

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA ASSISTIDA POR
MICRO-ONDAS DE CARBETO DE ZIRCÔNIO**

Juan Pablo Yasnó Gaviria

São Carlos-SP
2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA ASSISTIDA POR
MICRO-ONDAS DE CARBETO DE ZIRCÔNIO**

Juan Pablo Yasnó Gaviria

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ruth H. G. A. Kiminami

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos-SP

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Y29sr

Yasnó Gaviria, Juan Pablo.

Síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de carbeto de zircônio / Juan Pablo Yasnó Gaviria. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

53 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cerâmica. 2. Síntese. 3. Micro-ondas. 4. Carbetos refratários. I. Título.

CDD: 620.14 (20ª)

VITAE DO CANDIDATO

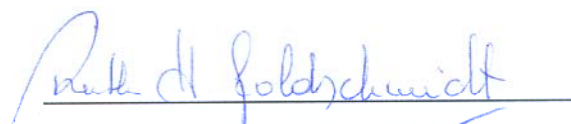
Engenheiro Físico, Universidad del Cauca, Colômbia (2011)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

JUAN PABLO YASNÓ GAVIRIA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 12 DE SETEMBRO DE 2013.

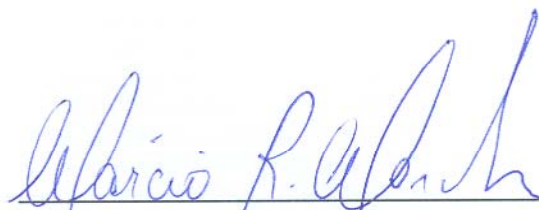
BANCA EXAMINADORA:



RUTH H. G. A. KIMINAMI
ORIENTADORA
PPG-CEM/UFSCAR



CARLOS ALBERTO FORTULAN
EESC/USP



MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPG-CEM/UFSCAR

AGRADECIMENTOS

A Deus por me amparar e me guiar a todo momento.

À minha família pelo imenso amor, apoio e incentivo.

À Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami pela orientação, confiança e incentivo durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos e pessoas especiais que fazem parte da minha vida.

Aos meus colegas do LaSP e LaDProM, especialmente ao Rodolfo pela sua ajuda no laboratório.

Aos funcionários e professores do DEMa.

Ao PPG-CEM.

Ao CNPq.

RESUMO

Uma das maiores motivações para o desenvolvimento de novas rotas de síntese é a necessidade contínua de métodos rápidos e eficientes em termos energéticos, que permitam a obtenção de materiais com características e propriedades diferenciadas em nível tecnológico. O uso de micro-ondas na síntese de materiais tem gerado um grande interesse na pesquisa científica devido a sua rapidez, simplicidade e eficiência energética. Entre os diversos métodos de síntese que podem ser auxiliados pela energia de micro-ondas, a redução carbotérmica é um dos mais simples e eficazes na produção de diversos tipos de pós cerâmicos. A redução carbotérmica convencional é usada na obtenção de diversos tipos de carbetos incluindo o de zircônio (ZrC), um material altamente refratário, potencialmente útil em aplicações de alta temperatura que exhibe estabilidade em estado sólido e boas propriedades termomecânicas e termoquímicas. Neste contexto, esta dissertação visa estudar a síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas para a obtenção de pós cerâmicos de ZrC a partir da mistura de pós de zircônia (ZrO_2) e negro de fumo (C). Os parâmetros de síntese avaliados nesta pesquisa foram a estequiometria dos reagentes, o método de conformação da mistura ZrO_2/C , a potência do micro-ondas, o tempo de reação e a pressão de argônio. As caracterizações mediante a difração de raios X (DRX) das amostras sintetizadas por este método revelaram que a formação da fase ZrC foi favorecida pelo controle dos seguintes parâmetros: aumento da potência e tempo de reação, conservação da estequiometria teórica $ZrO_2/C:1/3$, menor compactação da mistura peletizada antes da reação, e pressão moderada de argônio. As amostras de ZrC, com menor presença de fase secundária, foram caracterizadas pela determinação de área específica superficial (BET) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que, mediante a síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas, foi possível obter pós cerâmicos de ZrC com tamanho médio de partículas entre ~100-200nm, morfologia homogênea e em tempos de reação de apenas 30 minutos.

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM CARBIDE BY MICROWAVE-ASSISTED CARBOTHERMAL REDUCTION

ABSTRACT

One of the major motivations for the development of new synthesis routes is a continuing need for fast and energy-efficient methods that allow obtaining materials with differentiated technological characteristics and properties. The use of microwaves in materials synthesis has generated great interest in the scientific research due to its speed, simplicity and energy-efficiency. Among different synthesis methods which can be assisted by microwave energy, the carbothermal reduction is the most simple and effective method in ceramic materials production. The conventional carbothermal reduction is used to obtain zirconium carbide (ZrC). In this context, the purpose of this work was to study the synthesis by microwave-assisted carbothermal reduction of ZrC using a mixture of zirconia (ZrO_2) and carbon black (C). The synthesis parameters evaluated in this work were: stoichiometry, ZrO_2/C -forming process, microwave power, reaction time and pressure of inert gas (argon). Characterization by X-ray diffraction (XRD) analysis of the samples synthesized by this method showed that the formation of ZrC phase was enhanced by controlling the following parameters: microwave power and reaction time increases, conservation of theoretical stoichiometry $\text{ZrO}_2/\text{C}:1/3$, less compression of the pelleted mixture before the reaction and moderate pressure of argon. The samples with the highest ZrC content were characterized by specific surface area (BET) and scanning electron microscopy (SEM). These characterizations revealed that microwave-assisted carbothermal reduction synthesis produced ZrC samples with average particle size of ~100-200nm, near the nanometer range, homogeneous morphology and reaction time of 30 minutes.

PUBLICAÇÕES

Congresso Nacional

YASNÓ, J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Síntese de ZrC por redução carbotérmica assistida em micro-ondas. 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 3 a 6 de junho/2012-Curitiba-PR.

YASNÓ, J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Síntese do ZrC por redução carbotérmica assistida por micro-ondas e seu efeito no tamanho de partículas. 57° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 19 a 22 de maio/2013-Natal-RN.

Congresso Internacional

YASNÓ, J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Microwave-assisted synthesis of ZrC by carbothermal reduction. MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY 2013 CONFERENCE & EXHIBITION, 27 a 31 de outubro/2013-Montreal-QC-Canadá.

Artigo

YASNÓ, J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Microwave-assisted synthesis of ZrC by carbothermal reduction. INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS (Submetido).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Material de estudo.....	3
2.1.1 Carbetos de zircônio.....	3
2.2 Métodos de síntese.....	5
2.2.1 Redução carbotérmica.....	5
2.2.1.1 Mistura de pós.....	5
2.2.1.2 Síntese baseada em solução.....	9
2.2.2 Síntese de autopropagação a alta temperatura (SHS).....	10
2.2.2.1 Reações de autopropagação induzidas mecanicamente (MSRs).....	11
2.2.2.2 Síntese de autopropagação a alta temperatura ativada mecanicamente (MASHS).....	11
2.2.3 Deposição química em fase vapor.....	12
2.2.4 Co-redução-carburação.....	12
2.2.5 Metátese em estado sólido.....	12
2.2.6 Reação em estado sólido.....	12
2.2.7 Síntese assistida por micro-ondas.....	13
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Materiais.....	19
3.2 Metodologia.....	19
3.2.1 Preparação de ZrO ₂ /C.....	19

3.2.2 Caracterização dos pós.....	20
3.2.2.1 Difração de raios X.....	21
3.2.2.2 Área específica superficial.....	21
3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1 Caracterização dos precursores.....	23
4.2 Síntese de ZrC e caracterização microestrutural.....	26
5 CONCLUSÕES.....	45
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Tempos de reação dos métodos de síntese utilizados na obtenção de ZrC.....	17
Tabela 4.1	Área específica superficial e tamanho médio de partículas dos precursores.....	24
Tabela 4.2	Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO ₂ presentes nas misturas ZrO ₂ /C (1/3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo.....	29
Tabela 4.3	Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO ₂ presentes nas misturas ZrO ₂ /C (1/3,1;1/3,2 e 1/3,3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo.....	32
Tabela 4.4	Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO ₂ presentes nas misturas ZrO ₂ /C (1/3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo, com P _{Ar} =69kPa.....	34
Tabela 4.5	Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO ₂ presentes nas misturas ZrO ₂ /C sintetizadas na potência de 2,4kW durante diferentes tempos de reação, com P _{Ar} =69kPa.....	36
Tabela 4.6	Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO ₂ presentes nas misturas ZrO ₂ /C (1/3) preparadas pelo processo de peletização alternativo e sintetizadas na potência de 2,4kW durante diferentes tempos de reação, com P _{Ar} =34,5kPa.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura com empacotamento compacto cúbico (Pontos vermelhos) formado pelos átomos metálicos e os interstícios octaédricos ('O' branco), preenchidos com átomos de carbono [3].....	4
Figura 2.2	O diagrama de fase Zr-C [4].....	4
Figura 2.3	Representação esquemática que ilustra os esquemas envolvidos na primeira (a) e segunda etapa (b) da reação [16].....	8
Figura 2.4	Esquema de um forno de micro-ondas [42].....	14
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia utilizada na síntese por redução carbotérmica de ZrC.....	22
Figura 4.1	Difratograma de raios X da zircônia.....	23
Figura 4.2	Micrografia de MEV de ZrO ₂ , precursor de Zr.....	25
Figura 4.3	Micrografia de MEV do negro de fumo, precursor de C.....	26
Figura 4.4	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO ₂ /C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio (P _{Ar} =34,5kPa).....	27
Figura 4.5	Uma representação esquemática da transição m→t de ZrO ₂ e da fragmentação de t-ZrO ₂ [45].....	28
Figura 4.6	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO ₂ /C (1/3,1), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio (P _{Ar} =34,5kPa).....	31
Figura 4.7	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO ₂ /C (1/3,2), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio (P _{Ar} =34,5kPa).....	31
Figura 4.8	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO ₂ /C (1/3,3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio (P _{Ar} =34,5kPa).....	32
Figura 4.9	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO ₂ /C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e	

	atmosfera de argônio ($P_{Ar}=69\text{kPa}$).....	33
Figura 4.10	Representação esquemática do mecanismo de redução carbotérmica de ZrO_2/C , com base no modelo proposto por Berger <i>et al.</i> [14].....	34
Figura 4.11	Difratogramas de raios-x das misturas de ZrO_2/C (1/3,1;1/3,2 e 1/3,3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e atmosfera de argônio ($P_{Ar}=69\text{kPa}$).....	35
Figura 4.12	Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e atmosfera de argônio ($P_{Ar} =34,5\text{kPa}$), com o processo de peletização alternativo.....	37
Figura 4.13	Tamanho de cristalito das misturas ZrO_2/C (1/3), preparadas com o processo de peletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.....	40
Figura 4.14	Área específica superficial BET das misturas ZrO_2/C (1/3), preparadas com o processo de peletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.....	41
Figura 4.15	Tamanho médio de partículas das misturas ZrO_2/C (1/3), preparadas com o processo de peletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.....	41
Figura 4.16	Micrografias de MEV dos pós das misturas ZrO_2/C (1/3), sintetizadas com o processo de peletização alternativo, reagidas durante (a) 15 min. (b) 20 min. (c) 25 min. e (d) 30 min.....	42

1 INTRODUÇÃO

Os carbetos refratários são compostos formados por carbono e outros elementos de menor ou aproximadamente igual eletronegatividade, os quais apresentam um elevado ponto de fusão ($>1800^{\circ}\text{C}$) e um elevado grau de estabilidade química. A este grupo pertence o carbeto de zircônio (ZrC), que é uma cerâmica de ultra-alta temperatura (UHTC) e de grande importância industrial devido à sua potencialidade em aplicações que exigem resistência a elevadas temperaturas e à abrasão, por exemplo, ferramentas de corte e peças resistentes ao desgaste, revestimentos usados na indústria nuclear, cadinhos usados na indústria mecânica, pontas e matrizes emisoras de campo elétrico, fases de endurecimento de superligas ou particulados reforçados nos compósitos e receptores volumétricos solares. Sua obtenção é onerosa e exigente devido a suas propriedades excepcionais.

Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos para obter ZrC, mas a redução carbotérmica de ZrO_2 é o método industrial mais usado devido à sua simplicidade e facilidade no controle da granulometria, pois um dos maiores inconvenientes é a prolongada exposição a altas temperaturas, que resulta em um tamanho de partícula relativamente grande do material.

O uso de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento possui várias vantagens frente às técnicas convencionais de aquecimento, como economia de energia, considerável redução do tempo de processamento, altas taxas de aquecimento (limitadas, em teoria, apenas à potência usada) e a obtenção de microestruturas finas e uniformes.

Diante disso, a proposta da presente dissertação objetiva estudar a síntese por redução carbotérmica com o uso de micro-ondas como uma fonte alternativa de aquecimento visando à diminuição do tempo da síntese e à obtenção de pós cerâmicos submicrométricos de ZrC. Variações dos parâmetros críticos da síntese, tais como: estequiometria e método de peletização da mistura, potência e tempo de reação no micro-ondas e pressão de argônio, foram realizadas visando à otimização da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Material de estudo

É bem conhecido que as propriedades dos materiais dependem dos elementos que o constituem e do seu arranjo atômico. Sendo assim, será feita inicialmente uma abordagem neste sentido sobre o material de estudo, suas propriedades e suas aplicações.

2.1.1 Carbetto de zircônio (ZrC)

O carbeto de zircônio é um material cerâmico constituído pelos elementos zircônio (Zr) e carbono (C), o qual combina as propriedades características dos metais e das cerâmicas, tais como boa condutividade térmica e elevada dureza, devido à mistura das ligações iônicas, covalentes e metálicas que estão presentes simultaneamente na sua estrutura cristalina do tipo NaCl [1,2]. Esta estrutura cristalina (Figura 2.1) apresenta um empacotamento compacto cúbico formado pelo metal no qual os átomos de carbono preenchem os interstícios octaédricos. Neste composto a ligação metal-metal é relativamente fraca e a ligação metal-carbono é forte. A última é muito mais covalente do que iônica. É por isso que este carbeto intersticial tem maior ponto de fusão e dureza do que seu metal hospedeiro. Por exemplo, o zircônio funde a 1850°C, enquanto que o carbeto de zircônio funde a 3420°C, isto é, uma proporção de 1,9 [3]. Sua estrutura apresenta o grupo espacial *fm3m* com um parâmetro de rede de 0.4698 nm, um peso molecular de 104.41g/mol, uma densidade de 6.59 g/cm³ e uma composição de ZrC_{0.55} para ZrC_{0.99} [4].

O ZrC é um material altamente refratário que exibe uma boa condutividade térmica, uma baixa absorção de nêutrons e uma sensibilidade fraca ao dano por irradiação [3]. Apresenta um elevado ponto de fusão (3420°C sem decomposição), uma capacidade calorífica C_p de 37.8 J(mole.K)⁻¹, um coeficiente de expansão térmica de 6.7x10⁻⁶ °C⁻¹, um coeficiente de condutividade térmica de 20.5 W(m.°C)⁻¹, uma resistividade elétrica de 45±10

$\mu\Omega\cdot\text{cm}$, uma dureza Vickers de 25.5 GPa e um módulo de elasticidade na faixa de 350-440 GPa [4]. O diagrama de fase Zr-C é mostrado na figura 2.2.

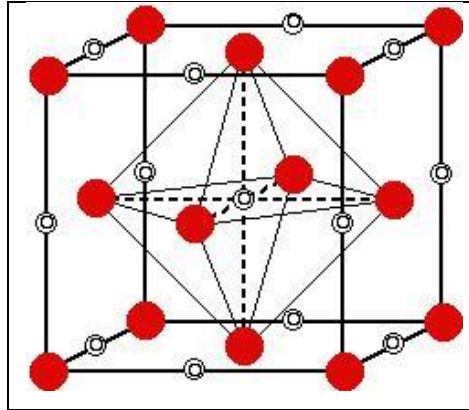


Figura 2.1 Estrutura com empacotamento compacto cúbico (Pontos vermelhos) formado pelos átomos metálicos e os interstícios octaédricos ('O' branco), preenchidos com átomos de carbono [3].

