

Síntese de Al_2O_3/SiC em forno de microondas: estudo de parâmetros do processo

(Synthesis of Al_2O_3/SiC in microwave oven: study of the processing parameters)

T. P. Deksnyš, R. R. Menezes, E. Fagury-Neto, R. H. G. A. Kiminami

*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905*

Resumo

Estudos demonstram a eficiência do método de moagem prévia do aluminossilicato precursor para a síntese da fase Al_2O_3/SiC por meio da reação de redução carbotérmica em forno de microondas. No presente trabalho, além da moagem do precursor, outros parâmetros de reação foram estudados, como tempo de reação, potência da radiação emitida e fluxo de gás. As reações foram realizadas em forno de microondas semi-industrial, com adaptação para inserção de gás inerte. Dois tipos de reatores foram avaliados: um reator cilíndrico, termicamente isolado, e um reator tubular de leito fixo, nos quais foram colocados os precursores peletizados. Existe uma relação direta entre a saturação da atmosfera de reação com a cinética de redução carbotérmica do aluminossilicato. Esse comportamento, aliado a elevadas potências de emissão, favorecem a formação da fase Al_2O_3/SiC em períodos de tempo reduzidos.

Palavras-chave: síntese, Al_2O_3/SiC , carbotérmica, microondas.

Abstract

Results presented elsewhere have confirmed the feasibility of the previous milling process of the starting materials for the synthesis of Al_2O_3/SiC by the microwave-assisted carbothermal reduction. In the present work, parameters such as precursor milling, reaction time, microwave's power level and gas flow have been investigated. Reactions were carried out in a semi-industrial microwave oven (Cober Inc., USA), which allowed the inert gas insertion. Two reactions arrangement were developed to perform the synthesis: a cylindrical reactor, thermally insulated and a pipe fluidized bed reactor. Into both reactors, the precursor was applied in a palletized form to react. There is a direct relation between the reaction atmosphere saturation and the kinetics of the carbothermal reduction. This behavior, in addition to high power levels of microwave radiation (>1.5 KW), favors the formation of Al_2O_3/SiC in a short time.

Keywords: synthesis, Al_2O_3/SiC , carbothermal, microwave.

INTRODUÇÃO

A redução carbotérmica de argilominerais é uma rota conhecida para a obtenção de pós-cerâmicos [1]. Este método consiste na mistura da matéria-prima natural com uma fonte rica em carbono e posterior aquecimento em atmosfera redutora. O processo é interessante, pois se utiliza de matérias-primas naturais de baixo custo, quando comparado com outros métodos de síntese. Convencionalmente, a reação é realizada em fornos de resistência elétrica, sendo necessárias de 2 a 3 horas de patamar a 1600 °C para a síntese do Al_2O_3/SiC [1]. Esforços têm sido realizados no sentido de se obter o pó Al_2O_3/SiC por redução carbotérmica em forno de microondas, partindo-se de matérias-primas naturais misturadas a uma fonte de carbono [2, 3]. Resultados animadores têm sido alcançados no que diz respeito à obtenção dos produtos desejados e economia do processo. Na busca por melhores resultados, estudos sobre o beneficiamento (moagem) da matéria-prima empregada foram

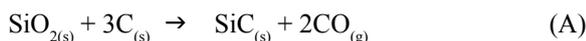
conduzidos, revelando a fundamental importância do tamanho médio das partículas do pó precursor a ser utilizado na reação [3]. A cristalinidade das matérias-primas iniciais também exerce particular influência no desenvolvimento das reações a altas temperaturas [4].

Considerando-se a não susceptibilidade à radiação de microondas por parte dos aluminossilicatos em geral, a fonte de carbono empregada passa a desempenhar papel fundamental no aquecimento da reação, além da sua função como redutor. Resultados obtidos demonstraram que o negro de fumo (amorfo) apresentou desempenho superior como agente de aquecimento em forno de microondas, se comparado à grafite com o mesmo tamanho médio de partículas [5].

