

Tema: Materiais cerâmicos, compósitos e poliméricos

PROCESSAMENTO E SINTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO CERÂMICO DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ *

Rosana Silva Xavier¹
João Paulo Barros Machado²
Vera Lúcia Othéro de Brito³

Resumo

Compósitos magneto-elétricos (ME) combinam fases magnetostrictivas e piezoelétricas e podem ser utilizados na geração de energia a partir de vibrações e campos magnéticos presentes no ambiente, sendo também aplicáveis em sensores de campo magnético e em redes de sensores sem fio. Neste trabalho, um compósito ME foi processado pelo método cerâmico com 15 vol% CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto) como fase magnetostrictiva e 85 vol% BaTiO_3 como fase piezoelétrica. É mostrada a relação entre os parâmetros de processamento/sinterização e a microestrutura do compósito ME, com três tipos diferentes de arranjo das fases: particulado (obtido por dois diferentes métodos) e em camadas. Foram compactadas pastilhas dos compósitos para sinterização nas temperaturas de 1.200°C, 1.300°C e 1.400°C por 4h, sendo que ocorreu a fusão da pastilha sinterizada a 1.400°C. As amostras sinterizadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde foram analisadas as características de porosidade, tamanho de grão e a distribuição das fases na microestrutura. Foram realizadas também análises cristalográficas por difração de raios-X (DRX), de espectroscopia RAMAN e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Foram relacionados os parâmetros de processamento utilizados com os resultados obtidos.

Palavras-chave: Processamento cerâmico; Compósitos magnetoelétricos; Ferritas; Compósitos cerâmicos.

PROCESSING AND SINTERING OF $\text{COFE}_2\text{O}_4\text{-BATIO}_3$ CERAMIC COMPOSITE

Abstract

Magnetolectric (ME) composites combine magnetostrictive and piezoelectric phases and can be used in energy generation from vibrations and magnetic fields present in the environment. It is also applicable in magnetic field sensors and wireless sensors network. This paper presents a ME composite that combine 15% CoFe_2O_4 (cobalt ferrite) as magnetostrictive phase and 85% BaTiO_3 as piezoelectric phase. It is shown the relation among processing/sintering parameters and the composites' microstructures, with three different phases arrangements: particulate (obtained by two different methods) and in layers. The ferrite powder was produced by means of the ceramic method and mixed with barium titanate in an eccentric mill. Pellets were compacted and sintered at 1,200°C, 1,300°C and 1,400°C for 4 hours. The pellets sintered at 1,400°C were fused. The sintered samples were analyzed in Scanning Electron Microscope (SEM), where porosity characteristics, grain size and phase distribution on the microstructure were evaluated. It was also performed crystallographic analysis by X-Ray diffraction, RAMAN spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The ceramics processing/sintering parameters and the microstructures of the samples were correlated.

Keywords: Ceramics processing; Magnetolectric composites; Ferrites; ceramic composites.

¹ Graduanda em Ciência e Tecnologia, Unifesp, bolsista de Iniciação Científica, Divisão de Física Aplicada, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, SP, Brasil.

² Doutor em Engenharia de Materiais, Tecnologista, Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil.

³ Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Tecnologista, Divisão de Física Aplicada, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Compósitos magneto-elétricos (ME) combinam fases magnetostrictivas e piezoelétricas, de forma a gerar tensões elétricas na presença de campos magnéticos ou tensões mecânicas. Assim, compósitos ME podem ser utilizados para a geração de energia a partir de vibrações e campos magnéticos presentes no ambiente, sendo aplicáveis em sensores de campo magnético [1] e em redes de sensores sem fio [2].