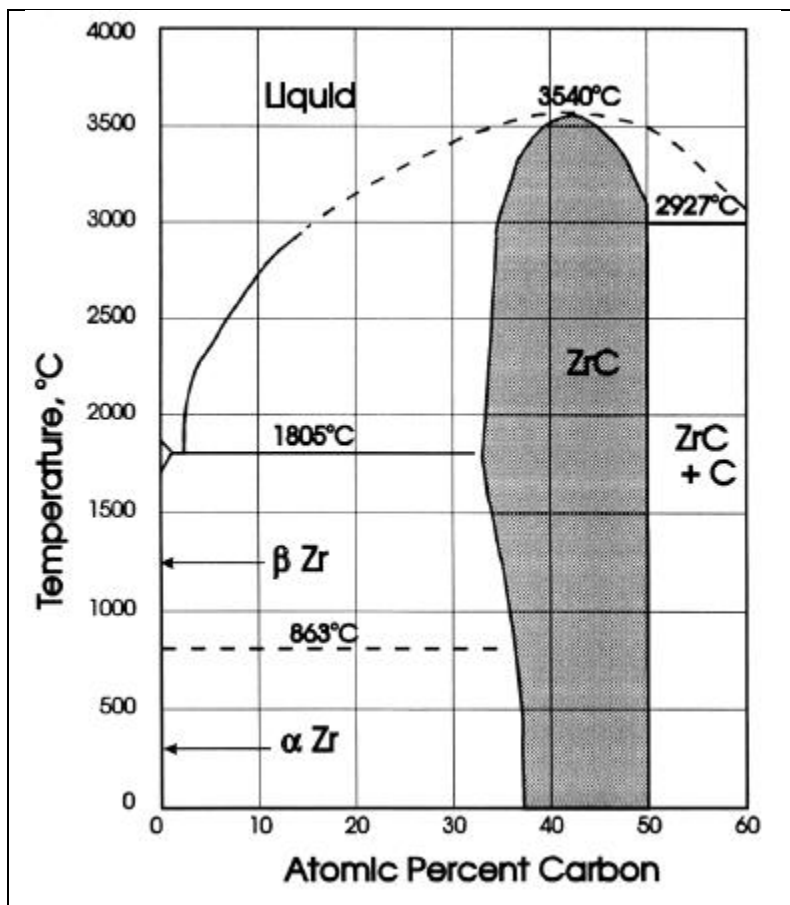


Figura 2.2 O diagrama de fase Zr-C [4].

Devido a seu elevado ponto de fusão ($>3000^{\circ}\text{C}$), este material pode ser considerado como uma cerâmica de ultra-alta temperatura (UHTC). Das UHTCs, as cerâmicas baseadas no ZrC são sistemas consideravelmente novos e muito promissores para aplicações de alta temperatura [5], tendo em conta também sua estabilidade de fase em estado sólido e suas boas propriedades termomecânicas e termoquímicas [6].

A combinação dessas propriedades faz do ZrC um material refratário potencialmente útil em aplicações, tais como:

- Receptores volumétricos solares [3].
- Revestimento para partículas de combustível atômico (tória e urânio) nas usinas de energia nuclear de fissão [4,7].
- Ferramentas de corte e peças resistentes ao desgaste [8].
- Cadinhos usados na indústria mecânica [9].
- Pontas e matrizes emisoras de campo elétrico [10].
- Fase de endurecimento de superligas ou particulados reforçados nos compósitos [11].

As aplicações de ZrC na indústria podem ser limitadas devido a seu elevado preço e à dificuldade para obtê-lo livre de impurezas [4].

2.2 Métodos de síntese

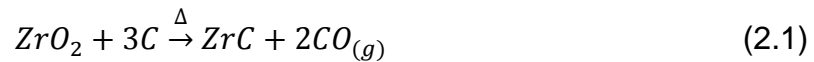
Os carbetos refratários geralmente não existem em estado natural. A síntese deles é onerosa e exigente, pois são materiais altamente refratários e quimicamente inertes. Eles não podem ser processados por técnicas metalúrgicas convencionais. As propriedades variam consideravelmente devido às diferenças no processamento [3]. Nesse contexto, a seguir serão abordados alguns métodos utilizados na síntese de ZrC.

2.2.1 Redução carbotérmica

2.2.1.1 Mistura de pós

Devido à sua entalpia de formação relativamente grande ($\Delta H_f^0=207.1 \text{ KJ.mol}^{-1}$), o ZrC é convencionalmente sintetizado e fabricado por redução

carbotérmica de ZrO_2 a uma temperatura elevada [12]. Esse método é baseado na redução do óxido metálico em uma mistura com carbono para formar o carbeto. A reação característica é dada por [13-15]:



Berger *et al.* [14] propõem que a formação de ZrC por meio de processos de redução carbotérmica de ZrO_2 pode acontecer em três etapas:

- Formação de CO no início por uma reação de estado sólido entre a zircônia (ZrO_2) e as partículas de carbono. No final desta etapa, há formação de ZrO_{2-x} , não há incorporação de carbono nas partículas de óxido, e o CO é regenerado pela conversão imediata de CO_2 em CO no carbono sólido.
- Formação de oxicarbeto de zircônio (ZrC_xO_y) cúbico. O CO atua como um agente redutor e, simultaneamente, desproporciona a superfície, que é rica em defeitos reticulares e que permite a incorporação de carbono na estrutura do cristal. O CO_2 é gerado e imediatamente convertido em CO no carbono sólido. Portanto, as partículas de óxido são as precursoras para o oxicarbeto formado.
- Substituição do oxigênio pelo carbono no ZrC_xO_y . A transferência de massa é realizada pelo mesmo mecanismo da etapa anterior.

De acordo com este modelo de reação, o óxido é reduzido e a transferência de massa é realizada por CO com a formação de CO_2 .

O modelo mais recente que aborda os mecanismos de formação de ZrC por redução carbotérmica de ZrO_2 , estudado por Troiliard *et al.* [16], propõe que a formação de ZrC pode acontecer em duas etapas:

- Desestabilização dos precursores, carbono e zircônia, com formação das espécies gasosas ZrO e CO, que por processos de condensação vão formar oxicarbeto de zircônio primário, rico em oxigênio, rodeado por uma camada rica em oxigênio e zircônio, cuja função é regular o intercâmbio de espécies do oxicarbeto com o meio gasoso. A nucleação heterogênea do oxicarbeto acontece no interior do carbono devido a que entre as espécies gasosas ZrO e CO, a segunda apresenta uma remoção mais lenta, portanto, não tem

tempo suficiente para se movimentar longe do seu sítio de desestabilização, permitindo uma nucleação preferencial na área do carbono.

- Formação na camada externa de oxidocarbeto de zircônio secundário, rico em carbono, devido à ausência da espécie gasosa ZrO nas partículas de oxidocarbeto e ao aumento do teor de carbono nessa camada. Acontece um processo de difusão entre os oxidocarbeto primário e secundário a fim de obter uma composição homogênea. O oxigênio extraído do oxidocarbeto primário é removido progressivamente devido a que a atmosfera é rica em CO.

Uma representação esquemática das etapas deste modelo, de acordo com Troillard *et al.* [16], está ilustrada na figura 3.3, na qual também se considera a transferência de massa através de CO com a formação de CO₂.

Maitre *et al.* [15] conseguiram obter ZrC pela redução carbotérmica de ZrO₂ e C em um forno convencional a uma temperatura de 1460°C durante 12 horas em atmosfera de argônio. As amostras apresentaram partículas de ZrC com um tamanho médio micrométrico (>1µm) [15]. Troillard *et al.* [16] conseguiram obter ZrC pela redução carbotérmica de ZrO₂ e C em um forno convencional a 1750°C durante 8 horas em atmosfera de argônio. Depois da reação, foi necessário um processo de peneiramento a seco (40µm) para remover os aglomerados da zircônia que não reagiu. Finalmente, as amostras apresentaram partículas de ZrC com um tamanho na faixa de 300-500nm. Gendre *et al.* [17,18] conseguiram obter ZrC pela redução carbotérmica de ZrO₂ e C em um forno convencional a 1750°C durante 8 horas em atmosfera de argônio. Depois da reação, foi necessário um processo de peneiramento a seco (40µm) para remover os aglomerados da zircônia que não reagiu. Finalmente, as amostras apresentaram partículas de ZrC com um tamanho na faixa de 300-500nm e aglomerados de 1-5µm.

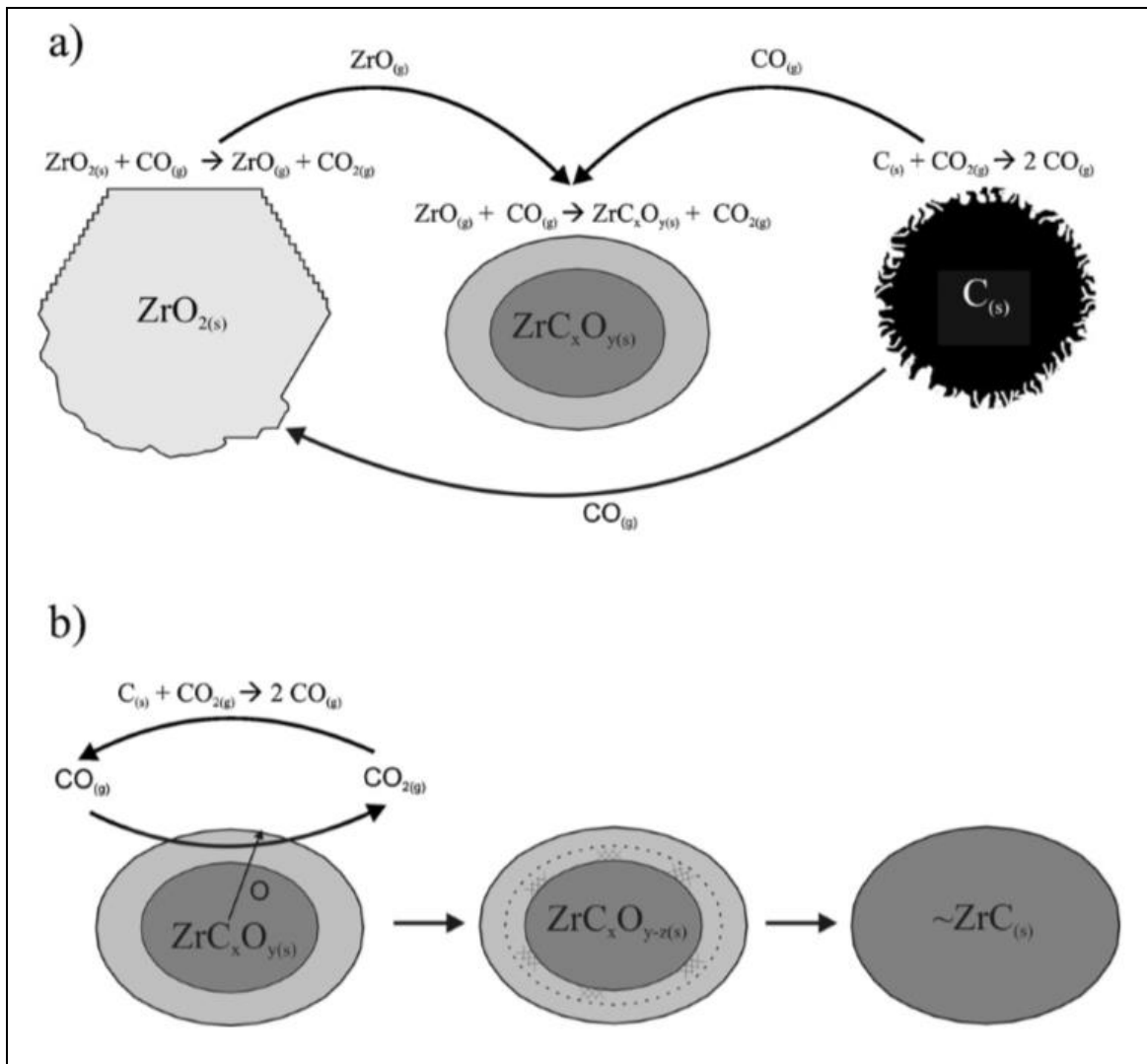


Figura 2.3 Representação esquemática que ilustra os esquemas envolvidos na primeira (a) e segunda etapa (b) da reação [16].

O uso de misturas de pós na obtenção do ZrC geralmente tem as seguintes vantagens [19]:

- ✓ O método de processamento é relativamente simples.
- ✓ O custo das matérias-primas pode ser relativamente baixo.
- ✓ É relativamente fácil de controlar-se a composição, isto é, a relação de Zr/C no produto final.

No entanto, as temperaturas de reação requeridas são relativamente elevadas (1800-2200°C) com tempos de espera de várias horas ou mais. Isto é porque os reagentes não são misturados em uma escala fina, portanto, as distâncias de difusão são relativamente longas. Os tamanhos de partícula dos

produtos tendem a ser relativamente grandes, devido às grandes dimensões das partículas dos precursores e às elevadas temperaturas que são necessárias para a reação [19], dificultando a obtenção de pós com tamanhos na escala submicrométrica e/ou nanométrica.

2.2.1.2 Síntese baseada em solução

Os métodos mais comuns de síntese baseada em solução envolvem a preparação de soluções com precursores contendo Zr e C. Os precursores são, muitas vezes, compostos metal(Zr)-orgânicos (como uma fonte de Zr) e orgânicos (como uma fonte de C) que são solubilizados em um solvente comum para atingir uma escala molecular na mistura. Isto é geralmente seguido pelas reações de hidrólise/condensação. As soluções são secadas para remover o solvente, e o produto sólido (normalmente um gel, pó, ou fibra) é pirolisado para formar uma mistura fina de C e ZrO₂. Estas misturas são subsequentemente reduzidas carbotermicamente para formar ZrC [19].

Alguns autores conseguiram obter pós de ZrC por este método utilizando diferentes precursores. Sacks *et al.* [20] utilizaram como precursores: o n-propóxido de zircônio (como uma fonte de Zr), a acetilacetona (como modificador químico) e o glicerol ou uma resina fenólica (como uma fonte de C), com tratamentos térmicos superiores a 1600°C, durante 2 horas, em argônio. As amostras apresentaram um tamanho de cristalito na faixa de 100-130nm. Dollé *et al.* [21] utilizaram o n-propóxido de zircônio (como uma fonte de Zr), o ácido acético (como modificador químico) e a sacarose (como fonte de C), com tratamentos térmicos de 1400-1600°C, durante 3 horas, em argônio. As amostras apresentaram um tamanho de cristalito na faixa de 93-150nm, mas foram necessários tratamentos térmicos posteriores para aumentar a pureza do carbetos. Chu *et al.* [22] utilizaram uma solução de nitrato de zircônio (como uma fonte de zircônio) e ureia/glucose (como uma fonte de C), com tratamentos térmicos a 1500°C durante 3 horas. As amostras obtidas apresentaram um tamanho médio de partículas de 120-180nm. Yan *et al.* [23] utilizaram o oxiclreto de zircônio (como uma fonte de Zr) e o quitosan (como uma fonte de C), com tratamentos térmicos a 1550°C durante 2 horas. As

amostras obtidas apresentaram um tamanho médio de partículas de 3 μ m. Ang *et al.* [24] utilizaram o n-propóxido de zircônio (como uma fonte de Zr) e o álcool furfúrico (como uma fonte de C), com tratamentos térmicos a 1450°C durante 2 horas, para obter amostras de ZrC com tamanho médio de partículas na escala nanométrica. No entanto, antes do tratamento térmico se requerem longos tempos para preparar o gel (>5horas).

O ZrC pode ser formado a temperaturas moderadas, usando precursores que tenham sido preparados por métodos de processamento baseados em solução. Alguns dos precursores são relativamente baratos. No entanto, os compostos metal(Zr)-orgânicos são relativamente caros e a preparação do gel vai aumentar o tempo da síntese [19,22].

2.2.2 Síntese de autopropagação a alta temperatura (SHS)

O método faz uso de reações altamente exotérmicas, que podem ser iniciadas pelo aquecimento convencional de uma mistura em pó em um forno ou pelo aquecimento local de uma parte da amostra (por exemplo, usando uma bobina de fio aquecido eletricamente). Uma vez que a reação é iniciada, uma onda de combustão propaga-se através do material. Em outras palavras, a reação continua espontaneamente uma vez iniciada e o calor é libertado durante a reação [19].