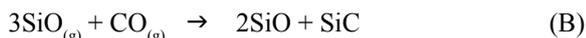
Muitos estudos têm sido realizados na obtenção de diversos materiais cerâmicos por meio da síntese por redução carbotérmica em forno de microondas, tais como na obtenção de SiC [5], β -SiAlON [6], TiC [7], TaC [7], $MgAl_2O_4$ [8]. Diante de todos esses estudos, os resultados

demonstram que a utilização da energia de microondas permite a obtenção das fases desejadas em temperaturas inferiores às registradas para reações convencionais. Na reação para a obtenção de β -SiAlON a partir de argilominerais, o aquecimento por microondas permitiu um mecanismo de formação da fase diferenciado, em uma única e rápida etapa [6]. Esse aparente ganho nas reações químicas é um fato comum associado ao uso de microondas como fonte de energia alternativa para o processamento de materiais, verificando-se diminuições na energia de ativação e elevadas taxas de difusão para os processos [7].

A reação química para a obtenção de SiC a partir da redução carbotérmica da sílica pode ser descrita da seguinte forma:



Porém a reação de redução não é simplesmente do tipo sólido-sólido, mas também sólido-vapor, envolvendo SiO gasoso e outras espécies [9]:



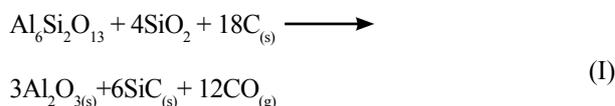
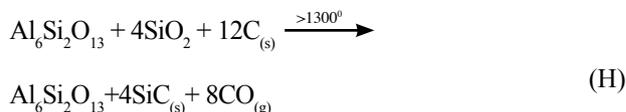
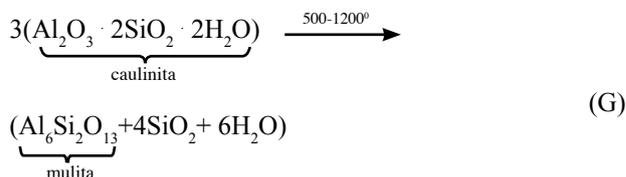
Dessa forma, a pressão parcial de SiO gasoso durante a reação é relativamente grande, tornando possível o mecanismo a seguir:



A pequena quantidade de oxigênio presente no precursor reage com o carbono em torno de 1000 °C, produzindo dióxido de carbono (C) [9]. Este é instável à temperatura em que o SiC se forma, logo ele é reduzido a monóxido de carbono (D). Este monóxido de carbono resultante reduz a sílica a SiO gasoso (E), o qual é reduzido pelo carbono, formando SiC (F). As reações D-F são todas do tipo sólido-vapor, e nelas o gás SiO exerce papel fundamental. Dessa forma, é interessante que se utilize SiO₂ de elevada área específica superficial para que a produção de SiO seja otimizada (E). É interessante, também, que se utilize carbono com alta atividade reacional (pequeno diâmetro de partícula e estrutura amorfa), para que a redução do gás SiO seja eficiente. Além disso, o diâmetro de partícula inicial do SiC formado é determinado pelo diâmetro de partícula do carbono do precursor [9].

Quando se parte de aluminossilicatos como matéria-prima para a redução carbotérmica, há primeiramente a decomposição deles. A reação estequiométrica teórica para

a obtenção de compósitos Al₂O₃/SiC a partir do caulim é mostrada abaixo [10]:



Estudos comprovam que, na presença de carbono e de atmosfera inerte de argônio, as condições redutoras exercem influência benéfica na formação de mulita. A ação primária dos gases inertes é manter o carbono em sua forma elementar durante o aquecimento. As previsões dos cálculos termodinâmicos a 1200 °C verificam que a reação (A) é termodinamicamente favorável [11].

