e taxa de aquecimento de 5 °C/min. Neste trabalho, os autores também observaram que maiores valores de densidade podem ser obtidos através do incremento da temperatura de sinterização.

Para o tratamento FE, o qual apresentou o maior valor de densidade, 3,74 g/cm³, não pode ser comparado à densidade teórica do espinélio em razão da presença de outras fases em sua composição.

A Figura 11 apresenta as imagens obtidas por microscópio óptico, em aumentos de 20x para o tratamento com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento em forno de microondas e em forno elétrico.

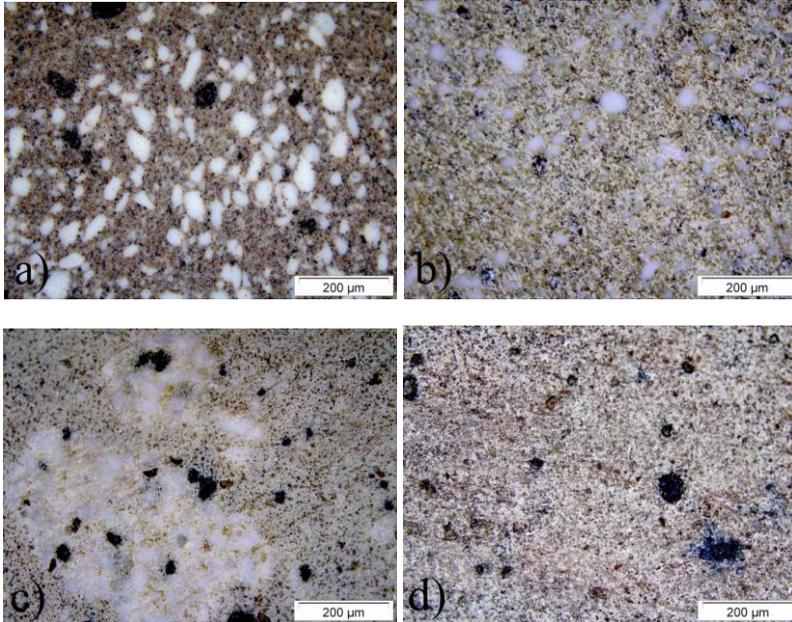


Figura 11 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.

Para o tratamento térmico realizado em forno elétrico, (Fig. 11d), é possível observar uma melhor distribuição das partículas, com pouca formação de grânulos, comparado aos tratamentos realizados em microondas.

As Figuras 11a, 11b e 11c correspondem aos tratamentos de 30, 60 e 90 minutos em forno de microondas. É visível que no tratamento realizado em 30 minutos não ocorre um bom nível de sinterização e há a formação de diversos aglomerados de alumina. Nos tratamentos de 60 e 90 minutos ocorre uma rápida diminuição da formação destes aglomerados e consequentemente um aumento do nível de sinterização.

Durante a sinterização, o crescimento de aglomerados acompanha a densificação, devido à redução da energia de ligação dos grânulos. O tamanho do grânulo pode ser uma importante determinação para as propriedades elétricas e mecânicas. Este parâmetro pode ser controlado através das cinéticas de densificação, por exemplo, elevadas taxas de

aquecimento, combinadas com altas temperaturas de sinterização podem proporcionar excelentes densificações com um mínimo de crescimento de grânulos.

Os aglomerados de coloração escura são formações dos materiais presentes na areia ferrosa. Em algumas regiões ocorreram formações de estrutura cristalina, como pode ser observado na Figura 12a, que é um aumento de 100x da amostra processada em 90 minutos em forno de microondas. A Figura 12b apresenta um aumento de 50x da amostra tratada em forno elétrico. Estas formações só foram observadas para estes dois tratamentos; a partir disto, pode-se supor que as formações destas estruturas ocorrem em tempos maiores que 60 minutos e em temperaturas superiores a 1.500 °C.

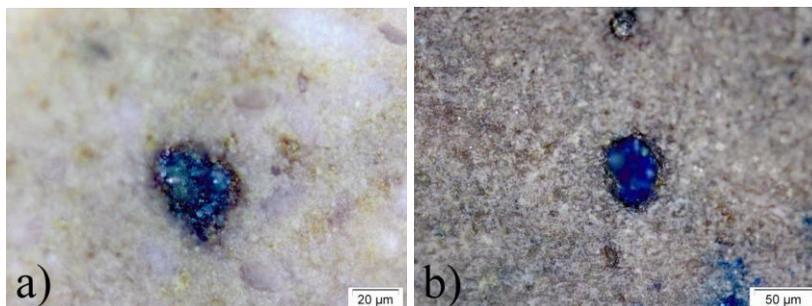


Figura 12 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.

A Tabela 7 apresenta os valores para o tratamento com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento realizados em forno de microondas e em forno elétrico.

Tabela 7 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 50% de areia ferrosa.

Tratamento	Densidade aparente (g/cm ³)	Retração volumétrica
FM 30	2,37	2,50
FM 60	2,51	13,57
FM 90	2,56	35,72
FE	3,01	40,63

Para o material composto por 50% de alumina e 50% de areia ferrosa o mesmo perfil de valores de densidade e de retração volumétrica foi observado, quando comparados ao tratamento anterior. Estes elevados valores de retração volumétrica, para os materiais FM 90 e FE, podem ser resultados de uma provável sinterização em fase líquida.

A Fig. 13 apresenta as imagens obtidas por microscópio óptico, em aumentos de 20x para o tratamento com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento em forno de microondas e em forno elétrico.

Na Fig. 13a é possível observar uma maior segregação das partículas presentes na areia ferrosa, formando aglomerados maiores. Uma melhor distribuição e homogeneização das partículas de alumina e da areia ferrosa ocorrem nos tratamentos de 60 minutos em forno de microondas e em forno elétrico, imagens 13b e 13d, respectivamente.

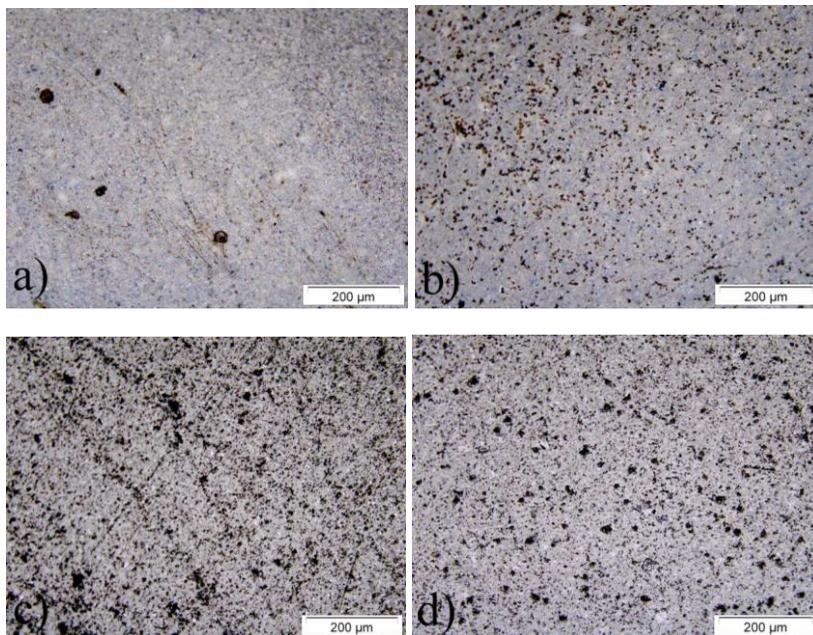


Figura 13 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.

Semelhante ao observado para as imagens da Fig. 11, os aglomerados de coloração escura são formações dos materiais presentes na areia ferrosa. Pode-se observar a formação de estruturas cristalinas nos tratamentos de 90 minutos em forno de microondas e em forno elétrico, apresentados na Fig. 14.

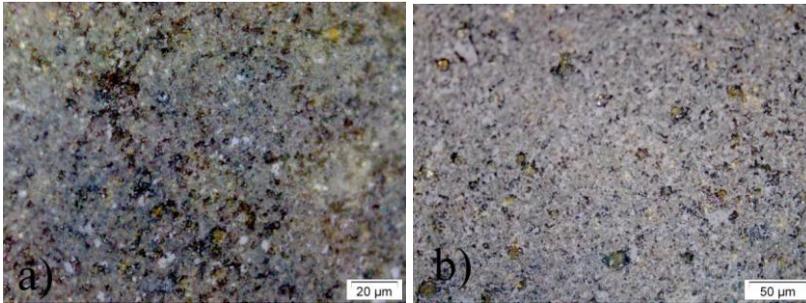


Figura 14 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.

A Tabela 8 apresenta os valores para o tratamento com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento em forno de microondas e em forno elétrico.

Tabela 8 – Densidade aparente e retração volumétrica do tratamento com 75% de areia ferrosa.