Na síntese típica, os reagentes são geralmente pós finos, misturados e prensados em um pellet para aumentar um contato íntimo entre eles. A mistura é colocada em um recipiente refratário e sintetizada no vácuo ou em atmosfera inerte [25]. Li *et al.* [26] conseguiram obter ZrC por este método, usando como reagentes pós de ZrO₂, negro de fumo e Mg como agente redutor. A mistura foi submetida a 5 horas de moagem e a 24 horas de secagem. Depois da prensagem, a amostra foi sintetizada em atmosfera de argônio. No entanto, foi necessário aplicar tratamentos de lavagem ácida para remover o MgO, e tratamentos térmicos posteriores (1500-1700°C) para aumentar a pureza do produto, que resultaram em um aumento do tamanho médio de partículas de ZrC de 335nm para 800nm. Song *et al.* [27] conseguiram obter ZrC por este método, usando Zr, negro de fumo e Al. A mistura foi submetida a 5 horas de

moagem e a 3 horas de secagem, e depois queimada em atmosfera de argônio. As amostras apresentaram partículas com tamanho médio de 60-150nm.

A reação entre Zr e C é exotérmica, mas a preparação de ZrC utilizando misturas de pó grosseiro geralmente requer temperaturas relativamente altas para iniciar a reação. No entanto, esta pode ser acelerada por vários métodos, tais como: o uso de partículas finas de Zr ou de aditivos, e aplicação de energia mecânica (por exemplo, através de processos de moagem/trituração) [19].

A síntese mecanoquímica ou ligação mecânica geralmente envolve a moagem de misturas de pós elementares. As partículas de pó são fragmentadas e soldadas a frio gerando uma mistura íntima de partículas reagentes em escala nanométrica. Como o ZrC tem um calor de formação relativamente grande, a reação é autossustentada uma vez iniciada. As vantagens são a redução do tamanho de cristalito, a acumulação de defeitos nas partículas de pó, que introduzem energia adicional ao sistema reagente e, portanto, reduzem efetivamente a barreira de ativação para as reações [3]. De acordo com a literatura, uma desvantagem é a contaminação do produto final pelo desgaste do equipamento usado durante a moagem [12]. O processo que combina simultaneamente ou sucessivamente a moagem (MA) e uma reação SHS é usado para aumentar a reatividade dos pós a verde [25].

2.2.2.1 Reações de autopropagação induzidas mecanicamente (MSRs)

Neste método, a reação SHS ocorre durante a moagem dentro do moinho de esferas, após o mesmo tempo de ativação, quando o pó atinge um estado crítico bem definido [25]. Yen [28] conseguiu obter ZrC por esse método, usando pós elementares de Zr e C, com um tempo de moagem de 2.5 horas (não especificaram o tamanho médio de partículas de ZrC).

2.2.2.2 Síntese de autopropagação a alta temperatura ativada mecanicamente (MASHS)

Este método consiste de uma etapa de moagem de alta energia de curta duração, seguida da SHS [19]. Tsuchida *et al.* [29] conseguiram obter ZrC por

esse método, usando Zr metálico e grafite natural, com um tempo de moagem de 45 minutos. A moagem foi interrompida a cada 15 minutos, para remover a amostra que ficou aderida às bolas e às paredes laterais do recipiente. As amostras obtidas apresentaram um tamanho médio de partículas de $ZrC > 1\mu m$.

2.2.3 Deposição química em fase vapor

O pó é precipitado a partir da fase gasosa. Este processo dá um pó muito fino contendo muito poucas impurezas, e de grande uniformidade, portanto, fácil de sinterizar. No entanto, o processo é lento e oneroso [3]. Alguns autores reportam a obtenção de revestimentos de ZrC em fibras de carbetos de silício por reações de transporte em fase gasosa. No processo foram usados zircônio metálico, cristais de iodo e tetrafluoreto de carbono. Os tempos de aquecimento foram de até 40 horas [19].

2.2.4 Co-redução-carburação

Li *et al.* [30] conseguiram sintetizar ZrC por este método, utilizando como reagentes $ZrCl_4$ (como uma fonte de Zr), CCl_4 (como uma fonte de C), e Na (como agente redutor), os quais foram aquecidos em autoclave, a temperaturas na faixa de 500-650°C, durante 12 horas. Foi necessária a lavagem ácida para remover NaCl e outras impurezas.

2.2.5 Metátese em estado sólido

Este método consiste na reação de Al_4C_3 com cloretos anidros dos metais de transição em uma ampola evacuada, em um gradiente de temperatura de 200-1000°C, durante dois dias, para produzir carbetos de metais de transição e tricloreto de alumínio. Nartowski [31] sintetizou ZrC usando como reagente $ZrCl_4$ entre outros carbetos, não detalhando os resultados finais específicos ao ZrC.

2.2.6 Reação em estado sólido

Wang *et al.* [32] sintetizaram ZrC utilizando como precursores ZrO_2 , LiO_2CO_3 e Mg, os quais foram aquecidos em autoclave, a uma temperatura de

600°C durante 20 horas. As amostras de ZrC obtidas apresentaram tamanho médio de partículas de 20-40nm, no entanto, foram necessários processos de lavagem com etanol, ácido clorídrico e água destilada, para tirar as impurezas, e de secagem (5 horas).

2.2.7 Síntese assistida por micro-ondas

O uso de micro-ondas como fonte de energia no processamento cerâmico (síntese, recuperação, remoção de fases, fabricação, consolidação e processos de pós-fabricação), especialmente em altas temperaturas (>1500°C), tem um crescente interesse em virtude do potencial para a diminuição nos custos de produção, com economia de energia e redução no tempo de processamento [33]. Mediante esse método, o grupo de pesquisas coordenado pela Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami, LaDProM/DEMa/UFSCar, tem obtido vários sucessos na síntese de materiais cerâmicos [34-38].

A seguir, serão abordados alguns conceitos básicos da radiação eletromagnética correspondente às micro-ondas e de sua interação com a matéria. No sentido clássico, considera-se que a radiação eletromagnética é um tipo de onda que consiste nos componentes de um campo magnético e de um campo elétrico perpendiculares entre si, e a sua vez, perpendiculares à direção de propagação. Ela é caracterizada por intervalos de comprimentos de onda (λ) e por atravessar o vácuo à velocidade da luz ($c=3 \times 10^8$ m/s). O comprimento de onda da radiação eletromagnética está relacionado com a frequência (ν (Hz)), de acordo com a seguinte equação [39]:

$$c = \lambda * \nu \quad (2.2)$$

O comprimento de onda das micro-ondas está compreendido na faixa de 1 mm a 1m (na faixa de frequências de 0,3 a 300 GHz). Uma parte grande de seu espectro é usada para fins de comunicação, e apenas faixas estreitas de frequência centradas em 915 MHz e 2,45 GHz são permitidas para fins de processamento de materiais [40].

A geração de radiação eletromagnética resulta em aceleração de cargas. Para conseguir alta energia e frequências necessárias ao aquecimento por micro-ondas, a maioria das fontes são tubos de vácuo, os quais incluem

diferentes dispositivos a válvula (Magnetrons, TWT e Klystrons). Os magnetrons são também usados nos fornos de micro-ondas domésticos [41]. A figura 2.4 apresenta o esquema de um forno de micro-ondas. Os elétrons são acelerados do cátodo para o ânodo mediante a aplicação de uma diferença de potencial constante. A presença de um forte campo magnético (eletroímã) faz com que eles descrevam uma trajetória curva e em espiral, produzindo radio frequência (RF). Posteriormente, ocorrerá a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas serão guiadas por um guia de onda até a cavidade contendo o material a ser aquecido. As paredes metálicas do forno absorvem muito pouco da energia. A maior parte é refletida e dissipada para evitar que as micro-ondas danifiquem a válvula [42].

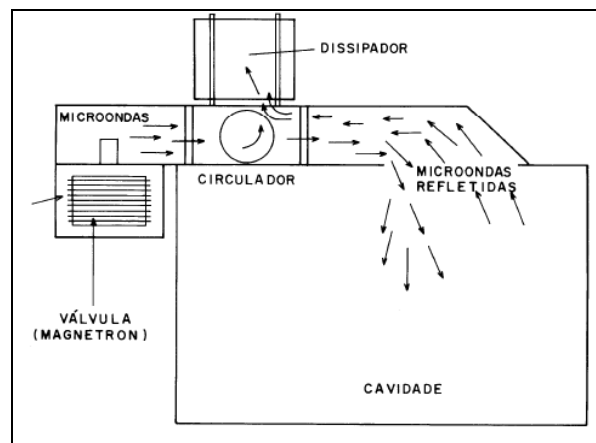


Figura 2.4 Esquema de um forno de micro-ondas [42].

O mecanismo pelo qual a matéria absorve a energia de micro-ondas é chamado aquecimento dielétrico. Neste contexto, uma propriedade importante é a mobilidade dos dipolos e a habilidade para orientá-los na direção do campo elétrico [43]. A absorção das ondas de micro-ondas em um material dielétrico está relacionada com a sua permissividade complexa, ϵ^* , que é composta pela constante dielétrica (ϵ') e pelo fator de perda dielétrica (ϵ''), sendo ambos, função da frequência da radiação (ω) [33]:

$$\epsilon_{(\omega)}^* = \epsilon'_{(\omega)} - i\epsilon''_{(\omega)} = \epsilon_0(\epsilon'_{r(\omega)} - i\epsilon''_{r(\omega)}) \quad (2.3)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo ($8.86 \times 10^{-12} \text{F/m}$), ϵ'_r a constante dielétrica relativa e ϵ''_r o fator de perda dielétrica relativa. A constante dielétrica é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de

campo elétrico, enquanto que o fator de perda é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material. Quando as micro-ondas penetram, através de um material dielétrico, o campo elétrico interno, gerado dentro do volume afetado, induz ao movimento translacional das cargas livres e ligadas, como íons ou elétrons, e rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses movimentos induzidos, devido à inércia elástica e forças de atrito, causa perdas e atenua o campo elétrico. Como consequência dessas perdas, ocorre o aquecimento do material. Assim, de forma geral, tem-se que a radiação de micro-ondas pode interagir com os materiais através de processos de polarização ou condução [33].

Outro termo geralmente usado para expressar a resposta dielétrica é a tangente de perda ($\tan \delta$) [41]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4)$$

A tangente de perda indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material, isto é, a perda de energia devido ao tempo necessário para tal polarização. Esse tempo provoca uma diferença na corrente induzida no dielétrico, que é definida em termos do ângulo δ . O produto da frequência da radiação (ω) e do fator de perda dielétrica (ε'') é equivalente a uma condutividade dielétrica (σ), que engloba todos os efeitos de dissipação de energia [33]:

$$\sigma = \omega\varepsilon'' \quad (2.5)$$

A potência absorvida por unidade de volume, considerando-se que o campo elétrico é uniforme em todo o volume, é dada por [40]:

$$P = \frac{1}{2}(\omega\varepsilon''E^2 + \omega\mu''H^2) = \omega(\varepsilon''E_{RMS}^2 + \mu''H_{RMS}^2) \quad (2.6)$$

Onde E_{RMS}^2 e H_{RMS}^2 são os valores RMS (Root Mean Square) dos campos elétricos e magnéticos internos, e μ'' é o fator de perda magnética. Portanto, a potência dissipada em um corpo cerâmico durante o processamento com micro-ondas está diretamente relacionado com a frequência aplicada (ω) e a condutividade do material (σ). Quando um campo elétrico penetra e propaga-se dentro de um material, sofre uma atenuação. Esta pode ser descrita pela profundidade de penetração (D), que é definida como a distância a partir da superfície onde o campo é reduzido a 0,368 do seu valor inicial [40].

$$D = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\varepsilon_r''(\sqrt{1+\tan^2 \delta})-1}} \quad (2.7)$$

Em geral, os materiais podem ser classificados em três categorias, com respeito a sua interação com as micro-ondas [44]:

- Refletores de micro-ondas (profundidade de penetração próxima de zero): Como metais em bulk e ligas, que são usados na fabricação de guias de micro-ondas.
- Transmissores de micro-ondas (profundidade de penetração grande): São transparentes às micro-ondas, como as cerâmicas, que não têm qualquer elemento de transição. São usados para fazer utensílios e recipientes para a realização de reações químicas em micro-ondas.
- Absorvedores de micro-ondas (profundidade de penetração intermediária): Constituem a classe mais importante de materiais para a síntese em micro-ondas. Eles absorvem a energia do campo das micro-ondas e aquecem-se muito rapidamente.

A síntese assistida por micro-ondas é geralmente muito mais rápida, limpa e econômica do que os métodos convencionais. A natureza exata da interação das micro-ondas com os reagentes durante a síntese de materiais é um pouco incerta e especulativa [44]. No entanto, assume-se que a transferência de energia das micro-ondas para o material ocorre através dos mecanismos descritos anteriormente.

A síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas é uma técnica que vem sendo estudada devido às várias vantagens que apresenta em relação à reação em forno convencional. Uma das principais é a economia de tempo e de energia que este processo envolve [38, 45]. Kozuka e Mackenzie [46] sintetizaram, por redução carbotérmica usando micro-ondas, uma variedade de carbetos, tais como: TiC, NbC e TaC. Os precursores utilizados foram TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ e grafite (como fonte de carbono). As reações ocorreram em um forno de micro-ondas comercial operando a 2,45 GHz, com uma potência de 700 W e durante 20 minutos em atmosfera de argônio. Os resultados constataram que esse processo é viável.

Das *et al.* [47] sintetizaram compósitos de ZrC-SiC através da redução carbotérmica assistida por micro-ondas, usando como precursores ZrO_2 , SiO_2 , $ZrSiO_4$ e carbono amorfo. As reações ocorreram em um forno de micro-ondas operando a 2,45 GHz, com uma potência máxima de 700 W, em tempos de duração extremamente curtos (30 minutos).

A tabela 2.1 apresenta os tempos de reação usados nos diferentes métodos de síntese de ZrC estudados neste capítulo. De acordo com estes resultados, a redução carbotérmica assistida por micro-ondas pode ser um método de síntese promissório na obtenção de pós cerâmicos de ZrC em menores tempos de reação.

Tabela 2.1 Tempos de reação dos métodos de síntese utilizados na obtenção de ZrC

Método de síntese	$t_{\text{reação}}$ (horas)	Referência
Metátese em estado sólido	48	[31]
Deposição química em fase vapor (CVD)	40	[19]
Reação em estado sólido	20	[32]
Co-redução-carburacão	12	[30]
Redução carbotérmica por mistura de pós	8-12	[15-18]
Síntese de autopropagação a alta temperatura (SHS)	5	[26,27]
Reação de autopropagação induzidas mecanicamente (MSRs)	2,5	[28]
Redução carbotérmica baseada em solução	2-3	[20-24]
Reação de autopropagação induzidas mecanicamente (MASHS)	0,75	[29]
Redução carbotérmica assistida por micro-ondas do compósito <u>ZrC-SiC</u>	0,5	[47]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e a metodologia utilizada no desenvolvimento desta dissertação. A metodologia consta da caracterização microestrutural dos precursores, assim como das misturas ZrO_2/C , preparadas com ajustes nos parâmetros de síntese, tais como: estequiometria, método de conformação, potência de irradiação de micro-ondas, tempo de reação e atmosfera inerte, para a otimização da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, área específica superficial e microscopia eletrônica de varredura.