Diversos fatores influenciam nas características dos pós obtidos. Entre tais fatores estão incluídas a morfologia e a reatividade dos pós iniciais, a quantidade de fundentes presente nas matérias-primas, a razão entre as pressões parciais dos gases SiO, CO, CO₂ e Si [12], formados durante a reação, e a temperatura em que a reação se processa. Este trabalho investigou o efeito de algumas variáveis do processo nas características de pós Al₂O₃/SiC produzidos pela redução carbotérmica do caulim em forno de microondas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado o caulim Horii como matéria-prima. Trabalhos confirmaram seu bom desempenho em reações de redução carbotérmica em forno convencional na obtenção de pós de Al₂O₃/SiC [1-3]. Além disso, este aluminossilicato apresenta baixo custo, relativa pureza (porcentagem de contaminantes menor que 2,79%) e boa cristalinidade. A análise química (Tabela I) e o difratograma de raios X (Fig. 1) do caulim estão representados na seqüência. A fonte de carbono utilizada foi o negro de fumo, com área superficial de 114,89 m²/g e tamanho médio de partículas em torno de 70 nm.

No intuito de se avaliar o efeito da reatividade do caulim na reação por redução carbotérmica em forno de microondas, foi realizada a moagem via úmido do caulim Horii em um

Tabela I - Análise química e composição mineralógica do caulim Horii.

[Table I - Chemical and mineralogical composition of the kaolin Horii]

Al ₂ O ₃ (%)	39,10
TiO ₂ (%)	0,09
Fe ₂ O ₃ (%)	1,20
CaO (%)	0,58
MgO (%)	0,05
Na ₂ O (%)	0,07
K ₂ O (%)	0,80
Perda ao Fogo (%)	14,50
Área específica superficial	10,68
Fases Majoritárias (Caulinita)	>95%
Fases Minoritárias (Quartzo)	<5%

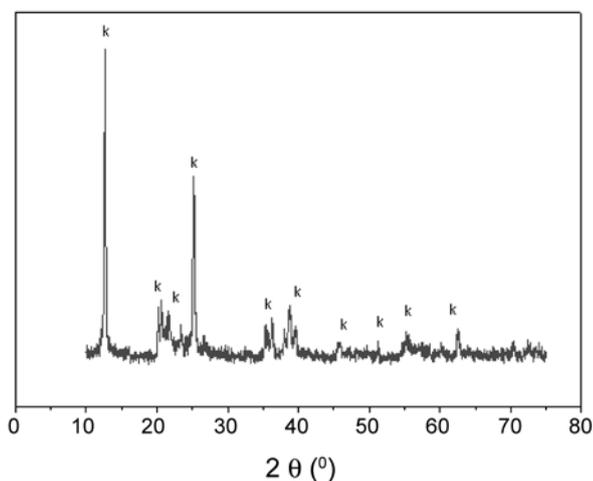


Figura 1: Difratoograma de raios X do caulim Horii. k - caulinita. [Figure 1: XRD pattern of kaolin horii. k- Kaolinite.]

moinho do tipo Attritor (Union Process, Std-01). A Tabela II apresenta a nomenclatura das amostras produzidas, assim como os respectivos tempos de moagem.

O caulim moído foi secado em um liofilizador (Micro Modulyo, Edwards), desaglomerado em malha #325 e misturado a via úmida com o negro de fumo na razão molar de 3/1 (carbono/caulim). Para a realização das reações, utilizou-se um forno de microondas industrial (Cober Electronics, Inc.). Dois sistemas foram avaliados, ambos visando a preservação do forno e controle da atmosfera (sistema 1) e (sistema 2), conforme apresentado na Fig. 2. O sistema 1 foi construído utilizando-se fibra cerâmica refratária em conformação cilíndrica, de modo a formar uma cavidade interna com entrada e saída de argônio por meio de tubos. Nesse sistema foi introduzido um cadinho contendo o precursor da reação (Fig. 2a). O sistema 2 foi constituído

Tabela II - Nomenclatura das amostras e respectivos tempos de moagem.

[Table II - Samples and its milling time.]

Amostra	Tempo de Moagem (h)
SM	0
C8h	8
C16h	16
C24h	24

por um tubo cerâmico de baixa porosidade revestido por fibra refratária, para evitar fuga de calor do sistema. Em uma de suas extremidades, conectou-se a tubulação de entrada de argônio, e, na outra, um coletor de gás. Foi inserido no interior do tubo um cadinho retangular contendo o precursor, de forma que este se posicionou no centro da cavidade do forno (Fig. 2b).