Treatamento	Densidade aparente (g/cm ³)	Retração volumétrica
FM 30	2,42	2,98
FM 60	2,55	18,13
FM 90	3,03	45,41
FE	3,57	41,38

Para o tratamento realizado com adição de 75% de areia ferrosa observou-se, novamente, que os valores de sinterizações aumentam conforme o tempo de processamento aumenta, sendo maior para o tratamento térmico realizado em forno elétrico. Isto também é corroborado no que se refere à retração volumétrica.

Conforme já foi discutido, os valores de densidade e retração volumétrica são maiores em forno elétrico do que em forno de microondas. No entanto, a taxa de aquecimento em forno de microondas é muito superior quando comparada ao forno elétrico. Esta é uma das vantagens do

forno de microondas, sendo possível atingir temperaturas muito elevadas em poucos minutos e mantê-las por um tempo determinado

A Fig. 15 apresenta as imagens obtidas por microscópio óptico, em aumentos de 20x para o tratamento com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento em forno de microondas e em forno elétrico.

Como foi observado na Fig. 11a, ocorre a formação de grandes aglomerados de alumina no tratamento realizado em forno de microondas sob 30 minutos, conforme é mostrado na Fig. 15a. É possível observar que ocorre uma melhor distribuição das partículas de alumina e da areia ferrosa nos tratamentos de tempos superiores, ou seja, nos tratamentos de 90 minutos em microondas e em forno elétrico, figuras 15c e 15d, respectivamente.

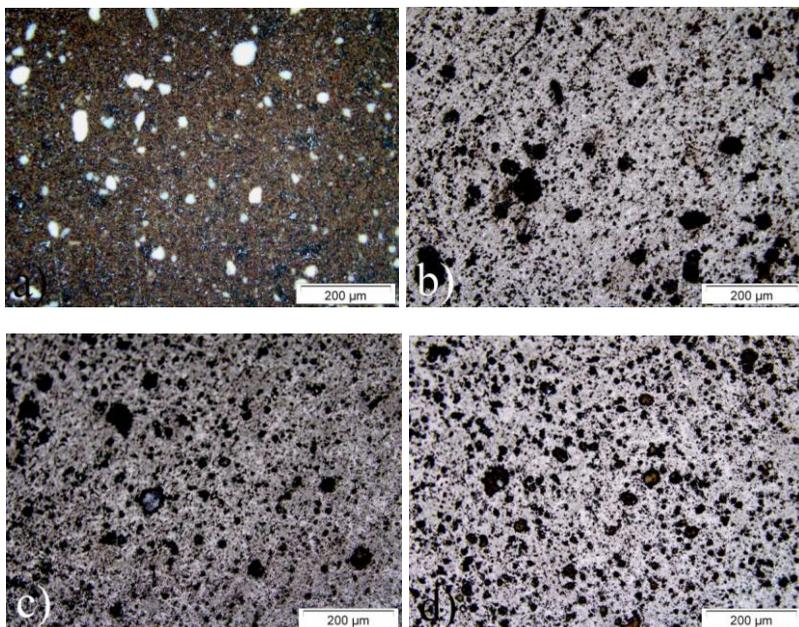


Figura 15 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico.

As Figs. 16a e 16b são imagens aumentadas (50x) das amostras que receberam o tratamento de 90 minutos sob radiação de microondas e processadas em forno elétrico, respectivamente.

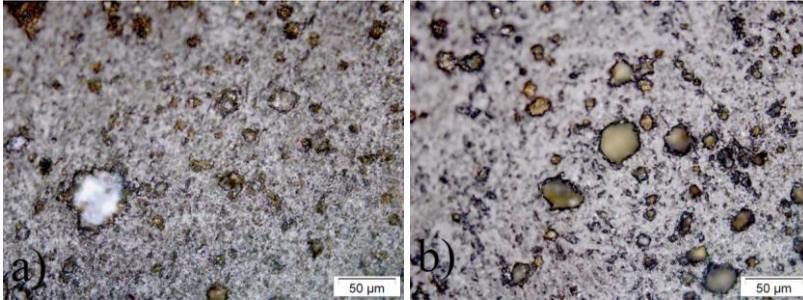


Figura 16 – Micrografias ópticas do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 90 minutos em microondas e b) em forno elétrico.

No entanto, a partir destas imagens, pode-se observar que há formação de grânulos de estruturas cristalinas. Neste caso, pode estar ocorrendo um processo de recristalização, ocasionando um crescimento exagerado de grânulos.

Na Fig. 17 é apresentado o gráfico dos valores de densidade em função do processo de sinterização adotado.

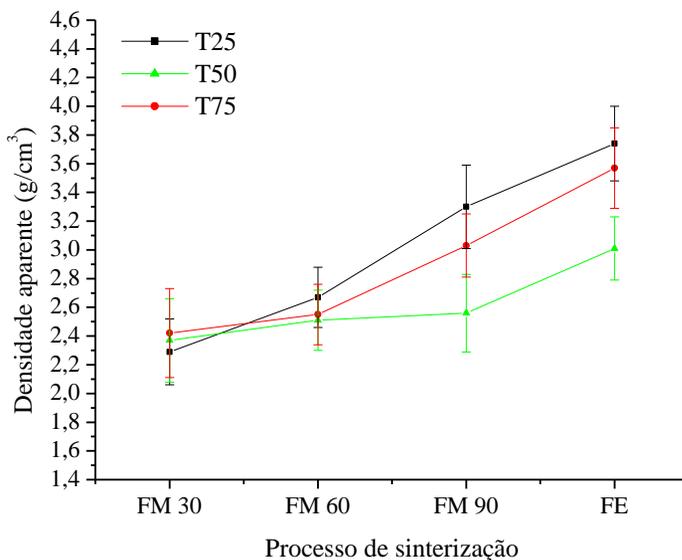


Figura 17 – Densidade aparente em função do tipo de tratamento térmico realizado.

Neste gráfico é possível observar que a densificação aumenta conforme o tempo de processamento aumenta. Um melhor nível de densificação ocorre para o tratamento com 25% de areia ferrosa. No entanto, levando-se em conta o desvio padrão para as medidas, os valores de densificação não apresentam diferença significativa entre os tratamentos com diferentes teores de areia ferrosa adicionada. Porém, esta diferença nos valores de densificação ocorre para os diferentes tratamentos térmicos.

Na Imagem 18 é possível comparar os valores de retração volumétrica em função do processamento utilizado.

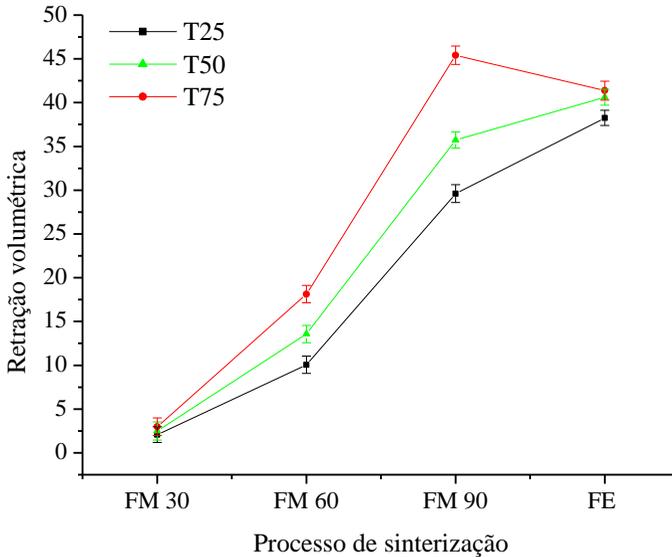


Figura 18 – Retração volumétrica em função do tipo de tratamento térmico realizado.

A partir deste gráfico é possível evidenciar que os tratamentos compostos por 25, 50 e 75% apresentam uma linearidade quanto à retração volumétrica, sendo maior conforme é maior a quantidade de areia ferrosa adicionada.

A retração volumétrica em materiais cerâmicos com diferentes fases é consequência da retração de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura.

Estes altos valores de retração volumétrica podem ser resultados a partir de sinterização com formação de fase líquida, como já foi comentado nos resultados da microestrutura dos materiais. A sinterização em fase líquida pode estar ocorrendo devido à presença de calcita na areia ferrosa. Este material atua como fundente, diminuindo a temperatura de fusão de diversos materiais.

As curvas apresentadas na Fig. 18 mostram que as adições de areia ferrosa levam a um aumento considerável na retração volumétrica dos materiais, desfavorecendo a precisão dimensional das peças.

5.4 Caracterização microestrutural dos materiais sinterizados

Nesta seção serão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e também os espectros obtidos por análise por dispersão de energia de raios X (DRX) dos materiais processados em forno de microondas e também em forno elétrico.

A Figura 19 apresenta as micrografias eletrônicas da amostra composta por 25% de areia ferrosa.