Um detalhe importante a ser observado no desenvolvimento de um compósito magnetoelétrico é a necessidade de que o material seja isolante elétrico. Caso contrário, o contato entre as partículas condutoras de um dos materiais formadores do compósito constituirá um caminho para a condução das cargas formadas, dificultando a polarização do compósito. A possibilidade de ocorrência desse fenômeno impõe limitações no uso de ligas metálicas de magnetostrictão gigante em compósitos magnetoelétricos. Sendo assim, dentre as diversas configurações estudadas para este tipo de compósito, as que utilizam ferritas como fase magnetostrictiva têm tido bastante destaque na literatura [3-4], devido à alta resistividade deste material. Como fase piezoelétrica, a tendência atual é a opção por materiais isentos de chumbo [5], tais como o titanato de bário (BaTiO_3), no lugar dos tradicionais PZTs. No que diz respeito à microestrutura do compósito cerâmico, recomenda-se que ela seja formada de grãos pequenos e que a porosidade seja mínima, de forma a não prejudicar o acoplamento entre as fases [6].

Neste trabalho de IC, foi feito um compósito ME que combina ferrita de cobalto como fase magnetostrictiva e o titanato de bário como fase piezoelétrica. Onde mostra a relação entre os parâmetros de processamento/sinterização e a microestrutura do compósito ME, com três diferentes tipos de arranjos de fases: particulado e em camadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento da Fase Magnetostrictiva (CoFe_2O_4)

Para o processamento da fase magnetostrictiva (CoFe_2O_4), foi usado como matéria prima os óxidos de cobalto (Co_3O_4) e de ferro (Fe_2O_3), na proporção de 67% de Fe_2O_3 e 33% de Co_3O_4 . Os óxidos foram misturados a úmido com álcool etílico em um moinho excêntrico durante 1 hora e a secagem foi feita por meio da queima do álcool. Em seguida, foi realizada a calcinação da mistura a 850 °C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min. O pó calcinado foi moído para a homogeneização da composição química, sendo moído a úmido com álcool etílico por 1h, utilizando-se um moinho excêntrico.

O pó calcinado passou por um tratamento térmico a 1000°C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo novamente moído a úmido com álcool etílico durante 1 hora.

2.2 Processamento do Compósito ME

2.2.1 Particulado disperso (amostras PD)

Nestas amostras, buscou-se a obtenção de microestruturas nas quais a ferrita deveria ficar distribuída na forma de partículas pequenas e dispersas. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e o titanato de bário (BaTiO_3) foram misturados/ moídos a úmido

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

com álcool etílico, em moinho excêntrico por 1h, sendo a secagem do material feita por meio da queima do álcool. Essa mistura seguiu a proporção em volume de 15% de CoFe_2O_4 e 85% de BaTiO_3 [7].

2.2.2 Particulado concentrado (amostras PC)

Estas pastilhas foram processadas com o objetivo de estudar a interface entre as duas fases do compósito, estando a ferrita concentrada em partículas grandes envolvidas por uma matriz de titanato de bário.

A fabricação deste compósito particulado seguiu a proporção de 15% de CoFe_2O_4 e 85% de BaTiO_3 em peso. Foi utilizado 1% em massa de um aditivo ligante CMC (carboximetilcelulose) no pó de ferrita para facilitar o processo de peletização manual. O CMC foi dissolvido em água destilada, até ficar com um aspecto gelatinoso, depois foi acrescentado o pó de CoFe_2O_4 , misturando-se até a sua completa homogeneização. A mistura de CMC + CoFe_2O_4 foi colocada na estufa a uma temperatura de aproximadamente 100°C por tempo suficiente para retirar o excesso de água e em seguida foi passada em uma peneira de nylon de uso doméstico. A mistura peneirada ficou com um aspecto granuloso, sendo colocada novamente na estufa para que ficasse completamente seca. Foi adicionado a essa mistura o BaTiO_3 , sendo misturado manualmente, de forma suave para evitar a quebra dos grânulos de ferrita.

2.2.3 Em camadas (amostras CA)

Para a conformação destas amostras, os pós da ferrita e do titanato de bário foram compactados juntamente, formando um compacto de duas camadas. O objetivo disto é a análise da interface entre as fases magnetostrictiva (ferrita de cobalto) e a piezoelétrica (titanato de bário).

2.3 Conformação das Amostras

Foram compactadas pastilhas das amostras PD e PC com diâmetro de 8 mm e 2 a 3mm de espessura, utilizando-se prensagem uniaxial a 50 MPa. As amostras CA foram compactadas por meio do mesmo método de prensagem.