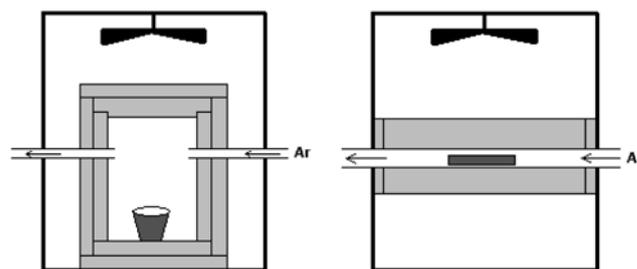


Figura 2: Sistemas reacionais 1 (a) e 2 (b).

[Figure 2: Reaction systems 1(a) and 2 (b).]

As amostras, no sistema 1, foram submetidas a reações de 30 min, utilizando-se potência de 2,5 kW. No intuito de se estabelecer uma comparação entre os sistemas 1 e 2, foi realizada a reação da amostra C16h em ambos os sistemas, separadamente, com duração de 20 min e utilizando-se potência de 1,0 kW.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 3 mostra os resultados da distribuição granulométrica e área superficial relativa do caulim após a moagem em diversos tempos. Observou-se que após 24 h de moagem, o caulim passou de 21,3 m²/g para 36,0 m²/g, tornando assim o material mais reativo.

A análise por microscopia eletrônica de varredura do caulim moído comprovou esta diminuição do tamanho médio das partículas de caulinita (Fig. 4), comprovando a eficiência da moagem em moinho atritor na diminuição do tamanho das partículas.

A Fig. 5 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras reagidas no sistema 1, sob as mesmas condições de aquecimento (30 min, 2,5 kW). Pode-se observar claramente que existe uma relação direta entre as fases obtidas na reação e a área superficial da matéria-prima.

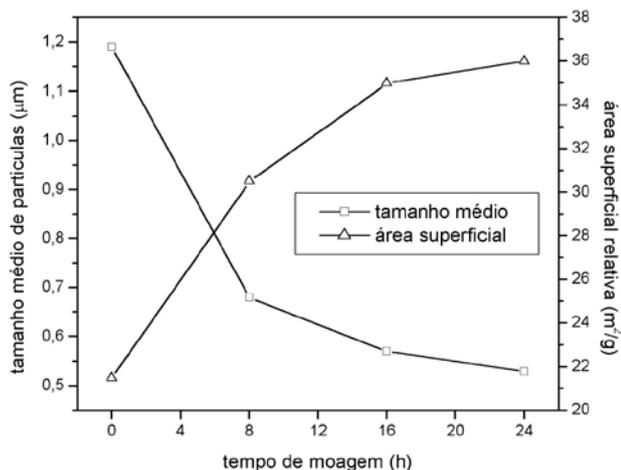


Figura 3: Tamanho médio de partículas e área superficial relativa em função do tempo de moagem.

[Figure 3: Particles average size and relative surface area versus milling time.]