As imagens 19a, 19b e 19c compreendem o tratamento realizado em forno de microondas sob os tempos de 30, 60 e 90 minutos. A imagem 19d é da amostra processada em forno elétrico. Também são apresentados os espectros de DRX de cada amostra. Estes DRX foram obtidos a partir de um aumento de 100x, abrangendo a área central da amostra.

É possível observar nas imagens de MEV que o nível de sinterização ocorre de forma gradativa em função do tempo processamento. Na imagem 19a é observável que não ocorre o processo de coalescência das partículas. Também podem ser vistos partículas com tamanhos maiores que 5 μm .

Nas imagens seguintes, 19b, 19c e 19d, é mais característico o processo de sinterização, devido aos menores tamanhos das partículas e também a uma melhor homogeneização do material.

Conforme já comentado, o processo de sinterização em fase líquida pode estar ocorrendo. Nas imagens 19c e 19d, é possível observar uma camada superficial cobrindo a microestrutura das amostras. Neste caso, o que poderia estar ocorrendo é a fusão superficial da sílica. A temperatura de fusão da sílica é 1.713 °C, no entanto, com a presença de calcita, esta temperatura de fusão sofre um decréscimo. Se estiver ocorrendo fusão desta sílica presente na areia, uma fase vítrea poderá se formar durante a etapa de resfriamento, recobrando parte da amostra. A fase vítrea é um produto da fusão de sólidos inorgânicos que, ao serem resfriados rapidamente, não se cristalizam.

Em relação aos DRX, os mesmos elementos são identificados para todas as amostras. O principal pico é do elemento alumínio, já que as amostras são compostas por 75% de Al_2O_3 .

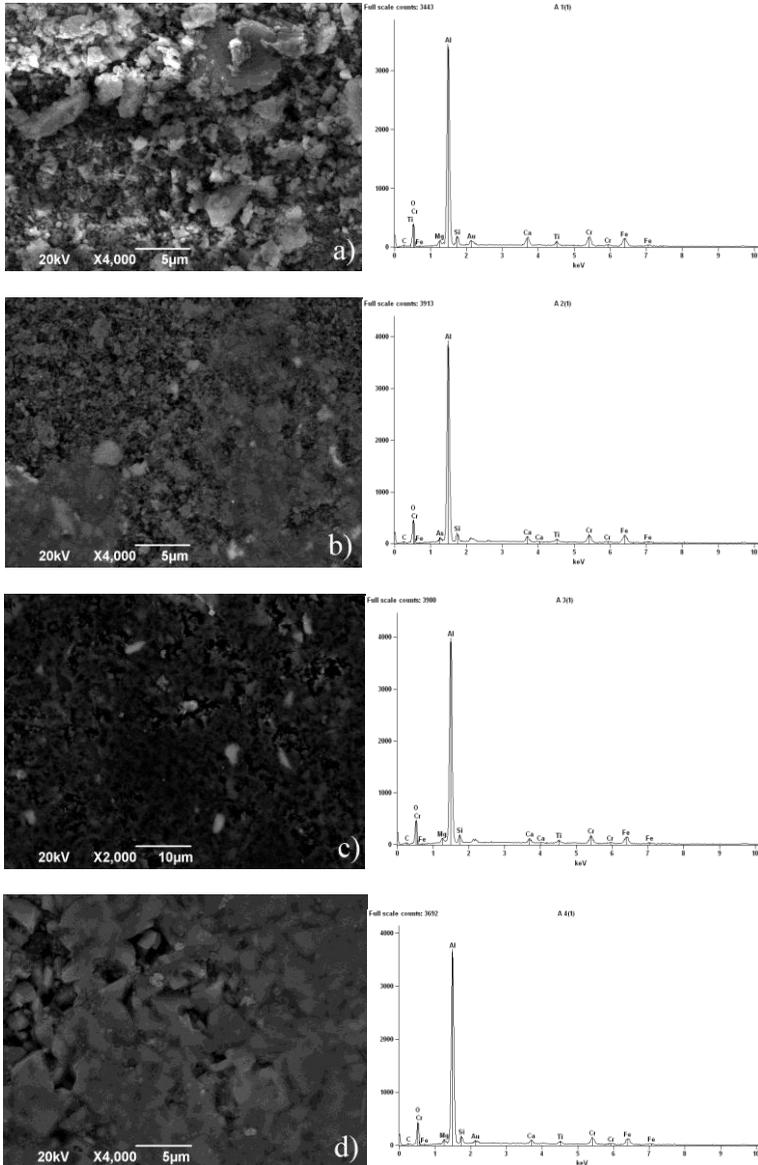


Figura 19 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 25% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.

A Figura 20 apresenta as micrografias eletrônicas da amostra composta por 50% de areia ferrosa.

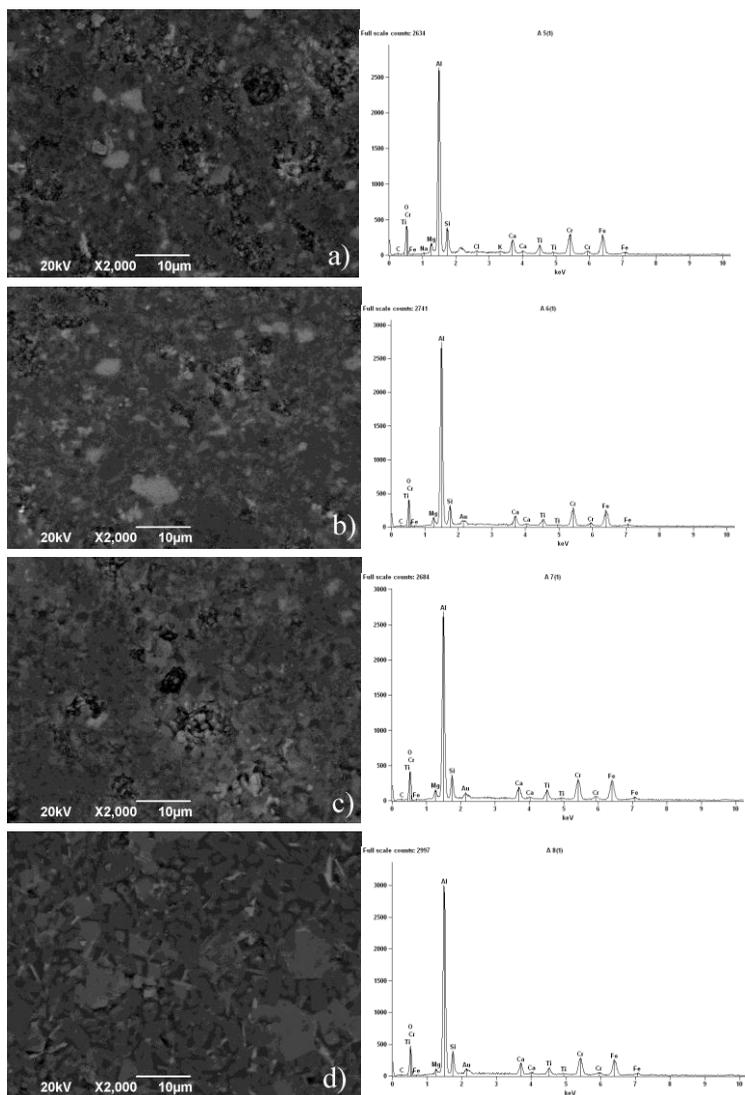


Figura 20 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 50% de areia ferrosa em diferentes tempos de processamento: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.

As Figs. 20a, 20b e 20c compreendem o tratamento realizado em forno de microondas sob os tempos de sinterização de 30, 60 e 90 minutos. A Fig. 20d representa a amostra processada em forno elétrico. Também são apresentados os DRX para cada amostra. Estes DRX foram obtidos a partir de um aumento de 100x, abrangendo a área central da amostra.

É possível identificar, através dos DRX das amostras, que os mesmos elementos encontrados no tratamento com 25% de areia ferrosa, também estão presentes para este tratamento realizado com 50% de areia ferrosa. A diferença encontra-se na diminuição da intensidade do pico de alumínio e no incremento da intensidade dos picos dos demais elementos.

Neste tratamento também pode estar ocorrendo uma sinterização em fase líquida, como comentado anteriormente. Isto é possível de observar até mesmo na Fig. 20a, que foi processada em 30 minutos no forno de microondas. No entanto, este fenômeno fica mais evidente para as amostras processadas a 60 e 90 minutos em forno de microondas.

Nas Figs. 20a e 20b é possível observar estruturas com tamanhos de até 10 μm . Já nas imagens 20c e 20d é visível uma melhor distribuição das partículas. Também é possível observar que estas partículas possuem formatos complexos e com dimensões variadas.

A Figura 21 apresenta as micrografias eletrônicas da amostra composta por 75% de areia ferrosa.

As imagens 21a, 21b e 21c compreendem o tratamento realizado em forno de microondas sob os tempos de processamento de 30, 60 e 90 minutos. A imagem 21d representa a amostra sinterizada em forno elétrico. Também são apresentados os DRX para cada amostra. Estes DRX foram obtidos a partir de um aumento de 100x, abrangendo a área central da amostra.