3.1 Materiais

Os materiais usados na síntese de ZrC foram:

- Óxido de zircônio ou zircônia, marca ALDRICH, 99% de pureza.
- Negro de fumo, 99% de pureza.
- Álcool isopropílico, marca SYNTH, 99.5% de pureza.
- Gás argônio, marca White Martins, 99% de pureza.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação de ZrO_2/C

Inicialmente, foi feita a caracterização dos pós precursores por difratometria de raios X, método de adsorção de nitrogênio/hélio BET e microscopia eletrônica de varredura conforme será descrito. Esta caracterização foi imprescindível para o ajuste das propriedades finais do material. Depois de caracterizados os pós precursores, a zircônia (ZrO_2) e o negro de fumo (C) foram pesados inicialmente na quantidade estequiométrica de 1/3 (ZrO_2/C) e, posteriormente, variando de 1/3,1; 1/3,2 e 1/3,3 quando essa variação do incremento de carbono na reação foi avaliada. Essas misturas foram misturadas mecanicamente em álcool isopropílico em um agitador mecânico com hélice para atingir maior homogeneidade. As misturas foram

peletizadas, para dar um formato apropriado que permitiu uma maior área de contato das amostras com o ambiente gasoso, e secadas para remoção do álcool isopropílico. Nesta primeira etapa, além da avaliação da variação do carbono na reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas, dois métodos de peletização diferentes foram utilizados, o primeiro utilizando-se uma seringa, e o segundo um saquinho plástico (como processo alternativo de peletização), visando avaliar o seu efeito no produto final, devido à variação de pressão gerada durante a conformação dos pellets. Finalmente, a mistura peletizada foi transferida a um cadinho de alumina-mulita e, subsequentemente, reduzida carbotérmicamente em duas atmosferas diferentes de argônio: 34,5 e 69kPa, baseadas em trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisas LaDProM/DEMa/UFSCar [37,38], usando a energia de micro-ondas na frequência de 2,45 GHz e potências variando de 1,8; 2,1 e 2,4 kW em tempos de reação de 15 a 30 minutos, conforme ilustrado no fluxograma da figura 3.1. O equipamento usado foi um forno de micro-ondas semi-industrial, marca Cober Electronics, modelo MS6K.

Assim, variações dos parâmetros críticos da síntese, tais como estequiometria e método de peletização da mistura, potência e tempo de reação no micro-ondas e pressão de argônio, foram realizadas visando a otimização da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC.

3.2.2 Caracterização dos pós

A caracterização dos precursores e pós após a reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas foi realizada por difratometria de raios X, método de adsorção de nitrogênio/hélio BET e microscopia eletrônica de varredura conforme descritas a seguir. Esta caracterização foi imprescindível para o ajuste das propriedades finais do material. A caracterização dos pós depois da reação por redução carbotérmica assistida em micro-ondas também foi realizada para a determinação das fases presentes, determinação do tamanho de cristalito e morfologia conforme será descrito a seguir.

3.2.2.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural, como fases e simetria cristalina dos pós precursores e produtos da reação, foi realizada através da técnica de difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens, modelo 5100, com radiação $K\alpha_{(Cu)}$, com 2θ entre 25° e 80° e velocidade do goniômetro de aproximadamente $2^\circ/\text{min}$.

A verificação qualitativa das respectivas simetrias cristalinas dos pós foi realizada a partir da indexação dos perfis de difração de raios X, usando-se fichas padrões da base de dados, JCPDS-ICDD. Essa técnica permitiu avaliar a integridade das fases constituintes. A difração de raios X é baseada na lei de Bragg apresentada a seguir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde:

n: Ordem de difração;

λ : Comprimento de onda dos raios X;

θ : Ângulo de incidência dos raios X.

O tamanho médio de cristalito das amostras com os melhores resultados foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (padrão), usando-se a equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Onde:

k: Fator de correção Scherrer Ordem de difração;

λ : Comprimento de onda dos raios X;

β : Largura do pico a meia altura em radianos

θ : Ângulo de difração.

3.2.2.2 Área específica superficial

As medidas de área específica superficial das amostras foram realizadas através do método de adsorção de nitrogênio/hélio, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A técnica BET fornece um conjunto de informações que definem o tamanho e morfologia dos poros e área específica superficial. Para a realização dessa caracterização, foi usado um equipamento modelo ASAP-2020 Micrometrics. Essa técnica foi usada também para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente), usando-se a seguinte reação:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}} \quad (3.3)$$

Onde:

D_{BET} : Diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t : Densidade teórica do composto (g/cm^3);

S_{BET} : Área específica superficial (m^2/g).

3.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e a estimativa do tamanho de partículas primárias e secundárias das amostras, foram analisadas no microscópio eletrônico de alta resolução, marca Philips, modelo XL30-FEG. Os pós foram dispersos em álcool isopropílico e depositados sobre um porta-amostra de Al previamente polido. As amostras foram recobertas com Au, que atua como meio condutivo.

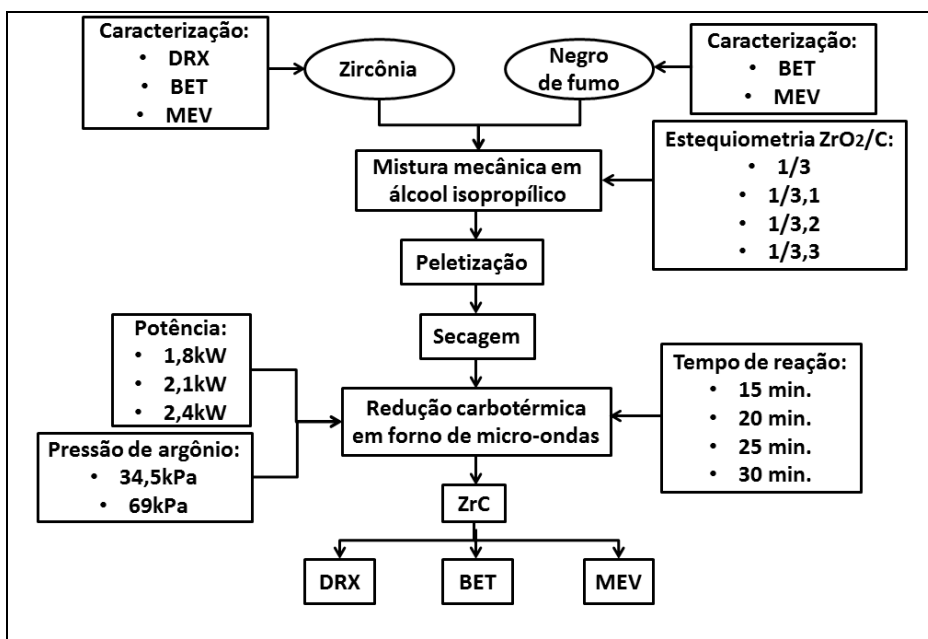


Figura 3.1 Fluxograma da metodologia utilizada na síntese por redução carbotérmica de ZrC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC. O capítulo foi dividido em três seções: caracterização dos precursores, preparação das misturas ZrO₂/C, e caracterização microestrutural dos pós de ZrC. Na preparação das misturas de ZrO₂/C, foram feitos os ajustes nos parâmetros da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas, tais como: estequiometria, conformação, potência, tempo de reação e pressão de argônio, visando a obtenção de pós cerâmicos de ZrC com características finais reproduzíveis e diferenciadas. Na última seção, caracterização microestrutural dos pós de ZrC, foram caracterizadas as amostras de ZrC que apresentaram os melhores resultados quanto à sua pureza e morfologia.

4.1. Caracterização dos precursores

A figura 4.1 apresenta os resultados de difratometria de raios X do precursor ZrO₂, utilizado como fonte de Zr. Por meio do difratograma, pode-se analisar que a única fase presente foi a zircônia monoclinica, segundo a base de dados JCPDS 37-1484.

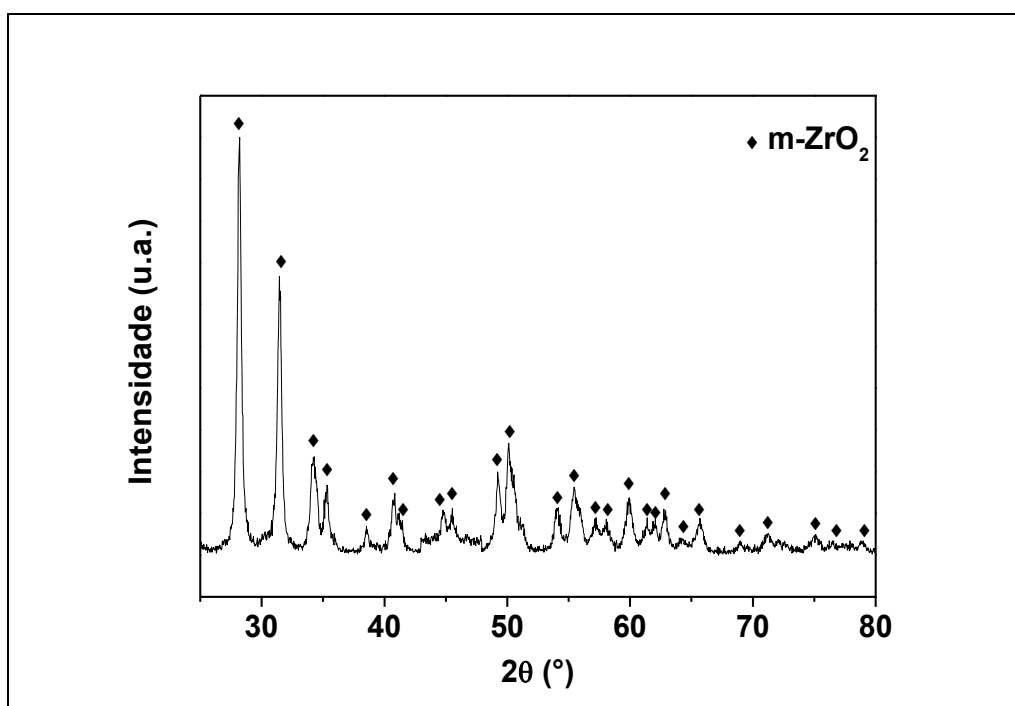


Figura 4.1 Difratograma de raios X da zircônia

O precursor negro de fumo, utilizado como fonte de C, apresenta uma estrutura amorfa [45], portanto, não foi caracterizado por difração de raios X. A tabela 4.1 apresenta os resultados de área específica superficial e tamanho médio de partículas da zircônia e do negro de fumo. As medições de área específica superficial dos precursores foram realizadas através do método BET, e os valores de tamanho médio de partículas foram calculados usando-se a equação 3.3 descrita no capítulo 2. Os precursores apresentam valores muito próximos de área específica superficial; no entanto, os valores de tamanho médio de partículas são muito diferentes. Esse resultado é devido a que no cálculo do tamanho médio de aglomerados de partículas dos precursores foi usada a equação 3.3, na qual o tamanho médio de aglomerados de partículas é inversamente proporcional à densidade, e como a densidade da zircônia ($\rho_{\text{ZrO}_2}=5,68\text{g/cm}^3$) e aproximadamente 3 vezes maior do que a densidade do negro de fumo ($\rho_{\text{C}}=1,80\text{g/cm}^3$); os aglomerados de partículas de zircônia são aproximadamente 3 vezes menores do que os de negro de fumo.

Tabela 4.1 Área específica superficial e tamanho médio de aglomerados de partículas dos precursores

Reagente	Área específica superficial BET (m²/g)	Tamanho médio de aglomerados de partícula (nm)
Zircônia (ZrO ₂)	31,38	33,7
Negro de fumo (C)	32,81	101,6

De acordo com a literatura, Maitre *et al.* [15] utilizaram zircônia e negro de fumo com tamanho médio de partículas de 3,1 μm e 0,2-0,3 μm , respectivamente, na redução carbotérmica convencional, levando à formação de pós de ZrC com tamanho médio de partícula micrométrico (>1 μm). Troliard *et al.* [16] utilizaram zircônia e negro de fumo com tamanho médio de partículas de 0,25 μm e 130nm, respectivamente, na redução carbotérmica convencional, levando à formação de pós de ZrC com tamanho médio de partícula na faixa de 300-500nm. Gendre *et al.* [17,18] utilizaram zircônia e negro de fumo com tamanho médio de partículas de 0,3 μm e 0,15 μm , respectivamente, na redução

carbotérmica convencional, levando à formação de pós de ZrC com tamanho médio de partícula na faixa de 300-500nm. Aumentos no tamanho de partículas dos precursores em combinação com as elevadas temperaturas de reação, necessárias na redução carbotérmica, resultaram na obtenção de pós com um tamanho médio de partículas maior [17]. Portanto, nesta dissertação, foram utilizados os mesmos precursores, mas com tamanho médio de partículas inferior visando à obtenção de pós de ZrC com um tamanho médio de partículas menores aos reportados na literatura por redução carbotérmica convencional.

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura dos precursores utilizados nesta pesquisa. Através das imagens, pode-se observar que as amostras apresentam morfologias uniformes e homogêneas. Na figura 4.2, observa-se que a zircônia tem partículas com tamanhos na escala nanométrica e menores do que os apresentados na figura 4.3, do negro de fumo, corroborando os resultados de tamanho médio de partículas, calculados anteriormente.

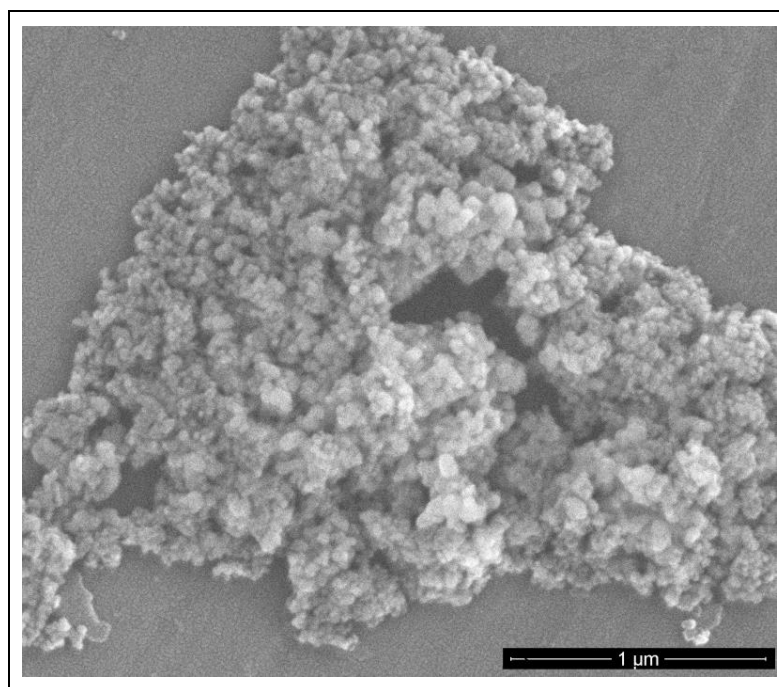


Figura 4.2 Micrografia de MEV de ZrO_2 , precursor de Zr.

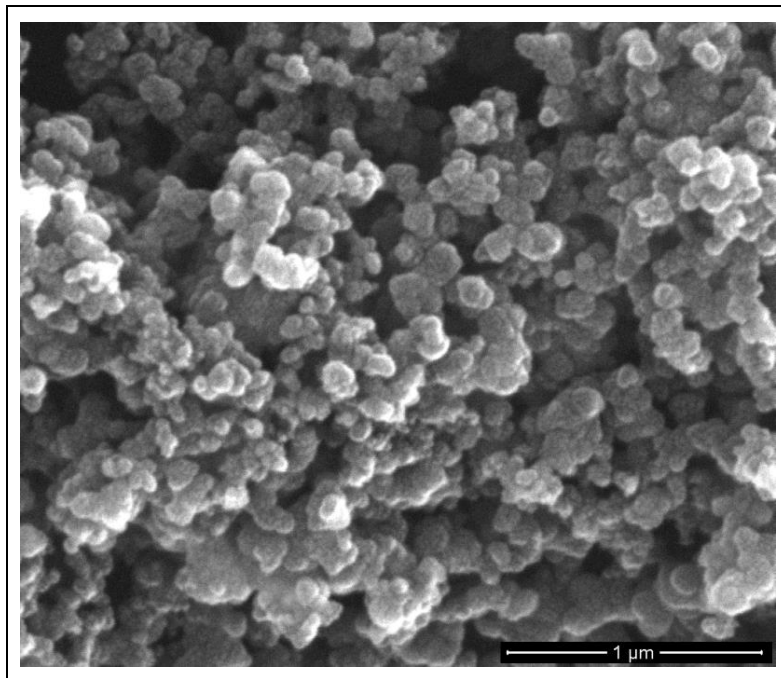


Figura 4.3 Micrografia de MEV do negro de fumo, precursor de C.

4.2 Síntese de ZrC e caracterização microestrutural

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos pós sintetizados pela reação carbotérmica assistida por micro-ondas e os efeitos dos ajustes nos parâmetros da síntese, tais como: estequiometria, conformação, potência, tempo de reação e pressão de argônio, visando a obtenção de pós cerâmicos de ZrC com características diferenciadas.

A figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X de misturas de zircônia e negro de fumo, com relação estequiométrica teórica de $ZrO_2/C:1/3$, submetidas a tempos de reação de 25 a 30 minutos, variando-se a potência no forno de micro-ondas, em atmosfera de argônio com uma pressão $P_{Ar} = 34,5 \text{ kPa}$. Nota-se, na figura 4.4, que a mistura $ZrO_2/C (1/3)$, submetida a uma potência de 1,8kW durante 25 minutos, apresentou picos de difração representativos das fases carbeto de zircônio (ZrC), zircônia monoclinica ($m-ZrO_2$) e zircônia tetragonal ($t-ZrO_2$), segundo as bases de dados JCPDS 73-477, 37-1484, e 88-1007, respectivamente. Os picos de difração de maior intensidade, correspondentes às fases ZrC e ZrO_2 , estão em uma relação $I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2} = 0,34$, que indica a presença majoritária da fase $m-ZrO_2$, como consequência de uma

redução parcial do óxido na mistura com o negro de fumo (C) para formar o carbeto.

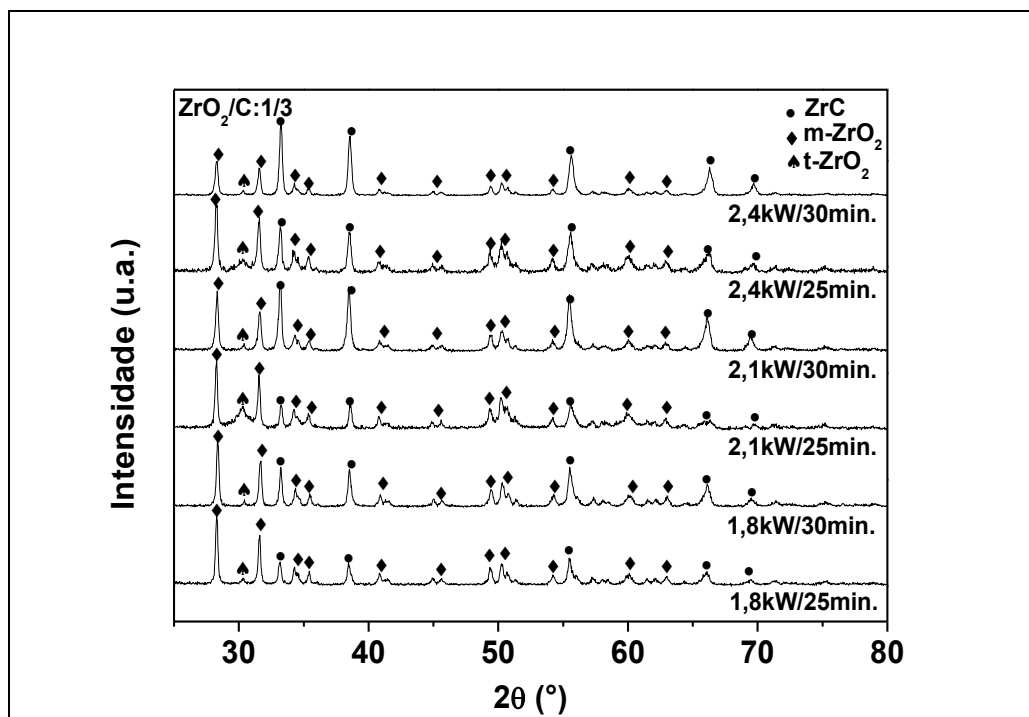


Figura 4.4 Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio ($P_{Ar}=34,5kPa$).

A presença de $t-ZrO_2$ pode ser explicada considerando-se o papel da irradiação de micro-ondas na conversão de ZrO_2 em ZrC [47], e o polimorfismo de ZrO_2 [15,48,49]. De acordo com Das *et al.* [45] que estudaram a preparação do compósito $ZrC-SiC$ por redução carbotérmica assistida por micro-ondas, a transformação polimórfica de $m-ZrO_2$ para $t-ZrO_2$ ocorreu em temperaturas próximas de $1000^\circ C$, entretanto eles sugerem que, como as partículas de $m-ZrO_2$ têm uma condutividade térmica muito baixa, somente a sua camada externa vai se transformar em $t-ZrO_2$ sob o aquecimento em micro-ondas, acarretando uma alteração de volume relativamente grande durante essa transformação. O resultado dessa grande alteração de volume é a formação de trincas na camada externa dessas partículas e sua posterior quebra em partículas pequenas de $t-ZrO_2$, ocorrendo o fenômeno conhecido como a fragmentação de $t-ZrO_2$, tal como se ilustra esquematicamente na figura 4.5, o

que explica a presença das fases m e t de ZrO_2 nas amostras aquecidas mediante o uso de micro-ondas.

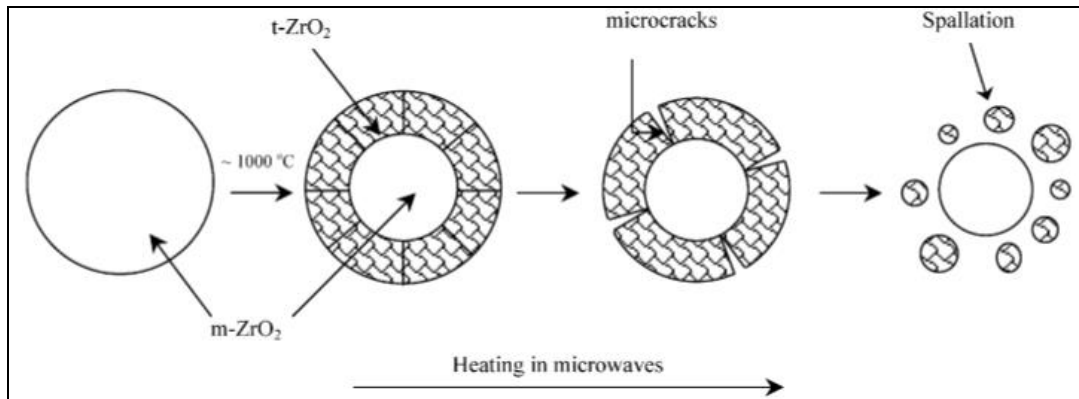


Figura 4.5 Uma representação esquemática da transição $m \rightarrow t$ de ZrO_2 e da fragmentação de $t-ZrO_2$ [47].

Além desse efeito, é importante considerar o polimorfismo de ZrO_2 e a sua estabilidade das fases cristalinas. De acordo com estudos da literatura, essa transformação $t \rightarrow m$ de ZrO_2 depende também do tamanho das partículas, tornando a fase $t-ZrO_2$ estável a altas temperaturas ($T > 1150^\circ$) e após resfriamento a T_{ambiente} , quando o tamanho de partícula estiver dentro da faixa nanométrica entre 8nm-100nm [40]. Assim, a presença de $t-ZrO_2$, na figura 4.4, obtida após reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas e formação de ZrC , pode ser o resultado de ambos os efeitos discutidos anteriormente, pela fragmentação das partículas e pelo tamanho nanométrico que apresentam, favorecendo a estabilidade da fase tetragonal de ZrO_2 à temperatura ambiente.

Na figura 4.4, a mistura ZrO_2/C (1/3), submetida a uma potência de 1,8kW durante 30 minutos, apresentou picos de difração das fases ZrC , $m-ZrO_2$ e $t-ZrO_2$, só que neste caso a relação entre os picos de maior intensidade das fases ZrC e ZrO_2 ($I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}=0,58$) foi maior do que a relação obtida na condição 1,8kW/25min., indicando que a desestabilização dos precursores, presentes na mistura, aumentou com o tempo de reação, de 25 para 30 min., que resultou no aumento de formação da fase ZrC e menor presença tanto de $m-ZrO_2$ como $t-ZrO_2$. Ao submeter a mistura a uma potência maior (2,1kW) durante 25 minutos, o difratograma apresentou uma relação menor entre os

picos de maior intensidade de $I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}=0,35$, não apresentando um aumento considerável na formação da fase ZrC quando comparado com a obtida na condição 1,8kW/25min. No entanto, quando o tempo de reação foi de 30 minutos, nessa mesma potência, a formação da fase ZrC avaliada pela relação dos picos de intensidade foi significativamente maior ($I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}=1,16$), indicando maior desestabilização dos precursores na mistura e maior nucleação de ZrC, comparadas com os resultados anteriormente discutidos.

Ao submeter a mistura durante 25 minutos a uma potência ainda maior (2,4kW), a formação da fase ZrC ($I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}=0,66$) foi maior quando comparada com as misturas obtidas em potências menores (1,8 e 2,1kW) e mesmo tempo de reação. Quando a mistura foi submetida a 2,4kW durante 30 minutos, os picos de difração da fase ZrC foram mais intensos do que os picos de m-ZrO₂ ($I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}=2,04$), como resultado de uma nucleação considerável de ZrC. As relações entre a relação entre os picos mais intensos das fases maioritárias de cada condição de síntese estão listadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO₂ presentes nas misturas ZrO₂/C (1/3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo

Potência (kW)	Tempo (min)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}
1,8	25	0,34
	30	0,57
2,1	25	0,35
	30	1,16
2,4	25	0,66
	30	2,04

De acordo com os resultados obtidos na figura 4.4 e na tabela 4.2, nota-se a evolução da fase ZrC durante o aumento do tempo de reação em cada potência utilizada. Este aumento de exposição da amostra à irradiação de micro-ondas permitiu uma maior interação das micro-ondas como a mistura ZrO₂/C, favorecendo a desestabilização de cada um dos componentes e a posterior nucleação de partículas de ZrC. A formação de ZrC também foi favorecida pelo aumento da potência, fato indicativo do aumento da

temperatura de reação. Esses resultados estão de acordo com os da literatura, pois a redução carbotérmica de ZrO_2 é um processo no qual os tempos da reação necessários são relativamente elevados [13,15,16].

Aumentos nos valores máximos utilizados de potência e tempo de reação possivelmente favoreceram a formação da fase ZrC, mas não foram considerados nesta parte experimental por limitações da estrutura do forno de micro-ondas utilizado nesta pesquisa.

Em virtude da presença de traços de m- ZrO_2 e t- ZrO_2 nos difratogramas da figura 4.4, decidiu-se modificar a estequiometria da mistura ZrO_2/C mediante aumentas no teor de carbono, visando favorecer uma maior interação com a zircônia que, de acordo com os resultados anteriores, não interagiu totalmente com as partículas de carbono no processo de formação de ZrC.

As figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas de misturas ZrO_2/C preparadas com aumentos de teor de negro de fumo de 3,33; 6,67 e 10%, respectivamente. Isto é, misturas ZrO_2/C com estequiometrias 1/3,1; 1/3,2 e 1/3,3. As amostras foram submetidas a tempos de reação de 25 a 30 minutos, variando-se a potência no forno de micro-ondas, em atmosfera de argônio com uma pressão $P_{Ar}=34,5kPa$.

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8, observa-se a formação da fase ZrC com o aumento do tempo de reação na mesma potência, ou com o aumento da potência no mesmo tempo de reação. Os dados das relações entre os picos mais intensos das fases maioritárias de cada mistura estão fornecidos na tabela 4.3.

Novamente, uma combinação de maiores potências e tempos de reação favoreceu a formação de ZrC. No entanto, nas misturas ZrO_2/C com estequiometrias 1/3,1; 1/3,2 e 1/3,3; a formação da fase ZrC na condição 2,4kW/30min foi menor quando comparada com a mistura ZrO_2/C com estequiometria 1/3; e, além disso, houve um aumento da fase t- ZrO_2 . O aumento do teor de carbono não teve o efeito esperado na transformação total de ZrO_2 em ZrC, conforme era esperado, mas sim na formação da fase t- ZrO_2 , especialmente a elevadas potências, fenômeno proposto para a continuidade desta pesquisa.

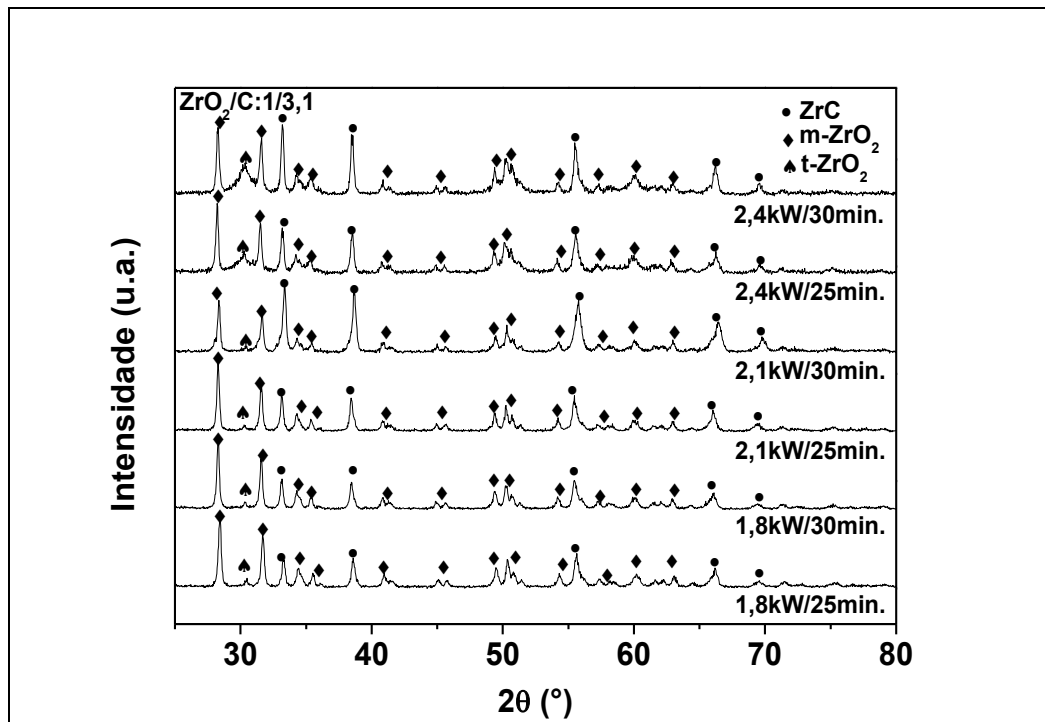


Figura 4.6 Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3,1), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio ($P_{Ar}=34,5kPa$).

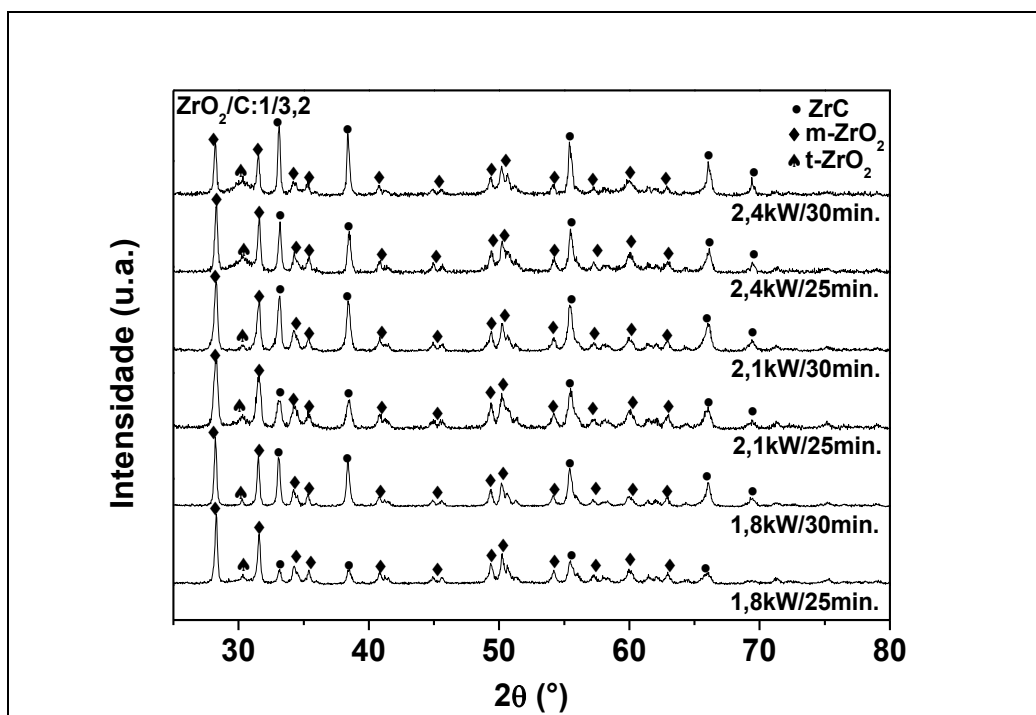


Figura 4.7 Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3,2), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio ($P_{Ar}=34,5kPa$).