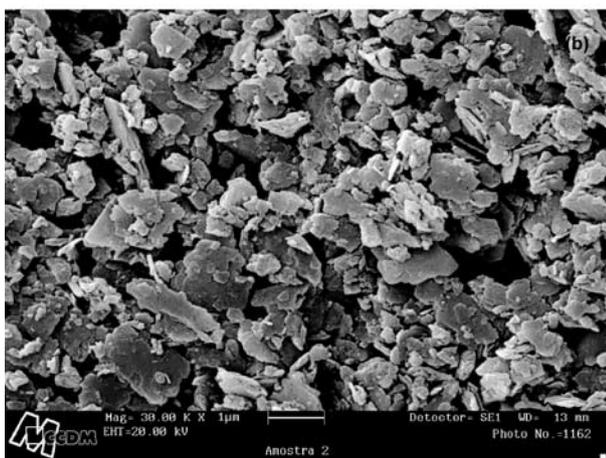
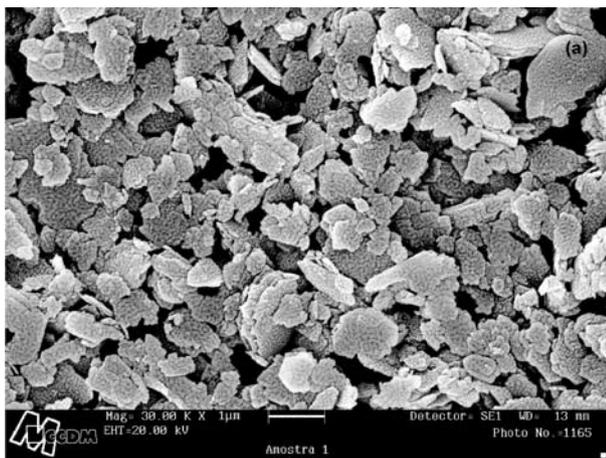


Figura 4: Partículas de caulinita: amostra SM (a) e amostra C16h (b).
[Figure 4: Kaolinite particles: sample SM (a) and C16h(b)]

As condições impostas às reações permitiram o total consumo da sílica livre em todas as reações, porém a total transformação da mulita só foi possível nas amostras que

apresentaram área superficial bastante reduzida (C16h e C24h), onde se verificou ganho na cinética da reação. A fase mulita está presente nas amostras SM e C8h. Portanto, a questão da diminuição do tamanho médio de partículas do precursor foi um dos fatores fundamentais para a diminuição da energia livre total do sistema, favorecendo a formação da fase Al_2O_3/SiC com maior rapidez e menor temperatura de reação. As amostras C16h e C24h apresentaram resultados semelhantes quanto às fases obtidas, uma vez que apresentaram áreas superficiais específicas bastante próximas.

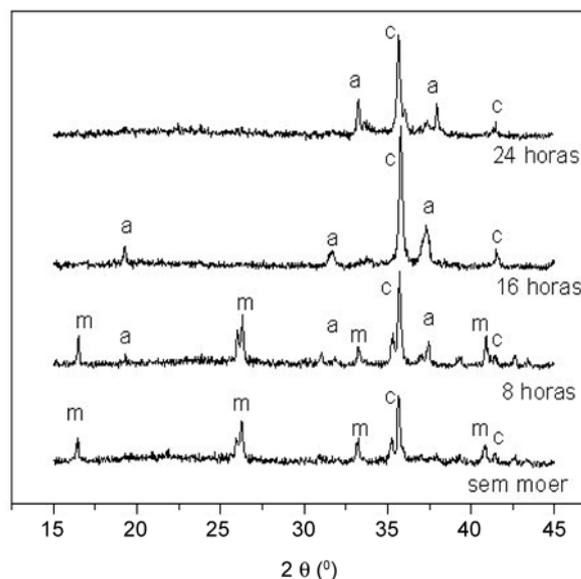


Figura 5: Difração de raios X dos produtos das reações (sistema1); m = mulita, c = SiC e a = Al_2O_3 .

[Figure 5: XRD pattern of reaction products (system 1); m = mullite, c = SiC and a = Al_2O_3 .]

A utilização de “pellets” porosos e bem homogêneos mostrou-se interessante devido à necessidade de se retirar o excesso de CO do sistema. O fato é que a reação (A) é extremamente endotérmica, e, a não ser que o CO seja removido, será preciso uma temperatura muito elevada para alcançar a taxa reacional necessária [14]. O fato de o precursor apresentar excesso de carbono (razão molar 3/1) também influenciou o processo. Tem-se relatado que razões molares acima da faixa estequiométrica favorecem a cinética da reação [15]; a total eliminação das fases sólidas intermediárias [4] e o rendimento dos produtos finais [8], além de prevenir uma possível oxidação dos produtos.