Na imagem 21a é possível observar que não ocorre processo de coalescência entre as partículas, ocasionando um baixo nível de sinterização e densificação ($2,42 \text{ g/cm}^3$) da amostra, sendo observável até mesmo durante a realização do ensaio de MEV, que teve que ser realizado em 5kV para que não danificasse a amostra. Na imagem 21b o processo de coalescência já é observado, com partículas melhores distribuídas, no entanto, ocorre um processo de segregação durante este tratamento, caracterizado pelo canto inferior e superior direito da imagem, que apresenta ilhas de partículas. Já nas imagens 21c e 21d, um ótimo nível de sinterização e, conseqüentemente, de densificação ocorrem, $3,03 \text{ g/cm}^3$, para as amostras processadas em forno de microondas e $3,57 \text{ g/cm}^3$, para as amostras processadas em forno elétrico.

Quanto aos espectros de DRX deste tratamento, é evidente que o pico de Al diminui de intensidade e ocorre aumento nos picos dos demais elementos, principalmente nos elementos de Si, Ti, Cr, Mg e Fe.

Comprovando que a escolha dos tratamentos com 25, 50 e 75% de adição de areia ferrosa apresenta diferença na composição final dos materiais.

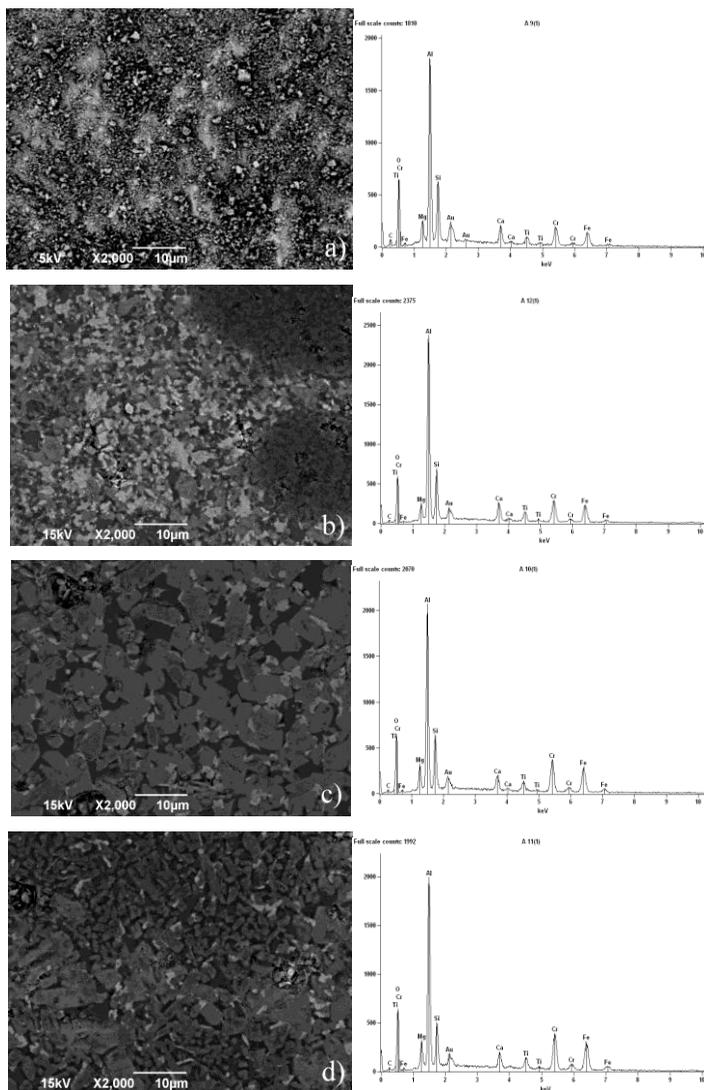


Figura 21 – Micrografias (MEV) do tratamento realizado com 75% de areia ferrosa em diferentes tempos de sinterização: a) 30 minutos em microondas, b) 60 minutos em microondas, c) 90 minutos em microondas e d) em forno elétrico. E seus respectivos espectros de DRX.

5.5 Perfis de temperatura do forno de microondas

Foram realizadas medições de temperatura durante o processamento dos tratamentos de 25, 50 e 75% de areia ferrosa, ou seja, durante a sinterização. Estas medições foram realizadas nos ciclos de 90 minutos.

Em outra etapa, foram realizadas medições de temperatura com os materiais sinterizados. Para realização destas medidas adotou-se o mesmo procedimento utilizado durante o processamento.

A Fig. 22 apresenta os perfis de aquecimento para as amostras de 25, 50 e 75% durante o processamento em forno de microondas no tempo de 90 minutos.

Como pode ser observado, o forno de microondas proporciona uma alta taxa de aquecimento. Para o tratamento com 25% de areia ferrosa a taxa de aquecimento é de aproximadamente 50 °C/min. Para os tratamentos com 50 e 75% de areia ferrosa a taxa de aquecimento diminui para 45 °C/min. No entanto, estas elevadas taxas de aquecimento são observadas somente até o tempo de, aproximadamente, 25 minutos. A partir deste ponto, até o final do processo, a taxa de aquecimento estabiliza-se em 5 °C/min.

Devido a esta alta taxa de aquecimento, em apenas 25 minutos a temperatura atingida é em torno de 1.200 °C. Após o tempo de 25 minutos o aumento de temperatura sofre uma estabilização e sua taxa de aquecimento diminui consideravelmente, no entanto, o aumento da temperatura não é interrompido.

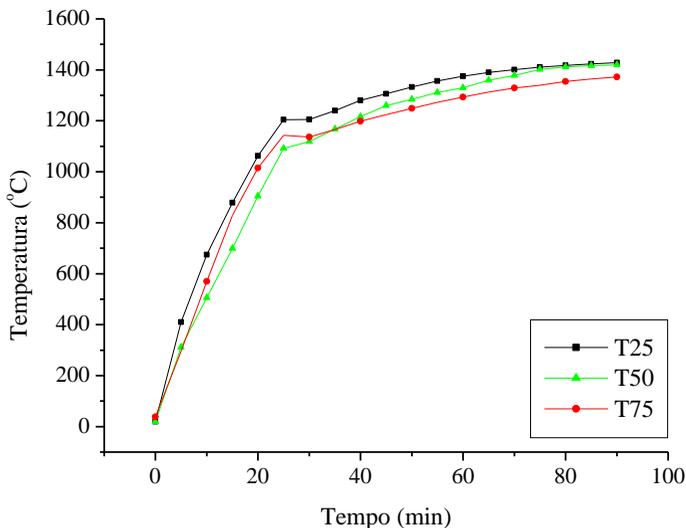


Figura 22 – Perfis de temperatura durante o processamento dos tratamentos de 25, 50 e 75% realizados em forno de microondas.

As temperaturas finais atingidas para os tratamentos com 25, 50 e 75% de areia ferrosa são: 1.430 °C, 1.420 °C e 1.370 °C, respectivamente.

Os perfis de temperatura para os diferentes tratamentos não apresentam uma diferença significativa entre eles. A magnetita (Fe_3O_4) é um material magnético que interage com a componente magnética das microondas a temperatura ambiente. Esta interação é capaz de produzir calor devido às perdas dielétricas. Desta forma, a alumina é aquecida por processo de difusão térmica. Após a temperatura crítica para a alumina, 500 °C, este material cerâmico começa a interagir com as microondas e se aquece. Por outro lado, em temperaturas superiores a 550 °C, a magnetita é reduzida a hematita (Fe_2O_3). Este óxido de ferro não possui as mesmas características magnéticas de seu antecessor; todavia, apresenta características dielétricas suficientes para continuar interagindo com as microondas.

A Fig. 23 apresenta os perfis de aquecimento para as amostras de 25, 50 e 75% sinterizadas em forno de microondas no tempo de 90 minutos. Estas amostras foram posicionadas ao redor do termopar, conforme descrito na seção 4.2.1.

Para realizar estas medidas, o forno de microondas foi programado para a potência de 100% e tempo de 90 minutos.

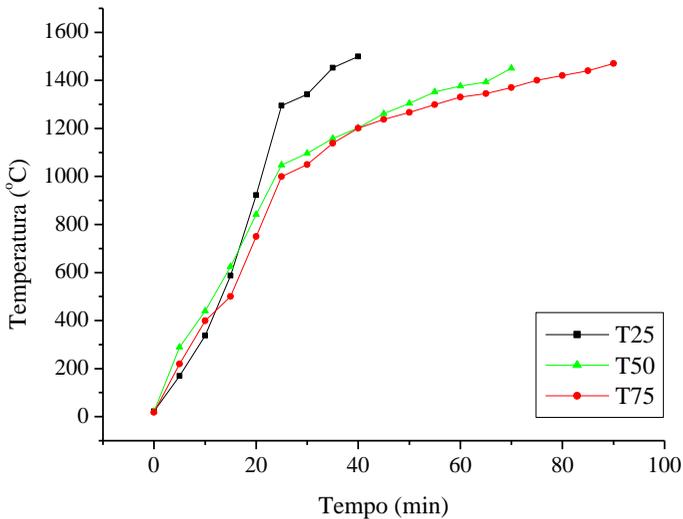


Figura 23 – Perfis de temperatura dos materiais sinterizados em forno de microondas.