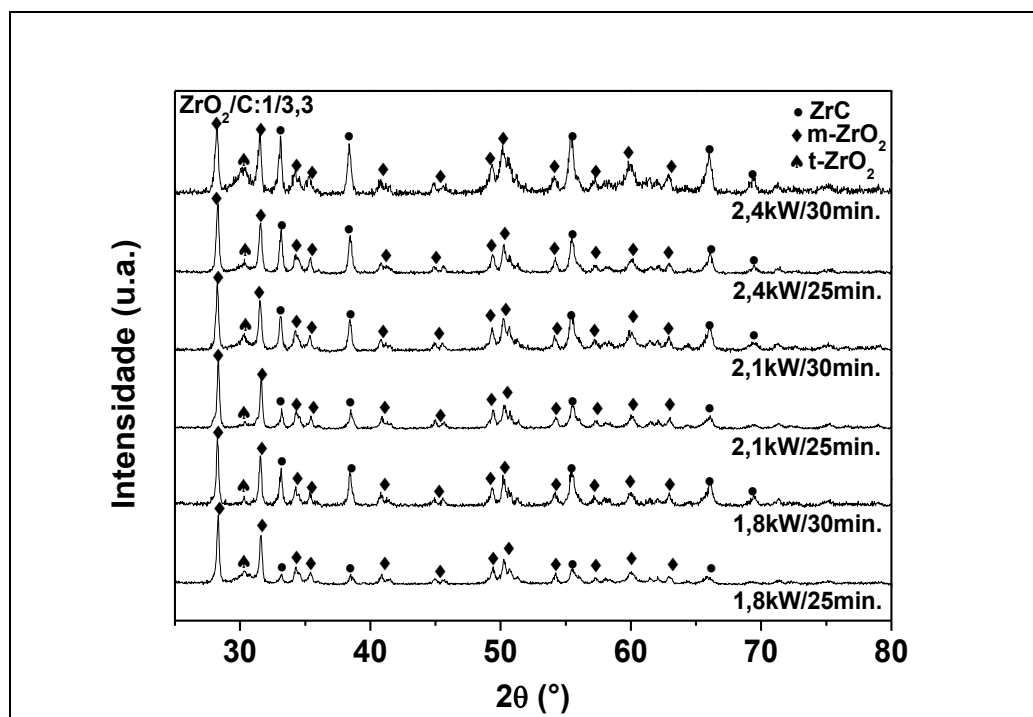


Figura 4.8 Difrátogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3,3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo em atmosfera de argônio ($P_{Ar}=34,5kPa$).

Tabela 4.3 Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m- ZrO_2 presentes nas misturas ZrO_2/C (1/3,1;1/3,2 e 1/3,3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo

Potência (kW)	Tempo (min)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2} ($ZrO_2/C:1/3,1$)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2} ($ZrO_2/C:1/3,2$)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2} ($ZrO_2/C:1/3,3$)
1,8	25	0,40	0,22	0,16
	30	0,45	0,71	0,56
2,1	25	0,53	0,41	0,30
	30	1,35	0,80	0,64
2,4	25	0,66	0,75	0,51
	30	1,04	1,28	0,86

De acordo com os resultados obtidos até o momento, nessas condições, a estequiometria que mais favoreceu a formação de ZrC nas misturas ZrO_2/C foi a mistura 1/3, que está de acordo com a estequiometria teórica da reação característica da redução carbotérmica de ZrO_2 , descrita pela equação 2.1.

Como ainda a presença da fase ZrO_2 nos difratogramas das misturas ZrO_2/C foi significativa, decidiu-se modificar a pressão de argônio para avaliar

se a atmosfera inerte que estava sendo utilizada era suficiente para favorecer a formação de ZrC. Como as anteriores misturas ZrO_2/C foram preparadas com uma pressão de argônio de 34,5kPa, neste caso a pressão foi dobrada arbitrariamente para um valor de 69kPa. A figura 4.9 apresenta os resultados de difratometria de raios X da mistura ZrO_2/C , com estequiometria 1/3, reagida nas potências 1,8; 2,1 e 2,4 kW e tempos de 25 e 30 minutos.

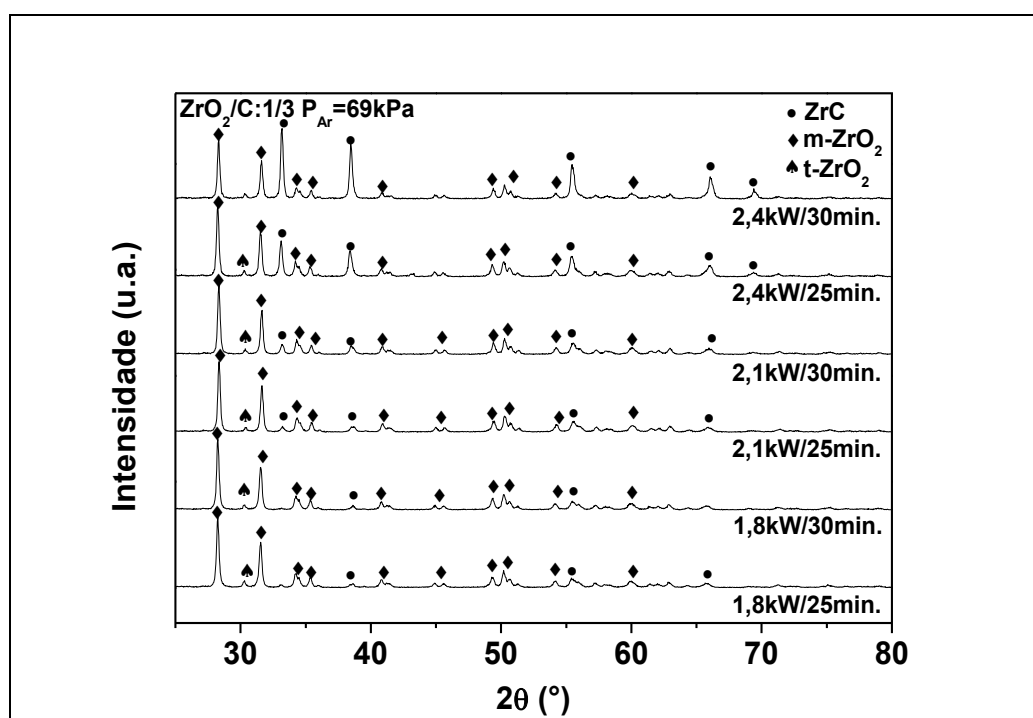


Figura 4.9 Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e atmosfera de argônio ($P_{Ar}=69kPa$).

Observou-se na figura 4.9 que aumentos do tempo de reação e da potência favoreceram a formação da fase ZrC. Os dados das relações entre os picos mais intensos das fases maioritárias de cada mistura foram novamente avaliados e estão apresentados na tabela 4.4. Para analisar o efeito do aumento da pressão de argônio na formação de ZrC, estes resultados foram comparados com os da figura 4.4 e tabela 4.2. Nota-se que o aumento da pressão de argônio de 34,5kPa para 69kPa, a formação da fase ZrC foi menor, resultado contrário ao esperado.

Tabela 4.4 Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO₂ presentes nas misturas ZrO₂/C (1/3) sintetizadas em diferentes condições de potência e tempo, com P_{Ar}=69kPa

Potência (kW)	Tempo (min)	I _{ZrC} /I _{m-ZrO₂}
1,8	25	0,04
	30	0,06
2,1	25	0,09
	30	0,14
2,4	25	0,51
	30	1,19

Para explicar estes resultados é importante considerar os modelos propostos sobre a redução carbotérmica a partir de misturas de ZrO₂ e C. De acordo com o modelo proposto por Berger *et al.* [14], o ZrO₂ é reduzido e a transferência de massa é realizada por CO com a formação de CO₂. Para um melhor entendimento deste modelo, na figura 4.10 se propõe uma representação esquemática das etapas envolvidas na reação.

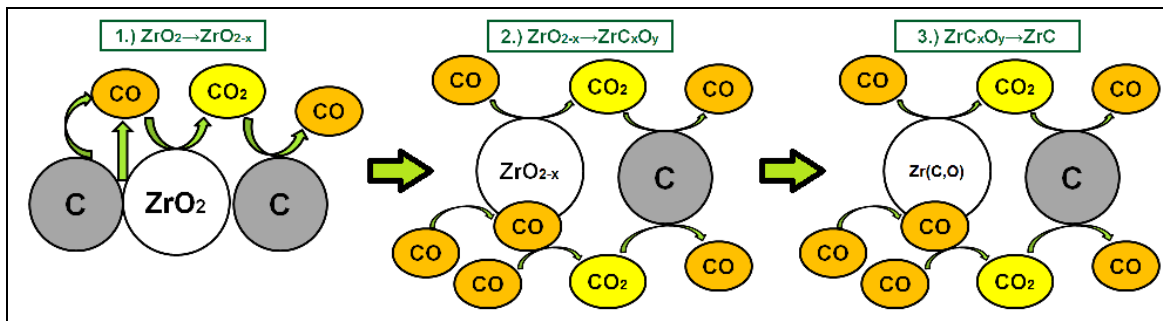


Figura 4.10 Representação esquemática do mecanismo de redução carbotérmica de ZrO₂/C, com base no modelo proposto por Berger *et al.* [14].

Portanto, com o incremento da pressão de argônio, o fluxo de gás foi maior, o qual deve ter arrastado maior quantidade de CO, gerado durante a reação, para longe da mistura, comprometendo a reação de formação de ZrC, pois, de acordo com este modelo da reação de redução carbotérmica, a transferência de massa é feita pelo CO [13,14]. O mesmo efeito foi observado por Chen [50], que estudou a influência da taxa de fluxo de gás inerte na redução de ZnO, e observou que a taxa de redução diminuiu com o incremento do fluxo do gás inerte, devido à perda do CO na reação, arrastado pelo gás.

De acordo com o modelo mais recente da redução carbotérmica de misturas de ZrO_2 e C, proposto por Troliard *et al.* [16], a formação de ZrC é gerada inicialmente por reações de co-condensação das espécies gasosas ZrO e CO, geradas durante a desestabilização dos precursores, portanto, com o incremento da pressão de argônio, o fluxo de gás foi maior, o qual deve ter arrastado maior quantidade de ZrO e CO, gerados durante a reação, para longe da mistura, comprometendo a reação de formação de ZrC.

Durante a execução da parte experimental do trabalho, também foram feitas reações com a pressão de argônio de 69 kPa, na potência 2,4kW, das misturas ZrO_2/C 1/3,1; 1/3,2 e 1/3,3. Os resultados de difratometria de raios X estão apresentados na figura 4.11, e os valores da relação entre os picos mais intensos das fases maioritárias nestes difratogramas estão apresentados na tabela 4.5. Observou-se que, para cada estequiometria, tanto o aumento da potência quanto o tempo de reação, favoreceram na formação da fase ZrC.

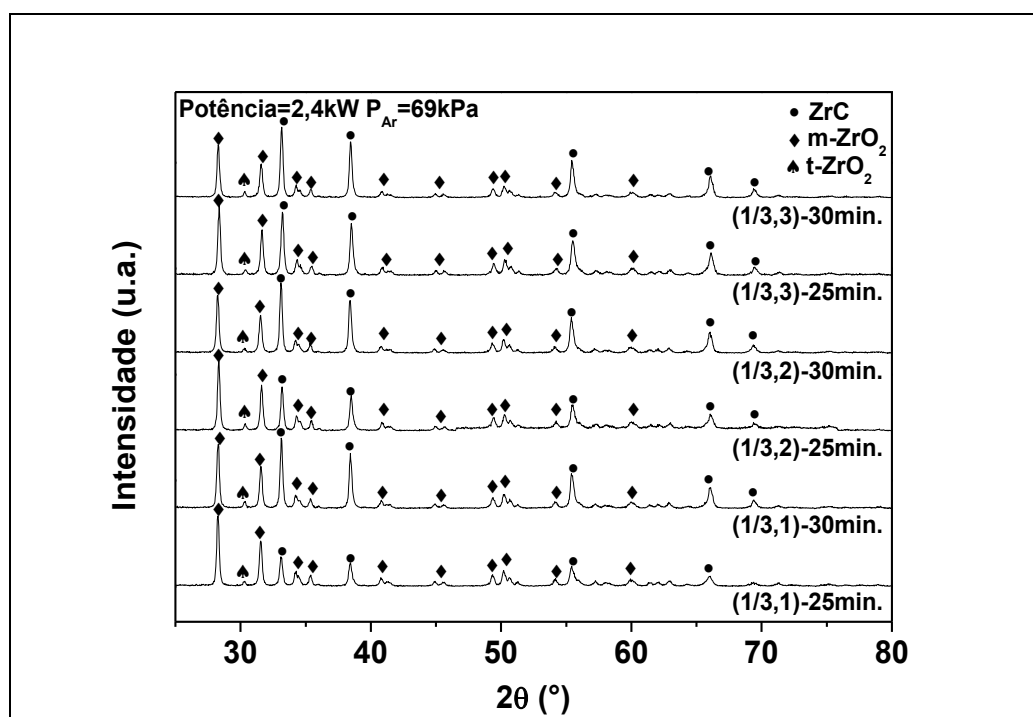


Figura 4.11 Difratogramas de raios-x das misturas de ZrO_2/C (1/3,1;1/3,2 e 1/3,3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e atmosfera de argônio ($P_{Ar}=69kPa$).

Tabela 4.5 Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e m-ZrO₂ presentes nas misturas ZrO₂/C sintetizadas na potência de 2,4kW durante diferentes tempos de reação, com P_{Ar}=69kPa

Estequiometria (Zr/C)	Tempo (min)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO2}
1/3,1	25	0,42
	30	1,10
1/3,2	25	0,63
	30	1,22
1/3,3	25	0,90
	30	1,33

Comparando esses resultados com os das figuras 4.6, 4.7 e 4.8, e tabela 4.3, pode-se perceber que somente na mistura com estequiometria 1/3,3 apresentou uma diferença perceptível correspondente a uma menor formação da fase t-ZrO₂. No entanto, o aumento da pressão de argônio não favoreceu, de uma maneira satisfatória, a diminuição da fase ZrO₂ na formação de ZrC.

Assim, de acordo com todos os resultados até o momento analisados, a melhor condição na obtenção da fase ZrC foi na potência de 2,4kW durante um tempo de reação de 30 minutos, com uma pressão de argônio de 34,5kPa e uma estequiometria na mistura ZrO₂/C de 1/3. Entretanto, além da fase de ZrC, observou-se a presença de ZrO₂.

Com o propósito de favorecer a total transformação da mistura ZrO₂/C em ZrC, decidiu-se modificar outro parâmetro do processo de síntese, desta vez, o método de conformação da mistura ZrO₂/C antes de ser submetida à redução carbotérmica assistida em micro-ondas. Como todas as amostras anteriores foram conformadas por extrusão usando-se uma seringa plástica descartável de polipropileno (com capacidade de 50 ml), desta vez se usou um saquinho plástico de polipropileno (de dimensões 10 x 20 x 0,008cm) como alternativa na peletização. Para avaliar a sua efetividade na síntese, foram preparadas misturas ZrO₂/C mantendo fixos os parâmetros ótimos obtidos dos resultados anteriores, isto é, estequiometria de 1/3, potência de 2,4kW e pressão de argônio de 34,5kPa.

A figura 4.12 apresenta os resultados de difratometria de raios X das misturas peletizadas usando um saquinho de polipropileno (processo de

peletização alternativo), e obtidas em diferentes tempos de reação. Os valores das relações entre os picos mais intensos das fases maioritárias estão apresentados na tabela 4.6.