Os resultados da morfologia dos pós obtidos no sistema 1, por intermédio das amostras SM, C8h, C16h e C24h, estão apresentados na Fig. 6 (a-d). Estes resultados revelam a presença de grande quantidade de “whiskers” de SiC em diversas morfologias, além da perceptível presença de glóbulos nas extremidades de alguns “whiskers”. Esse fato é compreensível no sentido de que o caulim possui certa

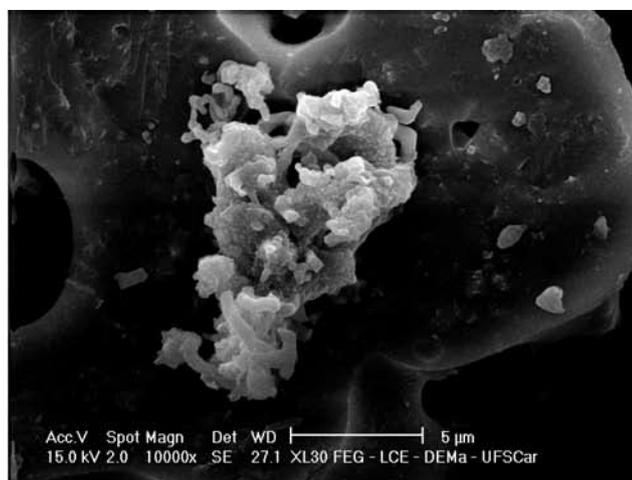
quantidade de impurezas (Fe, Ti, K) conhecidas por atuarem como catalisadoras do processo VLS de crescimento de “whiskers” [12], além de abaixarem a temperatura para a formação do SiC [13]. A grande quantidade de aglomerados fibrosos de “whiskers” de SiC indicam que o nível de supersaturação foi elevado durante a reação. Observou-se também a presença de partículas de alumina e mulita na forma de placas.

As reações foram realizadas no sistema 1 durante 35 min e em potência máxima de 2,5 kW, obtendo-se o produto desejado (amostras C16h e C24h). Em comparação com o método convencional (3 h de patamar/1600 °C), o uso do sistema 1 em forno de microondas apresentou excelente economia (tempo reduzido de processamento).

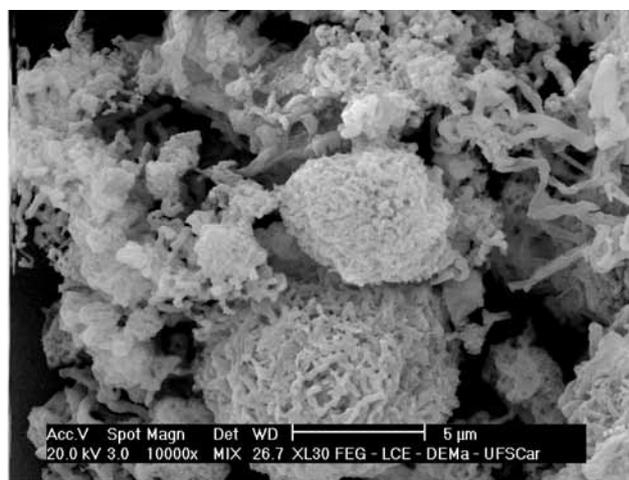
A comparação entre os sistemas 1 e 2 foi feita por meio da reação da amostra C16h sob as mesmas condições (20 min

em potência máxima de 1,0 kW) em ambos os sistemas. A comparação entre as fases obtidas está representada na Fig. 7. Nesta, pode-se notar a influência do sistema reacional nos produtos finais. No sistema 2, observou-se total conversão do precursor na fase Al_2O_3/SiC , sem a presença de mulita residual, comprovando seu desempenho superior na reação de redução carbotérmica. Este sistema provavelmente favoreceu a absorção da radiação de microondas por parte do precursor, uma vez que ele criou uma região extremamente restrita e bem isolada para a realização da reação, e necessitou de menos material refratário para o isolamento térmico. Além disso, sua geometria favoreceu a retirada de CO do sistema, acelerando a cinética da reação.