2.4 Sinterização

As amostras PD foram sinterizadas a 1200°C , 1300°C e 1400°C por 4h, todas com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, já as amostras PC e CA foram sinterizadas a 1300°C por 4h também com a taxa de aquecimento.

2.5 Caracterização dos Compósitos ME

As pastilhas do compósito em camadas foram cortadas para observação da seção transversal. As seções transversais foram polidas e, em alguns casos, atacadas termicamente para a observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com recursos de análises da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Microrregiões da microestrutura foram analisadas por meio de espectrometria Raman.

As massas específicas das pastilhas PD sinterizadas foram medidas utilizando-se a balança analítica e um kit de determinação de densidade de sólidos, por meio do

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Método de Arquimedes [8], que fornece os resultados a partir das expressões (1), (2) e (3).

$$A_a = \frac{P_u - P_s}{P_s} \cdot 100$$

(1)

$$P_a = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100$$

(2)

$$D_a = \frac{P_a}{A_a}$$

(3)

Onde:

A_a = Água absorvida pela amostra

P_a = Peso aparente

D_a = Massa específica aparente

P_u = Peso da amostra úmida

P_s = Peso da amostra seca

P_i = Peso da amostra imersa em água

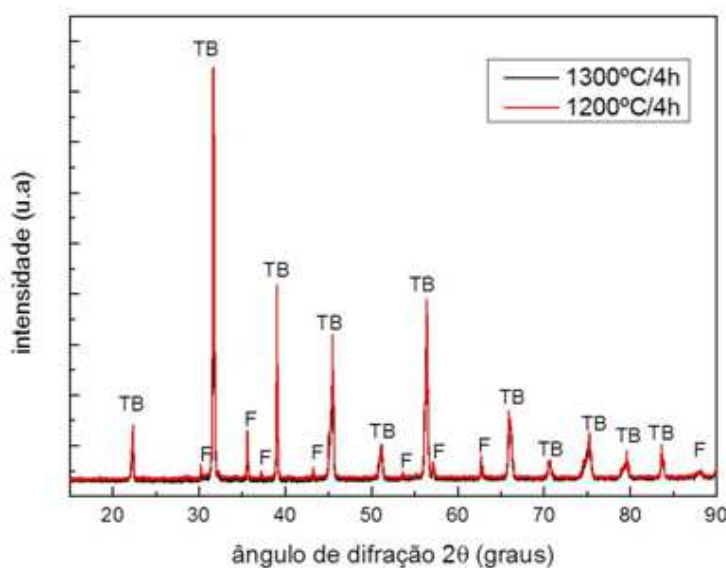
2.6 Análise da Microestrutura dos Compósitos ME

As amostras PD sinterizadas foram analisadas por meio de difratometria de raios-X (DRX).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As massas específicas das amostras PD foram 3,73g/cm³ para sinterização a 1200°C e 5,17 g/cm³ para sinterização a 1300°C. As amostras PD foram totalmente fundidas durante a tentativa de sinterização a 1400°C.

Através da análise de DRX da amostra PD, Figura 1, foram observados picos típicos das fases de BaTiO₃ e CoFe₂O₄, podendo confirmar as fases previstas para o material e um indício de que não houve contaminação nem reação entre as duas fases durante o processamento do material.



Legenda:
 TB: Titanato de Bário
 F: Ferrita de Cobalto

Figura 1. Análise de DRX das amostras PD sinterizadas à 1200°C e 1300°C.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Nas imagens de MEV das amostras PD apresentadas na Figura 2, observou-se a presença de partículas claras em uma matriz bifásica. A análise por EDS, apresentada na Figura 3, indica que as partículas claras são constituídas de BaTiO₃, e que a ferrita se encontra dispersa na matriz, nas forma de partículas escuras.