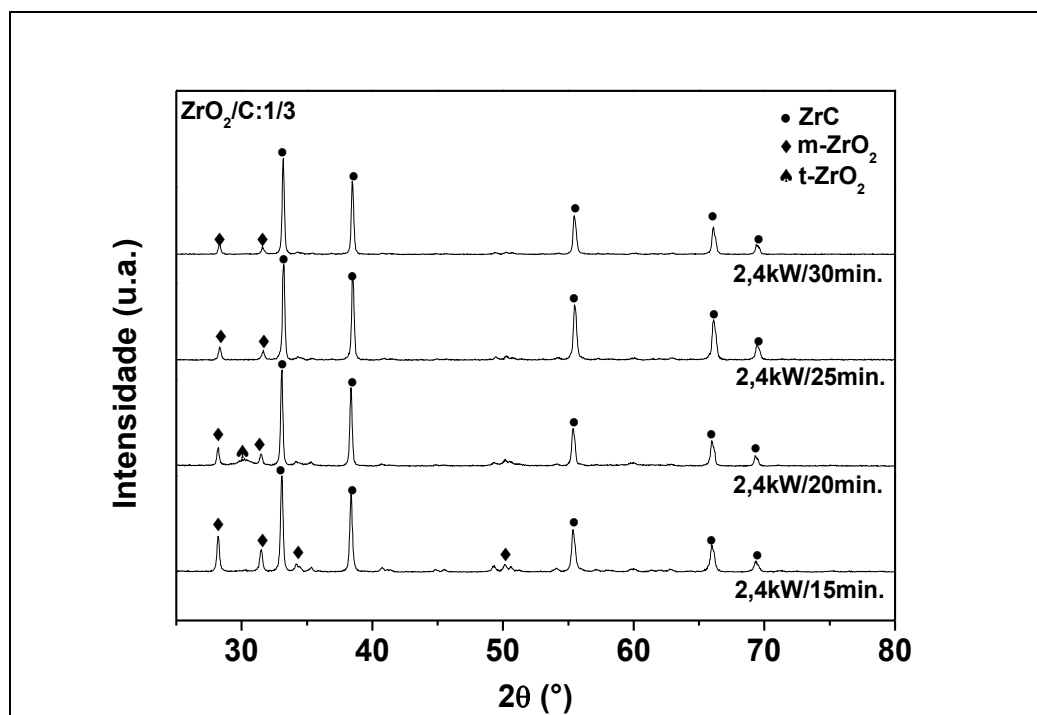


Figura 4.12 Difratogramas de raios X das misturas de ZrO_2/C (1/3), sintetizadas em diferentes intervalos de tempo e atmosfera de argônio ($P_{Ar} = 34,5kPa$), com o processo de peletização alternativo.

Tabela 4.6 Valores da relação entre os picos mais intensos das fases ZrC e $m-ZrO_2$ presentes nas misturas ZrO_2/C (1/3) preparadas pelo processo de peletização alternativo e sintetizadas na potência de 2,4kW durante diferentes tempos de reação, com $P_{Ar} = 34,5kPa$

Potência (kW)	Tempo (min)	I_{ZrC}/I_{m-ZrO_2}
2,4	15	2,66
	20	5,16
	25	6,98
	30	9,46

Nota-se na figura 4.12 que, com esta nova condição no processo de conformado, a transformação da mistura em ZrC foi mais efetiva, com maior formação de ZrC em menores tempos de reação, quando comparados com os

difratogramas obtidos na figura 4,4. Isto é corroborado quando se comparam os dados das tabelas 4.2 e 4.6. Os resultados foram surpreendentes, o que pode ser atribuído a dois aspectos: no primeiro, quando a mistura de ZrO_2/C foi conformada com a seringa plástica de polipropileno, a pressão de extrusão da massa foi maior, motivo pelo qual os pellets formados apresentaram maior compactação do que os pellets conformados com o saquinho plástico de polipropileno. Acredita-se que a diminuição na compactação gerou um aumento de porosidade na mistura, favorecendo a redução carbotérmica de ZrO_2/C assistida em micro-ondas. Nenhum estudo foi encontrado na literatura sobre a influência do método de peletização na redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrO_2/C . Para explicar este fenômeno devem-se considerar os modelos propostos sobre os mecanismos presentes na reação por redução carbotérmica de misturas ZrO_2/C .

Com base no modelo proposto por Berger *et al.* [14], parece ser que o aumento da porosidade na mistura ZrO_2/C favoreceu a formação de ZrC, devido a que o CO resultante da própria reação entre as partículas sólidas dos precursores encontra maior espaço para se difundir dentro da mistura por meio dos poros, além disso, as partículas de ZrO_2 têm maior área de contato com a atmosfera. Portanto, a transferência de massa e a desproporção da superfície das partículas de ZrO_2 são mais uniformes dentro da mistura, permitindo uma incorporação mais rápida de C na estrutura do cristal, com nucleação e crescimento de ZrC desde a superfície para o interior das partículas de ZrO_2 .

Com base no modelo proposto por Troliard *et al.* [16], parece ser que o aumento da porosidade na mistura ZrO_2/C favoreceu a formação de ZrC, devido a que a espécies gasosas, ZrO e CO, resultantes da desestabilização dos precursores encontram maior espaço para se difundir dentro da mistura por meio dos poros, além disso, as partículas de C têm maior área de contato com a atmosfera. Portanto, as reações de condensação entre as espécies gasosas acontecem de maneira mais rápida, permitindo a nucleação e maturação de ZrC nas proximidades das partículas de C.

O melhor resultado obtido da síntese de ZrC, de acordo com a figura 4.12 e a tabela 4.6, foi a mistura ZrO_2/C preparada com estequiometria 1/3

conformada, utilizando-se o saquinho plástico de polipropileno e reagida em potência 2,4kW durante um tempo de 30 minutos. Maitre *et al.* [15] obtiveram pós de ZrC mediante a redução carbotérmica convencional, por mistura de pós de ZrO₂, usando como reagentes a zircônia monoclinica (m-ZrO₂) e o negro de fumo (C), os mesmos precursores utilizados nesta dissertação. De acordo com os resultados, obtiveram ZrC a 1460°C durante 6 horas, e os resultados apresentaram um padrão de difração semelhante ao obtido pela redução carbotérmica assistida por micro-ondas estudada nesta dissertação, em um tempo de reação de apenas 30 minutos. Portanto, ficou evidente que, mediante o uso de micro-ondas na síntese por redução carbotérmica de ZrC (por mistura de pós), foi possível diminuir o tempo de reação em ~92%.

Trolliard *et al.* [16] e Gendre *et al.* [17,18] obtiveram pós de ZrC mediante a redução carbotérmica convencional, por mistura de pós de ZrO₂, usando como reagentes a zircônia monoclinica (m-ZrO₂) e o negro de fumo (C), os mesmos precursores utilizados nesta dissertação. De acordo com os resultados, obtiveram ZrC depois de submeter a mistura a um tratamento térmico de 1750°C durante 8 horas e a um processo de peneiramento a seco para remover os aglomerados de ZrO₂ que não reagiram. Neste contexto, os resultados obtidos nesta dissertação são muito promissórios, pois durante a preparação das amostras de ZrC não foram realizados processos de peneiramento para remover as quantidades menores de ZrO₂ que não reagiram durante a redução carbotérmica.

Uma vez observado que as misturas ZrO₂/C preparadas com estequiometria 1/3, conformadas com saquinho plástico de polipropileno e reagidas na potência de micro-ondas de 2,4kW, apresentaram os melhores resultados, iniciou-se a caracterização deste pó pela determinação do tamanho de cristalito, BET e MEV. A figura 4.13 apresenta os resultados de tamanho de cristalito da fase ZrC calculados utilizando-se a equação de Scherrer nos picos dos planos cristalográficos (111) dos difratogramas da figura 4.12 das reações de redução carbotérmica, em tempos de 15, 20, 25 e 30 minutos. Nota-se um incremento no tamanho de cristalito da fase ZrC com o aumento do tempo de reação. A estreita correspondência no crescimento do tamanho de cristalito de

ZrC correspondem aos observados por Maitre *et al.* [15] e aos resultados obtidos por Jain [19] na síntese de ZrC por redução carbotérmica convencional baseada em solução.

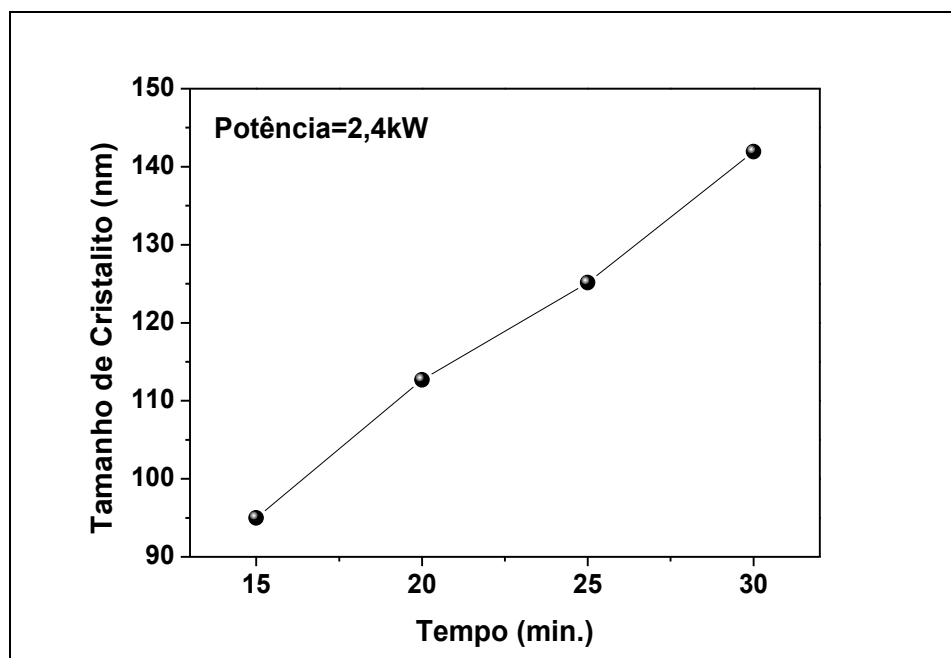


Figura 4.13 Tamanho de cristalito das misturas ZrO₂/C (1/3), preparadas com o processo de pelletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.

A figura 4.14 apresenta os dados da área específica superficial, obtida pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio BET, das misturas ZrO₂/C preparadas com estequiometria 1/3, conformadas com o saquinho plástico de polipropileno e reagidas na potência de micro-ondas de 2,4kW durante diferentes tempos de reação. Nota-se que a área específica superficial diminuiu com o aumento do tempo de reação, conforme já era esperado.

A figura 4.15 apresenta os resultados do tamanho médio de partículas da fase ZrC calculado, utilizando-se os dados da área específica superficial da figura 4.14. Pode-se observar que, ao aumentar o tempo de reação, o tamanho médio das partículas de ZrC aumentou, tal como observado na reação de redução carbotérmica convencional de ZrO₂ com C estudada por Maitre *et al.* [15].

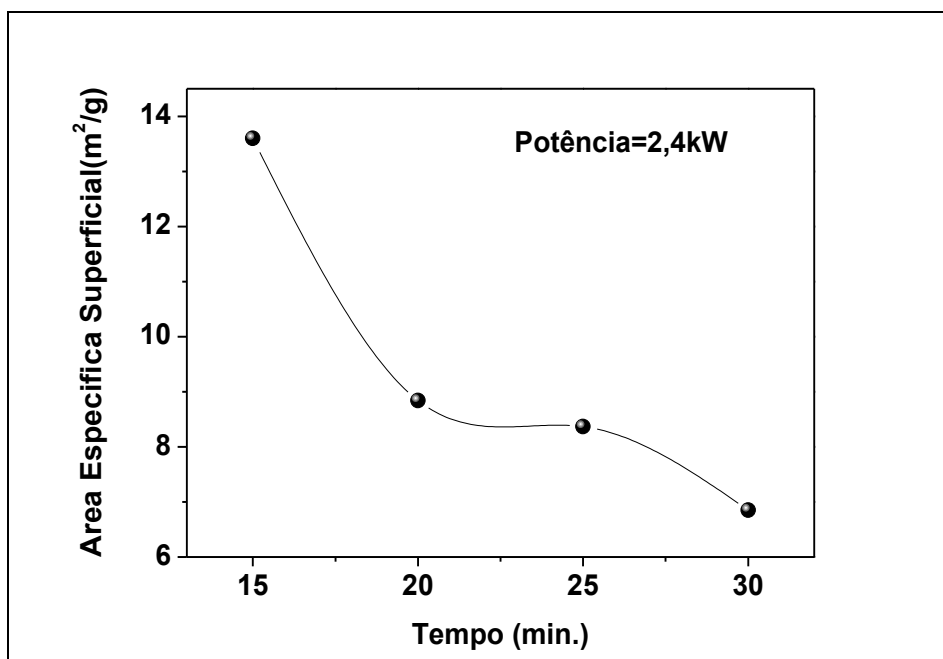


Figura 4.14 Área específica superficial BET das misturas ZrO₂/C (1/3), preparadas com o processo de peletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.

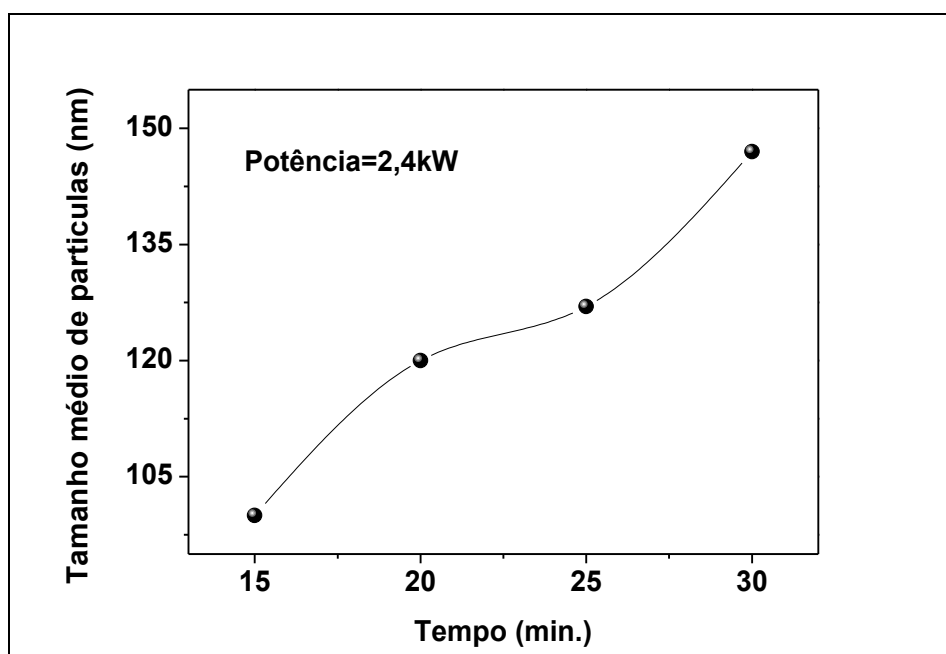


Figura 4.15 Tamanho médio de partículas das misturas ZrO₂/C (1/3), preparadas com o processo de peletização alternativo, reagidas em diferentes tempos de reação.

Com o uso de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento na síntese por redução carbotérmica por mistura de pós de ZrO₂ e C, foi possível

obter partículas submicrométricas de ZrC com um tamanho médio perto da faixa nanométrica, algo incomum na redução carbotérmica convencional por mistura de pós, onde os tamanhos de partícula dos produtos tendem a ser relativamente superiores a 300nm [15-18].

A figura 4.16 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de pós de ZrC sintetizados com estequiometria 1/3, conformadas com o saquinho plástico de polipropileno e reagidas na potência de micro-ondas de 2,4kW durante diferentes tempos de reação.