Para o material com 25% de areia ferrosa a taxa de aquecimento é de aproximadamente 50 °C/min, mesmo valor encontrado para a taxa de aquecimento durante a sinterização deste tratamento.

Para os tratamentos com 50 e 75% de areia ferrosa a taxa de aquecimento diminui para 41 °C/min e 39 °C/min, respectivamente. Estas taxas de aquecimento encontradas para estes materiais compostos por 50 e 75% de areia ferrosa estão um pouco abaixo da taxa de aquecimento observada para os mesmos tratamentos durante a sinterização.

A diferença encontrada está nas taxas de aquecimento após o tempo de 25 minutos. Para as medições de temperatura realizadas com os materiais sinterizados, as taxas de aquecimento, após o tempo de 25 minutos, são maiores do que aquelas encontradas para o processamento destes materiais (5 °C/min). Foram mensuradas as seguintes taxas de aquecimento: 13 °C/min para os materiais compostos por 25 e 50% de areia ferrosa e 7 °C/min para o material formado por 75% de areia ferrosa.

Para os materiais compostos por 25 e 50% de areia ferrosa, a temperatura final foi superior a 1.600 °C.

Como pode ser observado, o material com 25% de areia ferrosa atingiu temperaturas maiores do que 1.500 °C em 40 minutos. Para o material com 50% de areia ferrosa este nível de temperatura foi atingido em

70 minutos. A temperatura final atingida do material com 75% de areia foi de 1.470 °C, aproximadamente 100 °C superior a temperatura final atingida por este tratamento durante a etapa de sinterização.

5.6 Difração de raios X e quantificação por Rietveld

As análises de difração de raios X foram realizadas para as amostras compostas por 50% de areia ferrosa e 50% de alumina, sinterizadas em 30, 60 e 90 minutos em forno de microondas e em forno elétrico.

A Fig. 24 mostra o difratograma de raios X do material sinterizado em forno de microondas por 30 minutos.

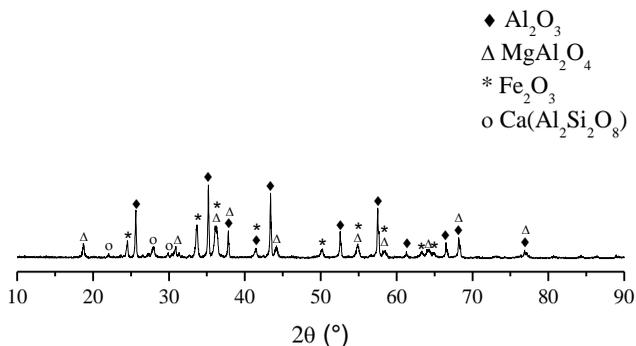


Figura 24 – Difratograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 30 minutos.

A Fig. 25 apresenta o difratograma de raios X do material sinterizado em forno de microondas por 60 minutos.

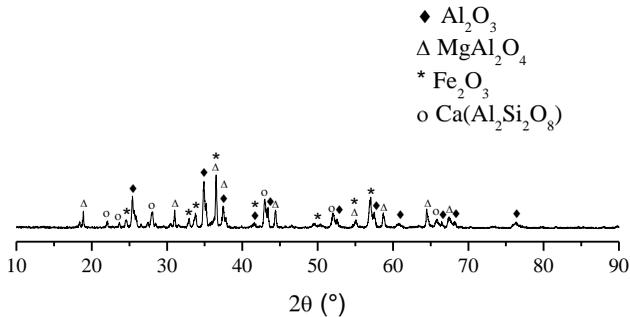


Figura 25 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 60 minutos.

A Fig. 26 apresenta o difratograma de raios X do material sinterizado em forno de microondas por 90 minutos.

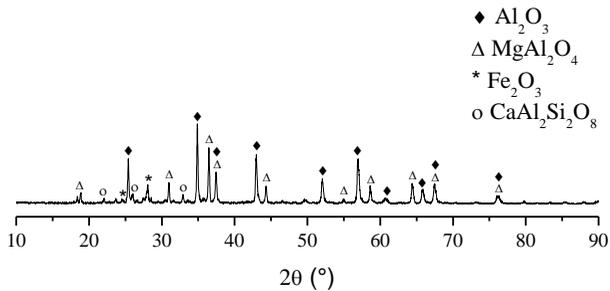


Figura 26 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno de microondas por 90 minutos.

A Fig. 27 apresenta o difratograma de raios X do material sinterizado em forno elétrico.

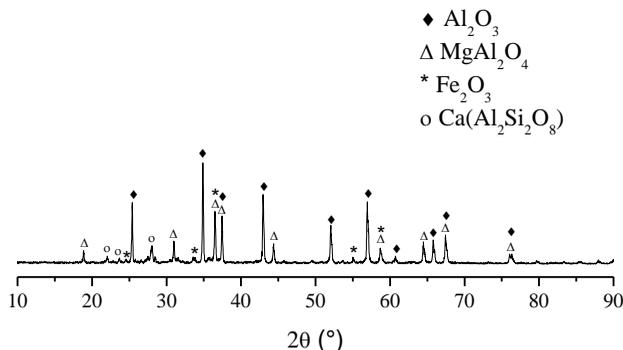


Figura 27 – Difratoograma de raios X da amostra composta por 50% de areia ferrosa e sinterizada em forno elétrico.

Quatro fases foram encontradas para os materiais: alumina, espinélio, hematita e anortita.

A espinelização, formação de espinélio, é um fenômeno dependente da temperatura e do teor de magnésia presente. A temperatura inicial de formação do espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) é de aproximadamente 1.000 °C, e sua geração aumenta significativamente com a elevação da temperatura para 1.200 – 1.400 °C.

Além disto, a pureza química e os outros componentes que constituem os grânulos de magnésia (MgO), como o CaO e a SiO_2 também interferem na formação de espinélio [42].

Outra matéria-prima que interfere nas propriedades de cerâmicas, compostas por alumina e magnésio, é a microsfílica. Este material é adicionado com a finalidade de gerar uma pequena quantidade de fase líquida para acomodar a formação de espinélio [50]. Na matéria-prima natural, a areia ferrosa, silicatos já se encontram presentes. Pode-se, assim, presumir que ocorreu sinterização com fase líquida durante o tratamento de sinterização dos materiais, confirmando as hipóteses levantadas nas discussões anteriores.

Através do método de refinamento e quantificação de Rietveld realizou-se o ajuste estrutural das fases formadas nas amostras. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos a partir desta análise.

Tabela 9 – Valores (em %) obtidos a partir da análise de quantificação de fases por Rietveld.

Amostra	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
FM 30	67,50	10,10	14,20	8,20
FM 60	66,90	9,60	10,70	12,80
FM 90	75,30	14,60	6,20	3,90
FE	77,10	14,10	5,30	3,50

A partir da quantificação de fases por Rietveld torna-se mais claro a visualização das fases presentes nos materiais.

A alumina é a fase principal para estes materiais, lembrando que estas amostras são compostas por 50% de areia ferrosa e 50% de alumina. Para as amostras sinterizadas em 30 e 60 minutos, a fase secundária é a hematita (Fe₂O₃). Isto se deve ao fato de que a espinelização necessita de temperaturas acima de 1.000 °C para formação. Como visto, estes tratamentos atingem temperaturas superiores a 1.000 °C em aproximadamente 20 minutos. No entanto, aliado a esta alta temperatura também há a cinética para as reações, onde, tempos de 30 e 60 minutos de tratamento térmico não são suficientes para uma maior taxa de espinelização. Estes tratamentos também apresentaram uma grande quantidade de anortita.

Para os tratamentos FM 90 e FE, a fase secundária é o espinélio, ambos apresentando uma pequena fase de hematita e menor ainda de anortita.

5.7 Caracterização elétrica

Os resultados referentes às propriedades elétricas medidas nos materiais sinterizados em forno de microondas e em forno elétrico são mostrados nas figuras e tabelas a seguir.

Muitas cerâmicas são materiais dielétricos e possuem uma variedade de ligações iônicas e covalentes. A aplicação de um campo elétrico nestes materiais pode causar uma ligeira mudança no equilíbrio de carga dentro do material, para formar um dipolo elétrico [52].

A Tabela 10 apresenta os dados de resistividade dos materiais.

Tabela 10 – Resistividade (Ωcm) dos materiais.