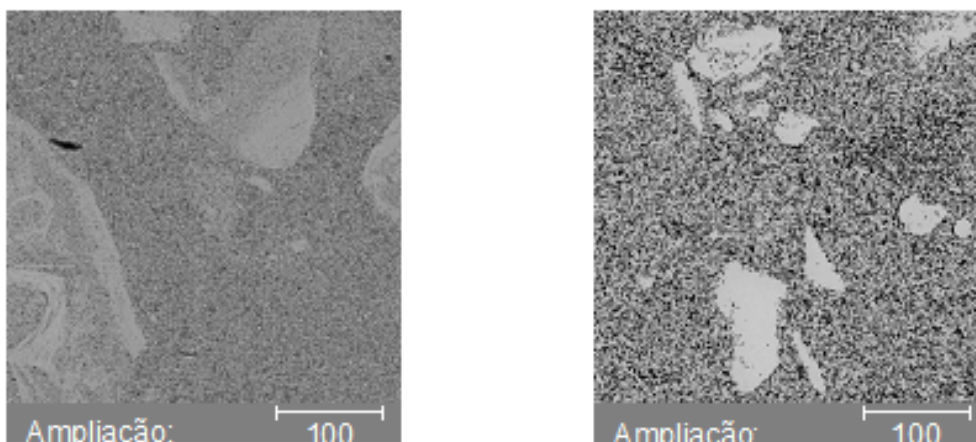


Figura 2. Imagens de MEV das amostras sinterizadas a (a) 1200°C e (b) 1300°C.

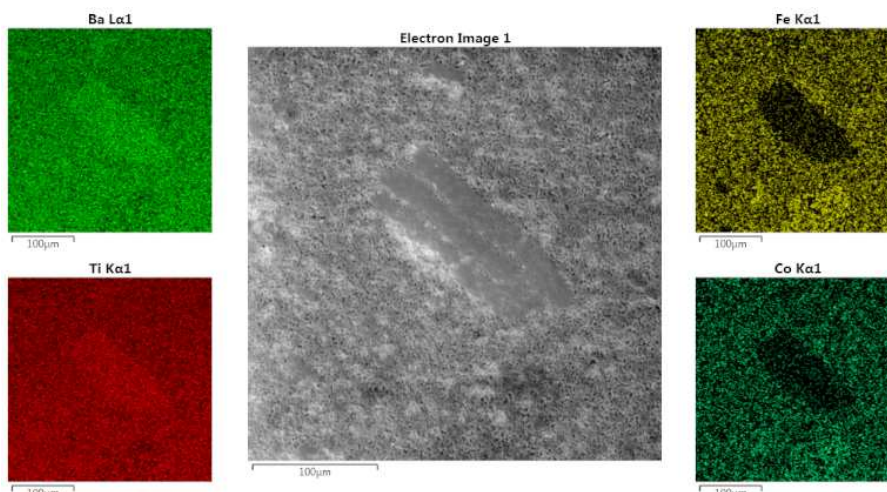


Figura 3. Análise EDS da amostra PD sinterizada à 1200°C. A região analisada é exibida no centro da imagem e os elementos que a compõem são identificados por cores diferentes nas imagens seu redor.

Por meio de espectros de espalhamento Raman foram identificadas as bandas características das fases presentes nas amostras. Como o diâmetro do feixe de laser de argônio do espectrômetro Raman é de 5 micrometros, foi possível avaliar individualmente apenas as partículas claras maiores. De acordo com a literatura [9,10], os deslocamento Raman referentes à fase BaTiO₃ estão em 307, 516 e 716cm⁻¹, enquanto os deslocamentos Raman referentes ao CoFe₂O₄ estão em 352, 474 e 692 cm⁻¹. Com isto, pode-se reafirmar que a fase mais clara é constituída de titanato de bário, conforme a Figura 4.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