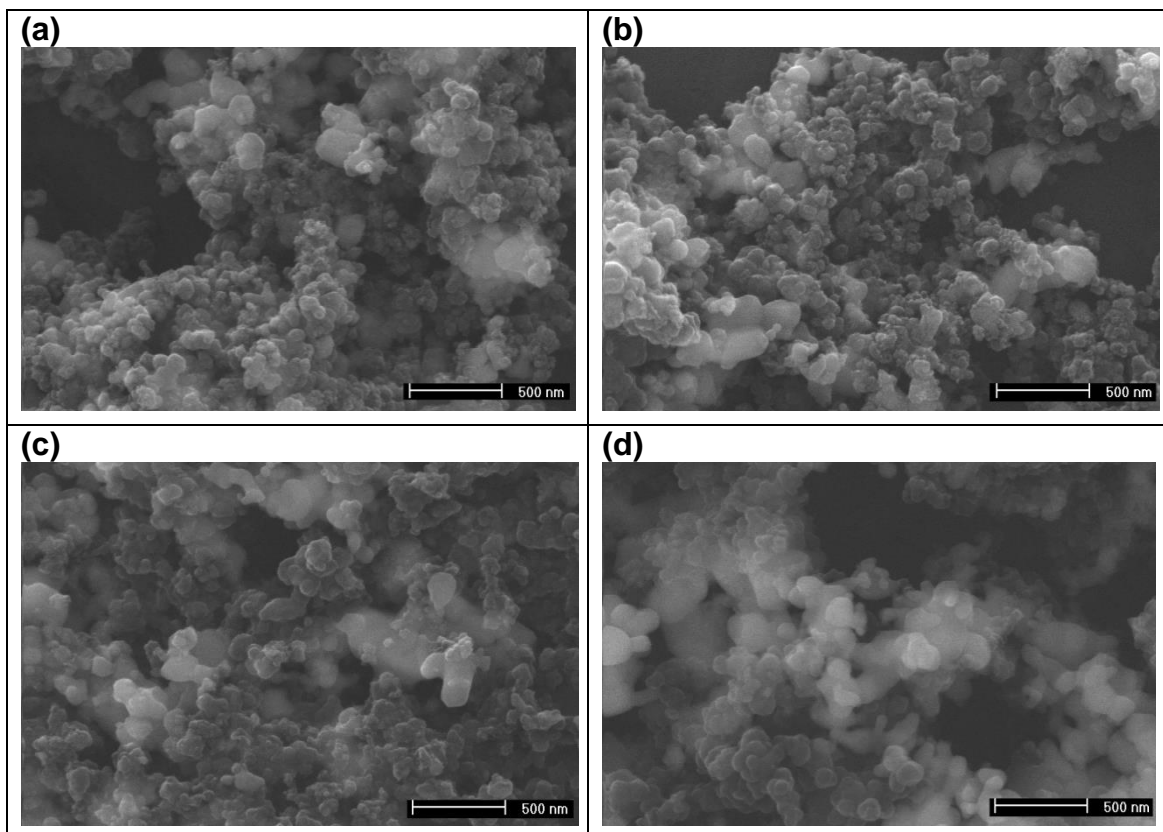


Figura 4.16 Micrografias de MEV dos pós das misturas ZrO_2/C (1/3), sintetizadas com o processo de peletização alternativo, reagidas durante (a) 15 min. (b) 20 min. (c) 25 min. e (d) 30 min.

Por meio desses resultados, pode-se observar a presença de partículas primárias com tamanho médio na faixa de 100nm-200nm, e de partículas secundárias (aglomerados e/ou agregados) com tamanho médio inferior a 500nm. Esses resultados são menores ao obtidos mediante a síntese por redução carbotérmica convencional, onde se reportam partículas de ZrC com

tamanho médio maior de 300nm [15-18], com aglomerados de 1-5 μ m [17]. Também se pode analisar que o incremento do tempo de reação gerou um aumento no tamanho médio de partículas que resultou na formação de partículas secundárias, e que pode ser observado nas micrografias pela formação de alguns pescoços entre as partículas primárias. Estes resultados apresentam uma correspondência com os obtidos por Maitre *et al.* [15] e Gendre *et al.* [17], mediante a síntese por reação carbotérmica convencional de ZrO₂ com C, com a diferença de que, nesta dissertação, foram obtidos tamanhos de partículas de ZrC bem inferiores, graças à diminuição do tempo de reação pelo uso de micro-ondas, como fonte alternativa de aquecimento.

Os melhores resultados obtidos na síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC, foram as amostras preparadas com estequiometria ZrO₂/C:1/3, conformadas com saquinho plástico de polipropileno e reagidas na potência de micro-ondas de 2,4kW durante 25 e 30 minutos. As amostras apresentaram partículas de ZrC com tamanho médio de 108 e 132nm, respectivamente. Mesmo que apresentam traços muito pequenos de ZrO₂, esses resultados são muito promissórios na síntese de pós cerâmicos de ZrC, pois durante a preparação das amostras não foram realizados processos de peneiramento a seco, que normalmente são usados, na síntese por redução carbotérmica convencional, para remover os aglomerados de ZrO₂ que não reagiram durante a reação [16-18].

De maneira geral, e a partir dos resultados obtidos nesta dissertação, pode-se concluir que, para a obtenção de pós de ZrC mediante reações de redução carbotérmica em forno de micro-ondas, deve existir um controle na preparação da amostra (estequiometria e método de conformação), que, em conjunto com um controle no equipamento (potência, tempo de reação e atmosfera) permitiu obter um produto com características finais reproduzíveis e diferenciadas.

5 CONCLUSÕES

A proposta da presente dissertação foi estudar a síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC. O foco principal deste estudo foi a diminuição no tempo da síntese por redução carbotérmica mediante o uso de micro-ondas como fonte alternativa de aquecimento. Com base nos resultados obtidos, seguem as principais conclusões desta dissertação:

A síntese de pós de ZrC foi possível através da redução carbotérmica assistida por micro-ondas, a partir dos reagentes convencionais ZrO_2 e C.

A principal vantagem observada na reação em forno de micro-ondas, quando comparada com a reação convencional, foi o tempo para a obtenção de pós de ZrC com características microestruturais semelhantes: na reação convencional, por 6 horas; na temperatura de patamar, e no micro-ondas, em apenas 30 minutos, isto é, uma redução no tempo de reação de ~92%.

A diminuição no tempo de reação na redução carbotérmica de ZrC favoreceu a obtenção de pós cerâmicos do carbeto com partículas com tamanho médio entre ~100-200nm, perto da faixa nanométrica.

Pós cerâmicos de ZrC foram obtidos com traços de fase secundária de ZrO_2 , no entanto, esses resultados são interessantes, pois durante a preparação das amostras não foram realizados processos de peneiramento a seco, que normalmente são usados, na síntese por redução carbotérmica convencional, para remover os aglomerados de ZrO_2 que não reagiram durante a reação.

Durante a redução carbotérmica assistida por micro-ondas de ZrC, houve formação de partículas nanométricas de t- ZrO_2 como resultado do processo de fragmentação, e pelo fato de serem partículas dentro da faixa nanométricas.

O aumento de C na proporção estequiométrica teórica da mistura ZrO_2/C não apresentou melhora nos resultados de formação de ZrC sem presença de traços de fase secundária de ZrO_2 , nas condições trabalhadas.

O uso de uma atmosfera de argônio durante a reação foi importante para evitar a oxidação da mistura ZrO_2/C ; no entanto, um aumento excessivo na pressão do gás inerte compromete os mecanismos de formação de ZrC.

A alteração no método de conformação da mistura ZrO_2/C foi determinante na reação no forno de micro-ondas. A diminuição na pressão de compactação gerou uma mistura com maior porosidade, a qual favoreceu o transporte uniforme das espécies gasosas CO, ZrO e CO_2 em toda a mistura, favorecendo a formação mais efetiva de ZrC.

Na obtenção de pós de ZrC mediante reações de redução carbotérmica em forno de micro-ondas, deve existir um controle na preparação da amostra (estequiometria e método de conformação), que, em conjunto com um controle no equipamento (potência, tempo de reação e atmosfera) permita obter um produto com características finais reproduzíveis e diferenciadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo da síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas em potências e tempos de reação superiores aos empregados nesta pesquisa.

Estudos complementares do efeito do método de conformação das misturas ZrO_2/C na síntese por redução carbotérmica assistida por micro-ondas.

Desenvolvimento de um sistema de monitoramento da temperatura da reação por redução carbotérmica assistida por micro-ondas.

Estudo da sinterização assistida por micro-ondas dos pós de ZrC.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAYAMI, W.; SOUDA, R.; AIZAWA, T.; OTANI, S.; ISHIZAWA, Y. Analysis of the NbC(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R 30°-Al surface structure by impact-collision ion-scattering spectroscopy. **Physical Review B**, 47, p. 13752, 1993.
- [2] ARYA, A.; CARTER, A. Structure, bonding, and adhesion at the ZrC(100)/Fe(110) interface from first principles. **Surface Science**, 560, p. 103–120, 2004.
- [3] PIERRAT, B. **Oxidation of an ultra-high temperature ceramic- Zirconium carbide**. Master Thesis, Luleå University of Technology, Luleå (Sweden), 2010.
- [4] PIERSON, H. O. **Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications**. Noyes publications, New Jersey, 1996.
- [5] BAOXIA, M.; WENBO, H. Thermal shock resistance of ZrC matrix ceramics. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 28, p. 187–190, 2010.
- [6] NAM, Y. S.; CUI, X. M.; JEONG, L.; LEE, J. Y.; PARK, W. H. Fabrication and characterization of zirconium carbide (ZrC) nanofibers with thermal storage property. **Journal Thin Solid Films**, 517, p. 6531–6538, 2009.
- [7] MINATO, K.; FUKUDA, K. Deterioration of ZrC-coated fuel particle caused by failure of pyrolytic carbon layer. **Journal of Nuclear Materials**, 252, p.13–21, 1998.
- [8] TOTH, L. **Transition metal carbides and nitrides**. New York: Academic Press; 1971.
- [9] SHINADA, S; NISHISAKO, M. Formation and microstructure of carbon-containing oxide scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, 78, p. 41–8, 1995.
- [10] MACKIE, W.; DAVIS, P. Single-crystal zirconium carbide as a high-temperature thermionic cathode material. **IEEE Transactions**. Electron Devices, 36, p. 220–4, 1989.
- [11] RAMBO, C.; CAO, J. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbides ceramics by sol-gel processing. **Carbon**, 43, p. 1174–83, 2005.

- [12] SONG, M. S.; RAN, M. W.; KONG, Y. Y. In situ fabrication of ZrC powder obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al–Zr–C elemental powders. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 29, p. 392–396, 2011.
- [13] EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R.; AMINI-KAHRIZSANGI, E. Zirconia carbothermal reduction: Non-isothermal kinetics. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, 27, p. 637–641, 2009.
- [14] BERGER, L. M.; GRUNER, W.; LANGHOLF, E.; STOLLE, S. On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 17, p. 235–243, 1999.
- [15] MAÎTRE, A.; LEFORT, P. Solid state reaction of zirconia with carbon. **Solid State Ionics**, 104, 109–122, 1997.
- [16] TROLLIARD, G.; GENDRE, M.; MAÎTRE, A. TEM study of the reaction mechanisms involved in the carbothermal reduction of zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, 33, p. 165–179, 2013.
- [17] GENDRE, M.; MAÎTRE, A.; TROLLIARD, G. A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders. **Acta Materialia**, 58, p. 2598–1609, 2010.
- [18] GENDRE, M.; MAÎTRE, A.; TROLLIARD, G. Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrC_xO_y) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, 31, p. 2377–2385, 2011.
- [19] JAIN, A. **Synthesis and processing of nanocrystalline zirconium carbide formed by carbothermal reduction**. Master Thesis, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [20] SACKS, M. D.; WANG, C.; YANG, Z.; JAIN, A. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. **Journal of Materials Science**, 39, p. 6057–6066, 2004.

- [21] DOLLÉ, M.; GOSSET, D.; BOGICEVIC, C.; KAROLAK, F.; SIMEONE, D.; BALDINOZZI, G. Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, p. 2061–2067, 2007.
- [22] CHU, A.; QIN, M. Carbothermal synthesis of ZrC powders using a combustion synthesis precursor. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 36, p. 204-210, 2013.
- [23] YAN, C.; LIU, R.; CAO, Y.; ZHANG, C.; ZHANG, D. Synthesis of zirconium carbide powders using chitosan as carbon source. **Ceramics International**, 39, p. 3409-3412, 2013.
- [24] ANG, C.; WILLIAMS, T.; SEEBER, A.; WANG, H.; CHEN, Y. Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel: Features of nanoparticle oxide-carbon reaction. **Journal of the American Ceramic Society**, 96, v. 4, p. 1099–1106, 2013.
- [25] MOSSINO, P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. **Ceramics International**, 30, p. 311-332, 2004.
- [26] LI, J.; FU, Z. Y.; WANG, W. M.; WANG, H.; LEE, S.H.; NIIHARA, K. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis. **Ceramics International**, 36, p. 1681–1686, 2010.
- [27] SONG, M.; RAN, M.; LONG, Y. Synthesis of ultrafine zirconium carbide particles by SHS in an Al-Zr-C system: Microstructural evaluation and formation mode. **Journal of Alloys and Compounds**, 564, p. 20–26, 2013.
- [28] YEN, B. K. X-ray diffraction study of mechanochemical synthesis and formation mechanisms of zirconium carbide and zirconium silicides. **Journal of Alloys and Compounds**, 268, p. 266–269, 1998.
- [29] TSUCHIDA, T.; YAMAMOTO, S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, 24, p. 45–51, 2004.
- [30] LI, C.; YANG, X.; ZHAO, Z.; QIAN, Y. A co-reduction-carburization route to synthesize nanocrystalline ZrC. **Chemistry Letters**, p. 1088-1089, 2002.

- [31] NARTOWSKI, A. M.; PARKIN, I.; MACKENZIE, M.; CRAVEN, A.; MACLEOD, I. Solid state metathesis routes to transition metal carbides. **Journal of Materials Chemistry**, 9, p. 1275–1281, 1999.
- [32] WANG, L.; SI, L.; ZHU, Y.; QIAN, Y. Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 38, p. 134-136, 2013.
- [33] MENEZES, R. R. **Desenvolvimento de susceptores para sinterização de cerâmicas em microondas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [34] KIMINAMI, R. H. G. A. et al. Microwave synthesis of alumina powders. **American Ceramic Society Bulletin**, 79, n. 3, p. 63-67, 2000.
- [35] KIMINAMI, R. H. G. A. et al. Synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ powders using microwave-induced combustion reaction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 42, n.8, p. 1661-1666, 2001.
- [36] FAGURY, N.; KIMINAMI, R. H. G. A. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mullite}/\text{SiC}$ powders synthesized by microwave-assisted carbothermal reduction of kaolin. **Ceramics International**, 27, n. 7, p. 815-819, 2001.
- [37] DEKSNYS, T. P.; MENEZES, R. R.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesizing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ in a microwave oven: A study of process parameters. **Ceramics International**, 33, p. 67-71, 2007.
- [38] GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted Synthesis of TiCN by Carbothermal Reduction. In: **13th International Conference on Microwave and RF Heating**, Toulouse. Proceedings of 13th International Conference on Microwave and RF Heating - AMPERE 2011. Toulouse: Cépaduès-Éditions, p. 205-208, 2011.
- [39] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- [40] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, Arunachalam Lakshmanan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0017-1, 2012.

- [41] SOUTO, P. M. **Sinterização de mulita em forno de microondas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [42] BARBOZA, A.; CRUZ, C.; GRAZIANI, M.; LORENZETTI, M.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, 24, n. 6, p. 901-904, 2001.
- [43] NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. **Green Chemistry**, 6, p. 128–141, 2004.
- [44] RAO, K. J., et al. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. **Chemistry of Materials**, 11, p. 882-895, 1999.
- [45] FAGURY-NETO, E. **Estudo da redução carbotérmica via precursores naturais em forno de microondas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [46] KOZUKA, H.; MACKENZIE, J. D. Microwave Synthesis of Metal Carbides. *Ceramic Transactions*, 21, *Microwaves: theory and Application in Materials Processing*. **The American Ceramic Society**, Westerville (EUA), p. 387-394, 1991.
- [47] DAS, B. P.; PANNEERSELVAM, M.; RAO, K. J. A novel microwave route for the preparation of ZrC–SiC composites. **Journal of Solid State Chemistry**, 173, p.196–202, 2003.
- [48] DOS SANTOS, V. **Relação entre os parâmetros processuais e o controle de tipo e tamanho de fases na obtenção de partículas nanoestruturadas de ZrO₂ por sol-gel**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2008.
- [49] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. John Wiley and Sons Inc., 1975.
- [50] CHEN, H. Kinetic study on the carbothermic reduction of zinc oxide. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, 30, p. 292-296, 2001.