Tratamento	FM 30	FM 60	FM 90	FE
25% areia ferrosa	$5,6 \times 10^9$	$7,3 \times 10^9$	$3,4 \times 10^{10}$	$2,4 \times 10^{10}$
50% areia ferrosa	$4,8 \times 10^9$	$6,7 \times 10^9$	$3,2 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$
75% areia ferrosa	$4,5 \times 10^9$	$6,6 \times 10^9$	$2,7 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$

A resistência elétrica de um corpo qualquer, ou seja, a oposição (ou dificuldade) que ele oferece à passagem da corrente elétrica depende de suas dimensões físicas e do material que é constituído. A fim de se diferenciar os mais diversos materiais, criou-se uma grandeza elétrica chamada resistividade.

Os materiais que possuem um elevado valor de resistividade são chamados de materiais isolantes. Nestes materiais, os elétrons de valência estão rigidamente ligados ao núcleo dos átomos.

Para comparar os valores de resistividade dos materiais estudados, a Tabela 11 apresenta os valores de resistividade de alguns materiais [53].

Tabela 11 – Resistividade de alguns materiais à temperatura ambiente.

Condutores Metálicos	Resistividade (Ωcm)
Fe	10×10^{-6}
CrO ₂	3×10^{-5}
Semicondutores	
SiC	10
Ge	40
Isolantes	
SiO ₂	$>10^{14}$
Al ₂ O ₃	$>10^{14}$
MgO	$>10^{14}$
Tijolo Refratário	$\sim 10^8$

Por comparação, os materiais processados em forno de microondas e em forno elétrico apresentam uma diferença de 4 a 5 ordens de grandeza

para a alumina, no entanto, apresentam valor de resistividade dentro do limite para materiais resistivos.

Na Fig. 28 é apresentado o gráfico da constante dielétrica em função da frequência. Neste gráfico estão expressos os resultados para o material composto por 25% de areia ferrosa e sinterizado em diferentes tempos no forno de microondas e também em forno elétrico.

As siglas correspondem a: i) FM 30 – processado em forno de microondas por 30 minutos; ii) FM 60 – processado em forno de microondas por 60 minutos; iii) FM 90 – processado em forno de microondas por 90 minutos e; iv) FE – processado em forno elétrico.

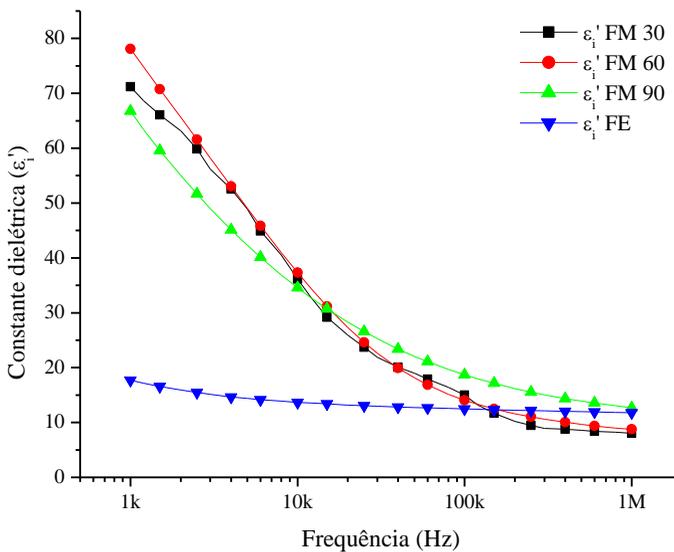


Figura 28 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.

Para os materiais com 25% de areia ferrosa processados em forno de microondas, foram encontrados altos valores de constante dielétrica em baixa frequência (1KHz). Já em alta frequência (1MHz), os valores da constante dielétrica diminuem, no entanto, os valores observados ainda podem ser considerados como uma alta constante dielétrica.

Na Tabela 12 são apresentados os valores das constantes dielétricas destes materiais, para as frequências de 1KHz e 1MHz.

Tabela 12 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.

	FM 30	FM 60	FM 90	FE
1 KHz	71,18	78,09	66,76	17,72
1 MHz	8,03	8,76	12,69	11,80

As amostras processadas em forno elétrico apresentaram uma pequena variação em sua constante dielétrica em função da frequência, sendo, juntamente com as amostras processadas sob 90 minutos em forno de microondas, as maiores constantes dielétricas em alta frequência (1 MHz), para este tratamento.

Na Fig. 29 é apresentado o gráfico da tangente de perdas em função da frequência. Neste gráfico estão representados os resultados para o material composto por 25% de areia ferrosa e processado em diferentes tempos em forno de microondas e também em forno elétrico.

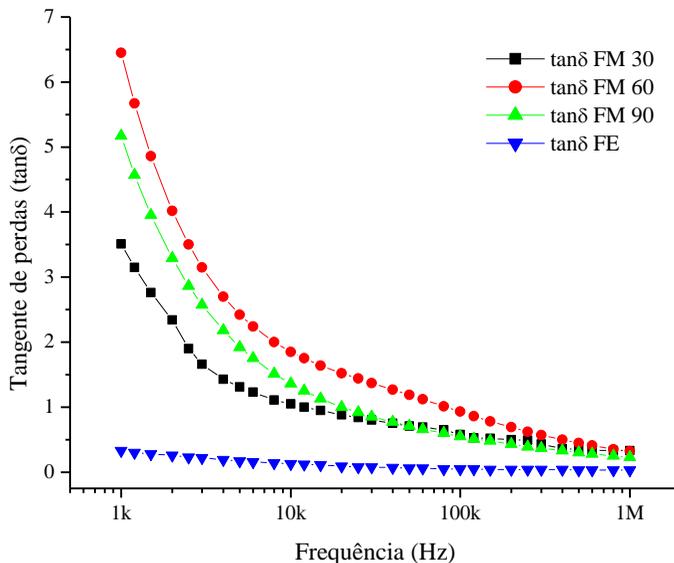


Figura 29 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa.

A partir deste gráfico é possível observar que ocorre um perfil semelhante, comparado ao gráfico dos dados de constante dielétrica dos materiais compostos por 25% de areia ferrosa. Uma característica interessante, do ponto de vista de aplicação tecnológica, é o baixo valor da tangente de perdas em altas frequências, para todas as amostras. Por outro lado, em baixas frequências, os materiais processados em forno de microondas apresentam altos valores da tangente de perdas. Para o material processado em forno elétrico isto não foi observado, apresentando pouca variação da tangente de perdas em função da frequência.

Na Fig. 30 é apresentado o gráfico da constante dielétrica em função da frequência. Neste gráfico estão expressos os resultados para o material composto por 50% de areia ferrosa e processado em diferentes tempos em forno de microondas e também em forno elétrico.

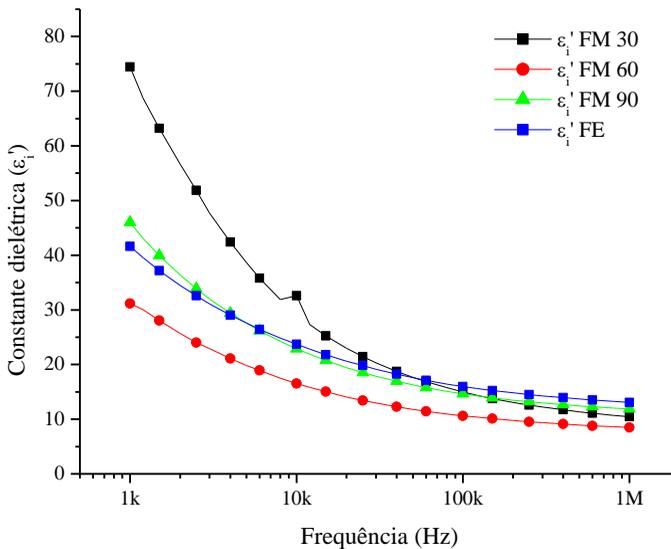


Figura 30 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.

Para o tratamento com 50% de adição de areia ferrosa foi observado uma pequena diminuição nos valores de constante dielétrica para baixas frequências, comparados com o tratamento de 25% de areia ferrosa.

Na Tabela 13 são apresentados os valores das constantes dielétricas destes materiais, para as frequências de 1KHz e 1MHz.

Tabela 13 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.

	FM 30	FM 60	FM 90	FE
1 KHz	31,14	74,47	45,99	41,62
1 MHz	8,49	10,44	11,87	13,05

Na Fig. 31 é apresentado o gráfico da tangente de perdas em função da frequência. Neste gráfico estão representados os resultados para o material composto por 50% de areia ferrosa e processado em diferentes tempos em forno de microondas e também em forno elétrico.