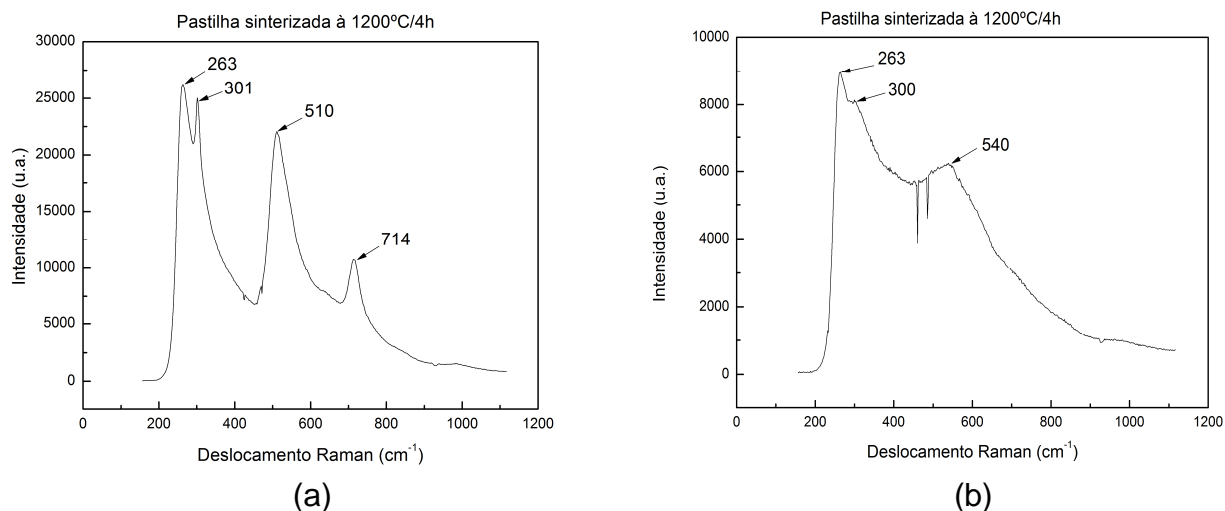


Figura 4. Espectroscopia Raman da amostra PD sinterizada à 1200°C: (a) partículas claras; (b) matriz.

Os picos referentes à ferrita de cobalto não foram observados no espectro Raman, provavelmente devido ao seu volume relativamente pequeno, ficando com intensidades da ordem do ruído do equipamento. Entretanto, os elementos que compõem a ferrita de cobalto puderam ser detectados em partículas da matriz, conforme observado na análise de EDS, Figura 3.

Na imagem de MEV da amostra PC, Figura 5, foi possível observar a presença de partículas escuras, com tamanhos variando aproximadamente entre 120 e 1222 µm aproximadamente, dispersas em uma matriz mais clara.

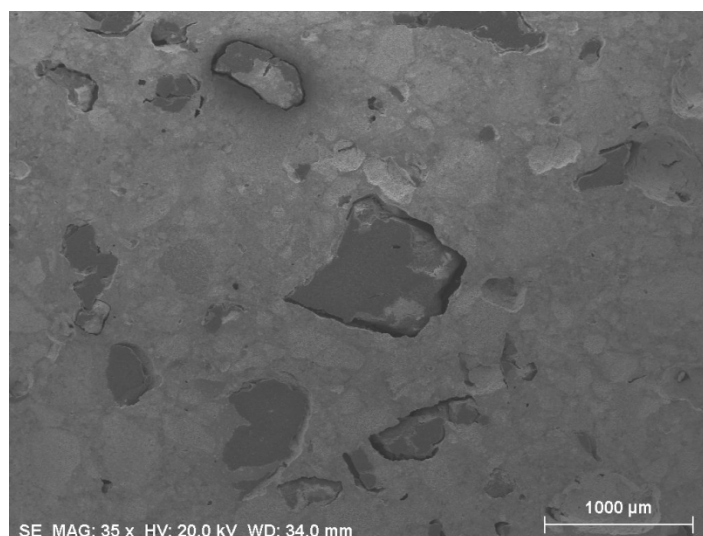


Figura 5. Imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1300°C

Foi realizada a análise de EDS em uma amostra PC, utilizando-se o recurso de line scan. Com isso, foi avaliada a composição da amostra em uma linha que atravessa a partícula escura, passando pela matriz. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 6.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