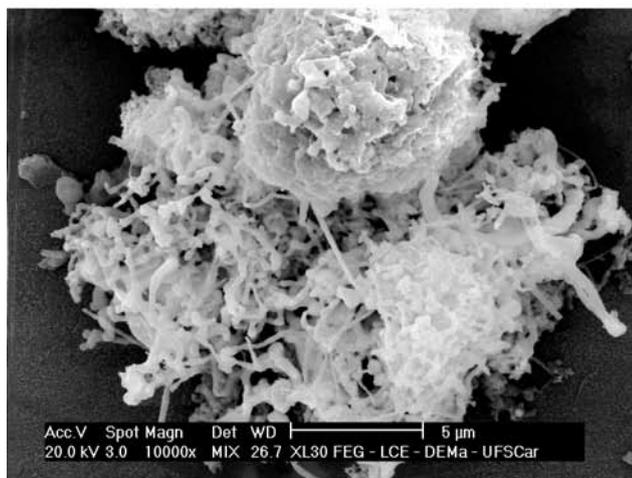
Outro aspecto importante diz respeito à pressão parcial de argônio no interior do sistema. A observação das reações permitiu concluir que, quanto maior o fluxo de argônio na



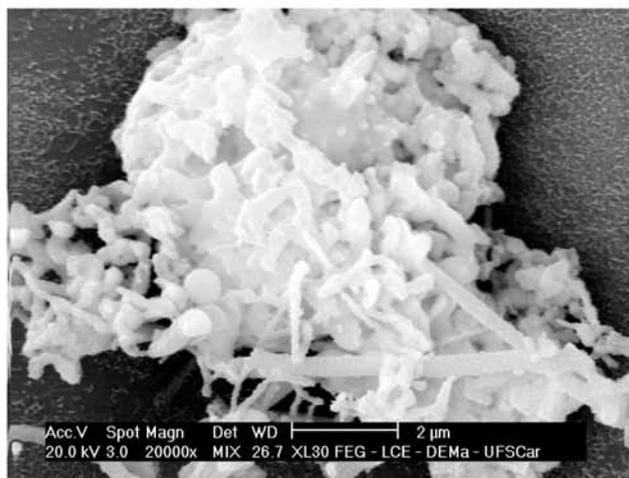
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6: (a) “Whiskers” de SiC sobre partícula de mulita (amostra SM); (b) Aglomerados fibrosos de “whiskers” de SiC (amostra C16h); (c) Aglomerados fibrosos de “whiskers” e “whiskers” aciculares (amostra C24h); (d) Presença de glóbulos nas extremidades dos “whiskers” (C24h).

[Figure 6: (a) SiC whiskers over a mullite particle (specimen SM); (b) fibrous agglomerates of SiC whiskers (specimen C16h); (c) fibrous agglomerates of whiskers and acicular whiskers (specimen C24h); (d) corpuscles at the end of the whiskers (specimen C24h).]

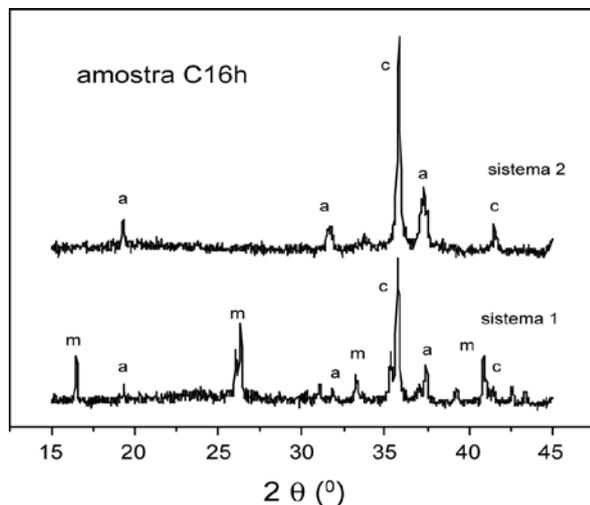


Figura 7: Difração de raios X dos produtos das reações comparativas entre sistema 1 e 2 (amostra C16h). m = mullita, c = SiC e a = Al_2O_3 .
 [Figure 7: XRD pattern of comparative reaction products between systems 1 and 2 (sample C16h). m = mullite, c = SiC, a = Al_2O_3 .]

tubulação de entrada, mais eficiente é a cinética da reação. Esse fato está relacionado com o arraste do gás CO para fora do sistema reacional, deslocando a reação no sentido da formação dos produtos. Porém essa pressão deve ser cuidadosamente controlada, de forma a prevenir a formação de plasma, que supostamente poderá causar uma queda no aproveitamento energético por parte dos reagentes, além de aumentar o risco de choque térmico no sistema.