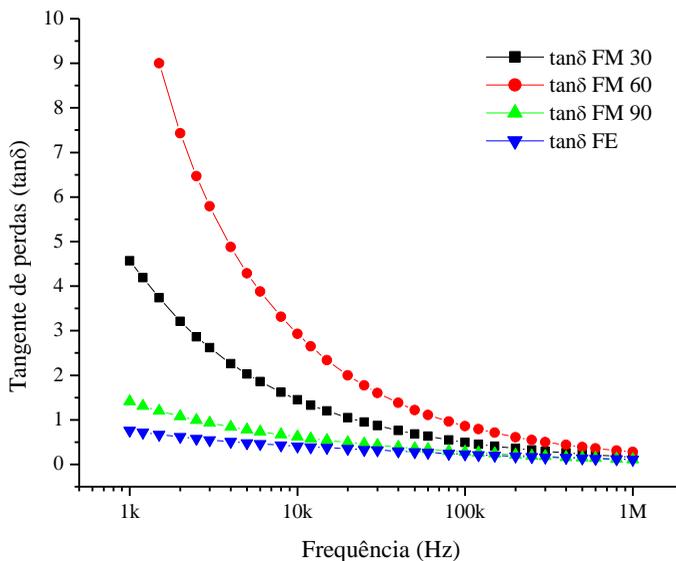


Figura 31 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 50% de areia ferrosa.

Os valores da tangente de perdas para os materiais compostos por 50% de areia ferrosa em alta frequência são relativamente baixos. Este valor

nos fornece uma aproximação de quanto que o material perde, na forma de calor, a energia elétrica, ou seja, quanto menor for o valor da tangente de perdas, menor será a dissipação de energia em sua estrutura. Para os tratamentos FM 90 e FE, a tangente de perdas apresenta pouca variação em função da frequência, sendo isto uma característica desejável para certas aplicações em eletrônica.

Na Fig. 32 é apresentado o gráfico da constante dielétrica em função da frequência. Neste gráfico estão expressos os resultados para o material composto por 75% de areia ferrosa e processado em diferentes tempos em forno de microondas e também em forno elétrico.

Nos tratamentos com 25 e 50% de areia ferrosa, uma característica peculiar é a maior constante dielétrica, em baixa frequência, apresentada pelo material processado em 60 minutos. No entanto, para o tratamento com 75% de areia ferrosa este comportamento não foi observado. Por outro lado, valores de constante dielétrica muito altos foram observados para os tratamentos FM 90 e FE, em baixa frequência.

Em alta frequência estes mesmos tratamentos também apresentaram os maiores valores de constante dielétrica encontrados em comparação com todos os materiais analisados neste trabalho.

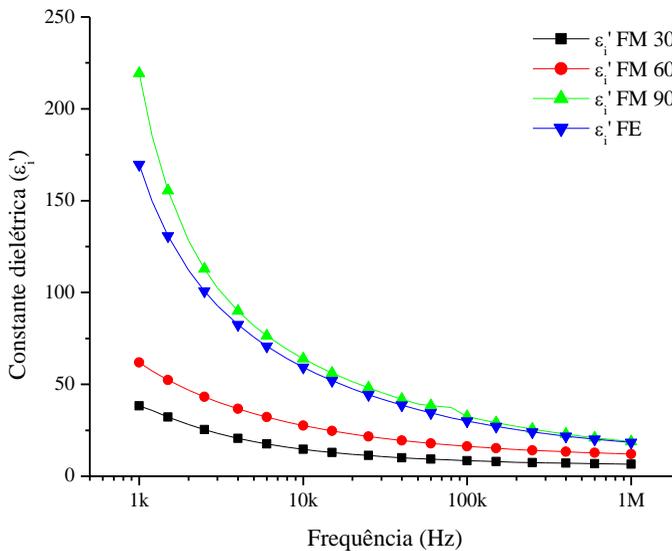


Figura 32 – Constante dielétrica x frequência dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.

A constante dielétrica é uma propriedade resultante da polarização molecular da estrutura e, portanto, será maior nos isolantes com dipolos naturais nos quais o centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas. O valor da constante dielétrica varia em função da frequência e da temperatura, e nas frequências elevadas, em virtude da impossibilidade dos dipolos acompanharem o campo elétrico, passa a existir somente a polarização eletrônica, com uma resultante queda no valor da constante dielétrica.

Na Fig. 33 é apresentado o gráfico da tangente de perdas em função da frequência. Neste gráfico estão representados os resultados para o material composto por 75% de areia ferrosa e processado em diferentes tempos em forno de microondas e também em forno elétrico.

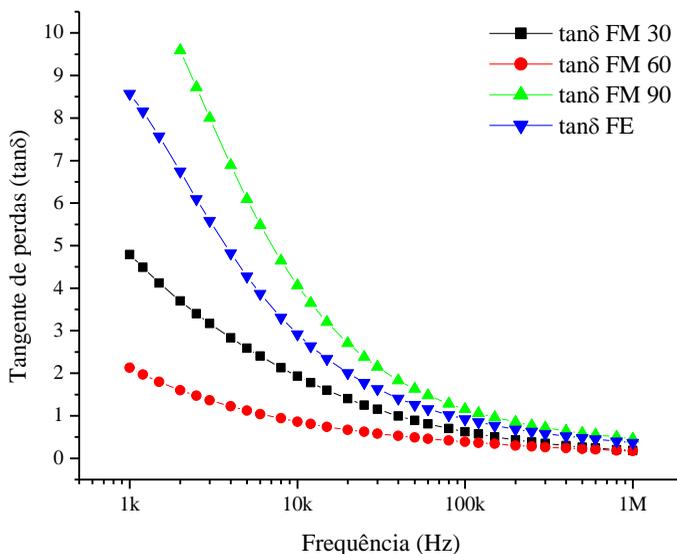


Figura 33 – Tangente de perdas x frequência dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.

Os valores da tangente de perdas para os materiais compostos por 75% de areia apresentam uma grande variação em baixas frequências, sendo considerados valores altos para este parâmetro. Por outro lado, em alta frequência, os valores da tangente de perdas são baixos, para todos os materiais deste tratamento.

Na Tabela 14 são apresentados os valores das constantes dielétricas destes materiais, para as frequências de 1KHz e 1MHz.

Tabela 14 – Constante dielétrica dos materiais compostos por 75% de areia ferrosa.

	FM 30	FM 60	FM 90	FE
1 KHz	38,29	61,93	219,21	169,63
1 MHz	6,54	12,07	18,84	18,38

Para comparar os valores de constante dielétrica dos materiais estudados, a Tabela 15 apresenta os valores de constante dielétrica de alguns materiais [52].

Tabela 15 – Constante dielétrica de alguns materiais obtida à temperatura ambiente.

Material	Constante Dielétrica
MgO	9.6
BaO	34
Al ₂ O ₃	8.6 - 10.6
TiO ₂	15 - 170
Porcelana	6.0 - 8.0
Forsterita (Mg ₂ SiO ₄)	6.2
SiO ₂	3.8
Zircônia	8.8
BaTiO ₃	1,600
BaTiO ₃ + 10% CaZrO ₃ + 1% MgZrO ₃	5,000
BaTiO ₃ + 10% CaZrO ₃ + 10% SrTiO ₃	9,500
Borracha, poliestireno, poliestileno	2.0 - 3.5

A aplicação dos materiais dielétricos depende das suas propriedades e de sua natureza. Os materiais dielétricos podem ser classificados de acordo com suas propriedades: i) $\epsilon'_1 < 12$ – usados, principalmente, como materiais de isolamento, ii) $\epsilon'_1 > 12$ – normalmente usados como capacitores, e iii) ferroelétricos, piezoelétricos e piroelétricos – usados em aplicações especiais [52].

De acordo com esta classificação, os materiais obtidos neste trabalho podem ser usados como materiais de isolamento ou como materiais capacitivos.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de capacitância dos materiais. A capacitância é a capacidade de um conjunto, composto por dois materiais condutores quaisquer isolados entre si por um dielétrico, em armazenar cargas elétricas [34].

Tabela 16 – Capacitância (pF) dos materiais.

Tratamento	Freq.	FM 30	FM 60	FM 90	FE
25% areia ferrosa	1 KHz	11,53	29,52	14,68	3,23
	1 MHz	3,23	3,31	2,79	2,15
50% areia ferrosa	1 KHz	22,26	11,22	12,79	10,59
	1 MHz	3,12	3,06	3,30	3,32
75% areia ferrosa	1 KHz	21,07	16,06	55,26	55,74
	1 MHz	3,60	3,13	4,75	6,04

Em capacitores, que possuem a função de armazenamento de carga elétrica, quanto maior for a polarização de um dielétrico e quanto maior for a sua constante dielétrica relativa, maior será a capacidade para armazenar carga elétrica.

A capacitância depende da constante dielétrica e da geometria do capacitor, ou seja, a capacitância tenderá a aumentar conforme o tamanho do material aumenta. O valor da capacitância também é diretamente proporcional à espessura do material, sendo encontrados valores maiores de capacitância conforme a espessura do material diminui.

Nos valores de capacitância apresentados podemos observar que para menores frequências os valores de capacitância são maiores, e em altas frequências estes valores diminuem. Este comportamento é esperado e normal, já que a capacitância é diretamente proporcional a constante dielétrica do material.