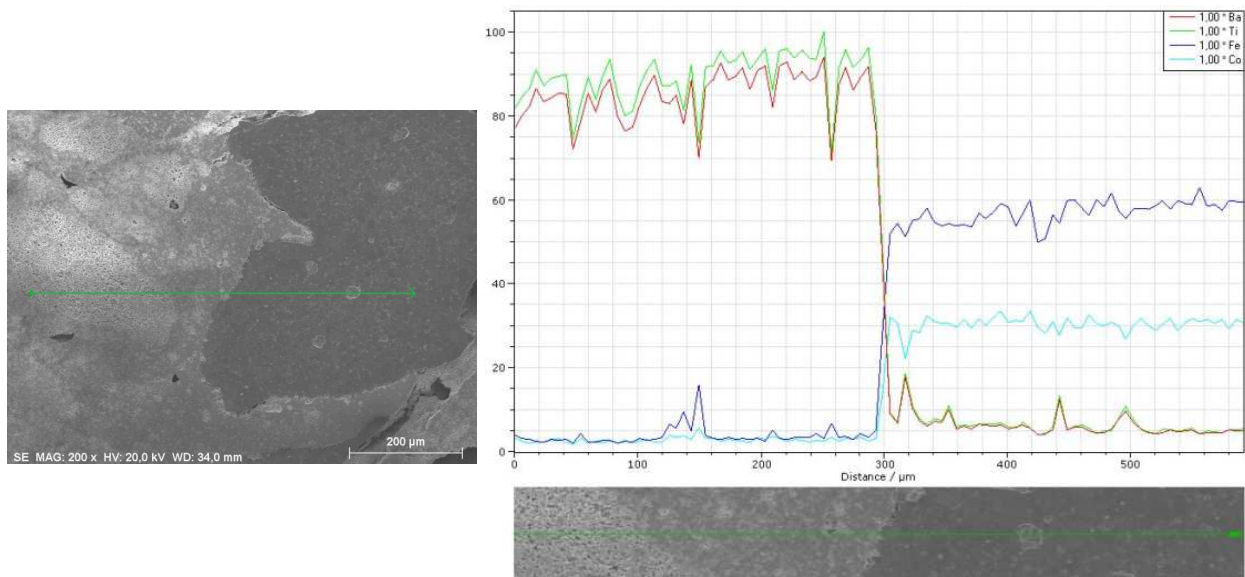


Figura 6. Análise de line scan na pastilha ME sinterizada a 1300°C

Nos resultados obtidos na Figura 6, observa-se que as concentrações dos íons de bário e titânio estão em maiores na região clara e que nos grãos escuros as concentrações de ferro e cobalto são maiores. Com isto, verifica-se que a partícula escura é constituída de ferrita e que a matriz é constituída predominantemente de BaTiO_3 . As presenças de Fe e Co na matriz de BaTiO_3 e de Ba e Ti na partícula de CoFe_2O_4 podem ter origem da mistura dos dois pós na fase de preparação da mistura ou da interação do feixe de elétrons com camadas mais internas da amostra. Nas amostras CA sinterizadas, verificou-se visualmente que a camada de ferrita sofreu uma retração muito maior que a camada de BaTiO_3 , o que gerou tensões e trincas na camada de ferrita. Na região da interface da amostra CA, foi observada a presença de uma faixa formada por manchas escuras na camada de ferrita. Como não era prevista a formação de terceiras fases (conforme a análise de DRX na Figura 1), a faixa escura na camada de ferrita pode ser atribuída a alguma heterogeneidade estrutural.