A Tabela III apresenta os valores da área superficial específica dos pós sintetizados por reação de redução carbotérmica utilizando o sistema 1. Esses resultados estão de acordo com a grande quantidade de aglomerados fibrosos de SiC formados e observados nas micrografias das Fig. 6a-d.

Tabela III - Área superficial específica dos pós obtidos (sistema 1), por BET.

[Table III - Specific surface area of the processed powder (system 1) obtained by BET]

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)
SM	4,81
C8h	4,88
C16h	4,46
C24h	5,09

CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados, pode-se concluir que é possível obter pó de Al_2O_3/SiC a partir de caulim e negro de fumo, pela redução carbotérmica em forno de microondas em um curto período de tempo (20 a 30 min). A redução do tamanho médio das partículas de caulim foi um parâmetro

importantíssimo na formação da fase Al_2O_3/SiC .

Os resultados evidenciaram que o aproveitamento energético do sistema reacional empregado exerceu grande influência no tempo e potência necessários para se completar a reação. Além do mais, fatores como o choque térmico, fuga térmica, e formação de plasma devem ser controlados para evitar que influam decisivamente nos resultados da reação. O fluxo de argônio está diretamente relacionado com a cinética da reação, atuando como gás de arraste e favorecendo a formação dos produtos desejados.

A presença de impurezas no caulim influenciou na formação da morfologia final dos pós observada pela presença de “whiskers” formados pelo processo VLS.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPESP pelas bolsas concedidas e apoio ao projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] F. M. Spiandorelo, C. E. Borsa, R. H. G. A. Kiminami, *Cerâmica* **45** (1999) 193.
- [2] E. Fagury-Neto, R. H. G. A. Kiminami, *Ceram. Int.* **27** (2001) 815.
- [3] E. Fagury-Neto, T. P. Deksnyš, R. H. G. A. Kiminami, *Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais*, (2002).
- [4] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon, T. S. Kannan, *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 1.
- [5] D. Chianghong, Z. Xianpeng, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 5 (1997) 1274.
- [6] M. Panneerselvan, K. J. Rao, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 663.
- [7] N. A. Hassine, J. G. P. Binner, T. E. Cross, *J. Refractory Metals & Hard Mater.* **13** (1995) 353.
- [8] B. Srinivas, R. Johnson, B. P. Saha, Y. R. Mahajan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 201.
- [9] I. Yajima, M. Doi, T. Kuramoto, *Silicon Carbide Ceramics*, vol. II (1991) 39-49.
- [10] A. C. D. Chaklader, S. Das Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 8 (1992) 2283.
- [11] K. J. D. MacKenzie, R. H. Meinhold, I. W. M. Brown, G. V. White, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16**, 2 (1996) 115.
- [12] A. Leriche, F. Cambier, *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*, Chaver Academic Publishers, Netherlands (1990) 69-85.
- [13] A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois, J. P. Deloume, B. Durand, R. Halimi, *Materials Science and Engineering A* **290** (2000) 11.
- [14] C. Falamaki, T. Ebadzadeh, *Ceram. Int.* **28** (2002) 887.
- [15] P. K. Panda, L. Mariappan, T. S. Kannan, *Ceram. Int.* **26** (2000) 455.
- [16] V. M. Kenkre, L. Skala, M. W. Weisser, J. D. Katz, *Microwave Processing of Materials*, vol. II (1990) 179-184. (Rec. 02/09/2004, Ac. 03/06/2005)