6. CONCLUSÕES

As conclusões a seguir estão descritas de acordo com os objetivos propostos neste trabalho.

Um material cerâmico de alumina (Al_2O_3) e espinélio (MgAl_2O_4) foi sintetizado sobre radiação eletromagnética na faixa de microondas.

O processamento ocorreu em um forno de microondas doméstico adaptado para utilizá-lo como reator para a síntese e a sinterização de materiais.

As modificações realizadas neste forno de microondas possibilitaram o processamento destes materiais em uma escala de tempo reduzida, obtendo materiais com propriedades semelhantes àqueles processados em forno convencional elétrico.

O método de síntese e sinterização por microondas utilizado neste trabalho apresentou resultados satisfatórios possibilitando a obtenção da fase desejada MgAl_2O_4 . Neste processo também ocorreu a redução de magnetita (Fe_3O_4) para hematita (Fe_2O_3). A calcita, presente na areia ferrosa, possibilitou que as reações ocorressem em temperaturas menores, devido a sua característica como material fundente. A partir da reação dos silicatos presentes na matéria-prima, ocorreu o processo de sinterização em fase líquida.

Os materiais processados em forno de microondas apresentaram propriedades microestruturais distintas para cada tratamento. De maneira geral, maiores valores de densidade foram encontrados para os materiais compostos por 25% de areia ferrosa e 75% de alumina. Isto se deve ao fato de que a composição da areia ferrosa apresenta materiais que se expandem durante o tratamento térmico, como é o caso da calcita (CaCO_3) que origina, entre outras fases, a anortita.

Em todos os tratamentos e métodos de processamento foram obtidos materiais com propriedades elétricas desejadas. Em função da frequência, existem características próprias para cada tratamento. No entanto, de maneira geral, os materiais apresentaram valores de resistividade dentro do limite para serem utilizados como materiais resistivos.

Em relação à capacitância e a constante dielétrica os tratamentos FM 90 e FE apresentaram propriedades satisfatórias para serem utilizados como materiais capacitivos.

O processamento por forno de microondas apresentou-se como um método alternativo ao processamento convencional, apresentando uma economia de tempo e energia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos procedimentos adotados, das caracterizações realizadas e dos resultados obtidos neste trabalho, surgem algumas ideias para a continuidade e otimização do processo e dos produtos obtidos, tais como:

- Caracterizar os materiais quanto às suas propriedades de rigidez dielétrica;
- Determinar a curva de histerese para estes materiais;
- Realizar medições de capacitância e resistência em diferentes temperaturas para avaliar como o material se comporta, quanto à sua constante dielétrica e tangente de perdas, em função da temperatura;
- Aplicar os materiais obtidos em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, na montagem de estruturas de empacotamento eletrônico – LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*).
- Otimizar as adaptações realizadas no forno de microondas utilizado neste trabalho, a fim de tornar possível a utilização do mesmo em diferentes processamentos de materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAYRAKTAR, E.; KATUNDI, D. Development of a new aluminium matrix composite reinforced with iron oxide (Fe_3O_4). **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 38, n. 1, p. 7-14. 2010.
- [2] LEONG, E. W. W. **Development of Advanced Materials Using Microwave**. 2007. 201 p. Thesis (Doctor of Philosophy) – Department of Mechanical Engineering. University of Singapore, Singapore, 2007.
- [3] KRUG, F. J. (Org.). **Métodos de Decomposição de Amostras**. 4ª Ed. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2003. 187 p.
- [4] RAO, K. L.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, vol. 11, p. 882-895. 1999.
- [5] MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, vol. 20, p. 1-47. 1991.
- [6] ALMEIDA, F. J. M. de. **Obtenção de vidros fosfatados contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo, 67p. 2006.
- [7] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 494, n. 1-2, p. 175-189. 2010.
- [8] ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NOBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação por microondas. **Química Nova**, vol. 27, n. 6, p. 1012-1015, 2004.
- [9] ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, vol. 20, n. 6, p. 638-643. 1997.
- [10] KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas. **Cerâmica**, v. 52, p. 50-56. 2006.

- [11] SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V.; MATTOS, M. C. S. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com microondas em reações de poliadicação. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 557-559. 2000.
- [12] KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, p. 316-319. 2007.
- [13] SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667. 2002.
- [14] BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas – Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904. 2001.
- [15] RAMBO, C. R. **Obtenção de sílica e carvão de silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de R. F.** Dissertação (Mestrado em Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear). Universidade de São Paulo, 89p. 1997.
- [16] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmica em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10. 2007.
- [17] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. **Cerâmica**, v. 53, p. 218-226. 2007.
- [18] SALMORIA, G. V. **O uso da energia de microondas em reações orgânicas.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 75p. 1996.
- [19] KATZ, J. D. Microwave sintering of ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 22, p. 153-170. 1992.
- [20] GUIOTOKU, M. **Obtenção de partículas submicrométricas de carbono a partir de celulose utilizando carbonização hidrotérmica por microondas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, 139p. 2008.

- [21] CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave processing of materials. **Annual Reviews of Materials Science**, v. 26, p. 299-331. 1996.
- [22] FLIFLET, A. W.; BRUCE, R. W.; KINKEAD, A. K.; FISCHER, R. P.; LEWIS, D.; RAYNE, R.; BENDER, B.; KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, E. Application of microwave heating to ceramic processing: Design and initial operation of a 2.45 GHz single-mode furnace. **Plasma Science**, v. 24, n. 3, p. 1041-1049. 1996.
- [23] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, v. 30, p. 1055-1071. 1999.
- [24] GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 233-238. 1997.
- [25] VOS, B.; MOSMAN, J.; ZHANG, Y.; POELS, E.; BLIEK, A. Impregnated carbon as a susceptor material for low loss oxides in dielectric heating. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 173-182. 2003.
- [26] AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 3, p. 480-485. 1998.
- [27] GOLDSTEIN, A.; TRAVITZKY, N.; SINGURINDY, A.; KRAVCHIK, M. Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2067-2072.
- [28] CAVA, R. J. Dielectric materials for applications in microwave communications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 54-62. 2001.
- [29] PANNEERSELVAM, M.; RAO, K. J. A microwave method for the preparation and sintering of β' -SiAlON. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 663-674. 2003.
- [30] KATSUKI, H.; KAMOCHI, N.; KOMARNENI, S. Novel energy-saving materials for microwave heating. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4803-4807. 2008.
- [31] SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. Adaptação de forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 376-380. 2006.

[32] KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice**. American Chemical Society, Washington DC. 1988.

[33] REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996. 540p.

[34] SARAIVA, D. B. **Materiais elétricos**, Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A., 1988. 251p.

[35] CLAUSSEN, N.; PABST, R.; LAHMANN, C. P. Influence of microstructure of Al₂O₃ and ZrO₂ on Klc. **British Ceramic Proceedings**, v. 2, p. 139. 1975.

[36] KELLY, A. **Mechanical and physical behavior of metallic and ceramic composites**. Andersen, S. I. Ed. Riso, Denmark: Riso National Laboratories. 1988.

[37] CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite**, Chapman and Hall, United Kingdom, 1993. 431p.

[38] COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, v. 49, p. 168-173. 2003.

[39] HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; PORTUGAL Jr., U. L.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio MgAl₂O₄ via “sol-gel”. **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120. 2005.

[40] VITA In Ceram Spinell. “Directions for use fabrication of framework in the slip-casting technique”, p. 1-17. 2002.

[41] LOURENCO, A. A. C. **Produção, processamento e caracterização de espinélio para aplicação odontológica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 89p. 2008.

[42] GOMES, K. Q. **Caracterização estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 185p. 2003.

[43] CHENG, J.; ROY, R.; AGRAWAL, D. Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic

- composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1561-1563. 2001.
- [44] ZHANG, Q. L.; YANG, H.; ZOU, J. L.; SUN, H. P. Sintering and dielectric properties of Al_2O_3 ceramics doped by TiO_2 and CuO . **Journal of Electroceramics**, v. 18, p. 225-229. 2007.
- [45] SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons $CoTi$ e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 2, p. 255-263. 2009.
- [46] ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA**. Dissertação (Mestre em Ciências). Universidade de São Paulo, 129p. 2010.
- [47] KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina, 279p. 2005.
- [48] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71. 1969.
- [49] GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento portland**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo, 273p. 2009.
- [50] BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários engenheirados com expansão controlada para painéis de siderurgia.
- [51] GHOSH, A.; DAS, S. K.; BISWAS, J. R.; TRIPATHI, H. S.; BANERJEE, G. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel. **Ceramics International**, v. 26, p. 605-608. 2000.
- [52] GAO, W.; SAMMES, N. M. **An introduction to electronic and ionic materials**. Singapore. B & JO Enterprise, 1999. 357p.

[53] RICHESON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 2 ed., New York, 1992. 851 p.