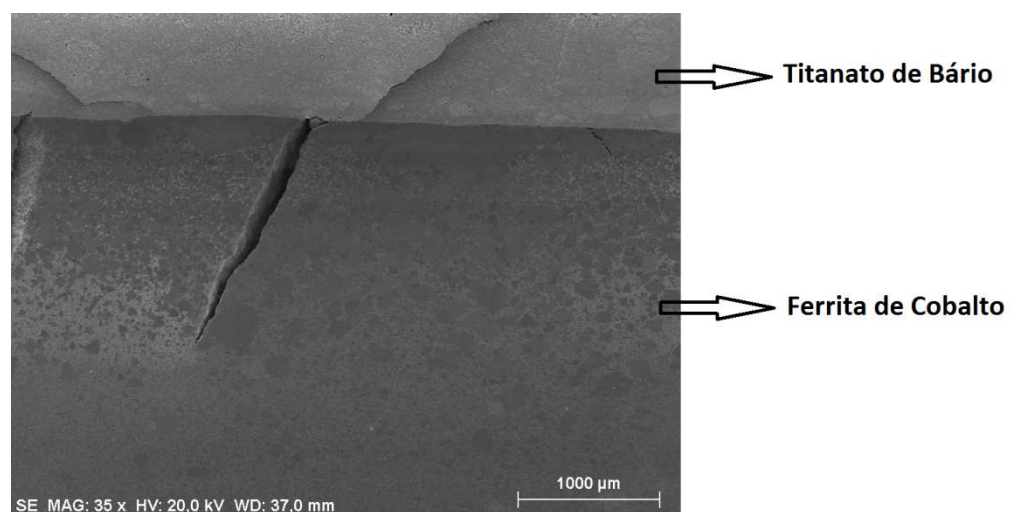


Figura 9. Imagens de MEV da amostra CA sinterizada a 1300°C

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Além de observar com mais proximidade a região da interface, na figura 10 é possível analisar os contornos de grão na camada de ferrita. Nesta imagem, pode-se observar a ocorrência de crescimento anormal de grão na camada de ferrita.

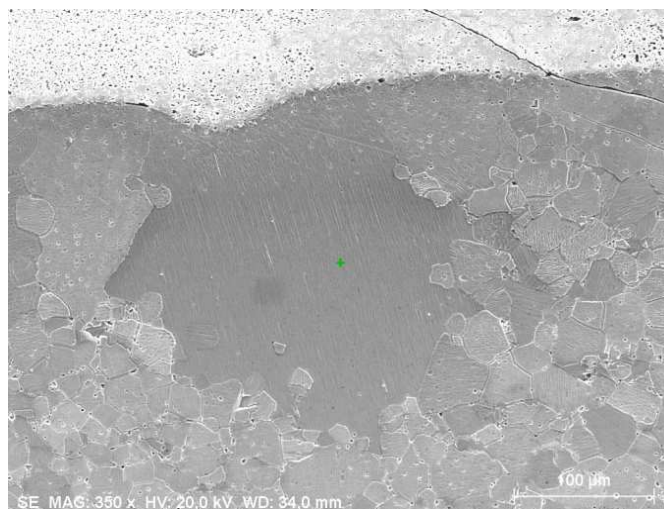


Figura 10. Imagens de MEV da amostra CA a 1300°C, com proximidade da interface.

Na Figura 11, é apresentada uma imagem da microestrutura na camada de ferrita, em uma região mais distante da interface. Além de ter um tamanho de grão mais uniforme e menor que na região de interface, nesta região observa-se uma baixa porosidade, localizada predominantemente nos contornos de grão.

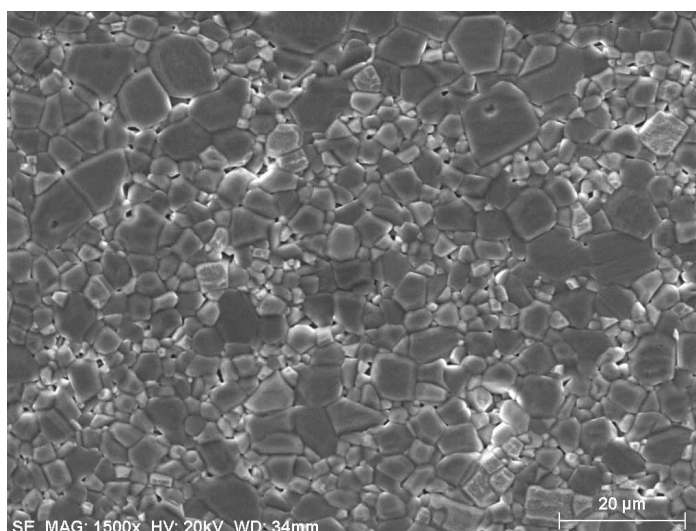


Figura 11. Imagens de MEV da amostra CA a 1300°C, na camada de ferrita em uma região distante da interface.

Com a proximidade na interface (Figura 10), a diferença de retração entre as duas camadas faz com a rede cristalina fique expandida no lado da ferrita, favorecendo assim a difusão neste local. Sendo assim, a região próxima à interface possui uma microestrutura característica de sinterização avançada, com o acentuado crescimento de grão característico do estágio final da sinterização.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

