



Tema: Materiais cerâmicos, compostos e poliméricos.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE CoFe_2O_4 PROCESSADO PELO MÉTODO CERÂMICO: AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CoFe_2O_4 *

Mayara dos Santos Amarante¹

Gilberto Álvares da Silva²

Vera Lúcia Othéro de Brito³

Resumo

Atualmente as propriedades microestruturais da ferrita de cobalto são bem conhecidas, e as suas vantagens em relação a outros materiais como o baixo custo e a resistência a corrosão, nos remete a analisar efeitos que podem ocorrer na microestrutura do material devido a mudanças nas condições de processamento. O objetivo deste trabalho é estudar as características do pó de CoFe_2O_4 nas diferentes etapas do processamento cerâmico em moinho excêntrico e o efeito da variação da temperatura de calcinação (750°C , 850°C e 950°C) na microestrutura de amostras sinterizadas a $1.300^\circ\text{C}/2\text{h}$. Portanto, serão analisados em MEV (microscópio eletrônico de varredura) a mistura dos óxidos de cobalto e óxido de ferro sem calcinação, os pós com variação da temperatura de calcinação, um dos pós calcinados que sofrerá uma moagem, e amostras no formato de pastilhas compactadas com os pós nas diferentes condições de calcinação e, posteriormente, sinterizadas. Assim, além de alcançar o objetivo do trabalho, podemos analisar a eficiência das etapas realizadas no processamento cerâmico que utilizamos e consolidar os conhecimentos obtidos na literatura e nos procedimentos experimentais seguidos pelo grupo.

Palavras-chave: Ferritas; CoFe_2O_4 ; Análise microestrutural; Cerâmicas magnéticas.

INFLUENCE IN THE MICROSTRUCTURE OF THE CoFe_2O_4 BY CALCINATION TEMPERATURE PROCESSED BY CERAMIC METHOD: EVALUATION OF MICROSTRUCTURAL CoFe_2O_4

Abstract

Currently the microstructural properties of cobalt ferrite are well known, and its advantages over other materials such as low cost and corrosion resistance, leads us to analyze effects that may occur in the microstructure of the material due to changes in processing conditions. The objective of this work is to study the characteristics of CoFe_2O_4 powder in different stages of ceramic processing in eccentric mill and the effect of the variation of calcination temperature (750°C , 850°C and 950°C) on the microstructure of samples sintered at $1,300^\circ\text{C}/2\text{h}$. Therefore, be analyzed by SEM (scanning electron microscope) the mixture of the oxides of cobalt and iron oxide without calcination, the powders with variation of the calcination temperature of the calcined powders suffer a grind, and samples of the compacted pellets format with the powders at different calcination conditions and subsequently sintered. Thus, in addition to achieving the objective of the work, we analyze the efficiency of the steps performed in ceramic processing we use and consolidate knowledge from the literature and experimental procedures followed by the group.

Keywords: Ferrite; CoFe_2O_4 ; Microstructural analysis; Magnetic ceramics.

¹ Mestranda em Ciências e Tecnologias Espaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Espaciais, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, SP, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, ITASMART, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, SP, Brasil.

³ Dr., 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

As ferritas espinélio têm a fórmula geral MFe_2O_4 onde M é um íon metálico divalente, geralmente Ni, Co, Mn ou Zn [1]. As ferritas magnéticas de estrutura espinélio, em particular a ferrita de cobalto, são materiais aplicáveis em sensores magnetomecânicos, devido às suas propriedades magnetostrictivas. Em comparação às ligas ferrosas de magnetostrictão gigante, tais como o Terfenol, as ferritas apresentam a vantagem da maior resistência à corrosão e do menor custo [2]. Na área de nanotecnologia a ferrita de cobalto tem sido utilizada na forma de nano partículas devido às suas interessantes propriedades magnéticas, e também possuem larga aplicação em sistemas de armazenamento de informações, nano dispositivos magnéticos, ferrofluidos e em diagnósticos médicos [3]. Muitas pesquisas são voltadas para a dopagem da ferrita de cobalto com outros elementos como o Mn com intenção de ajustar as suas propriedades magnetostrictivas, visando a aplicação em sensores magneto mecânicos [4]. A literatura [5] tem mostrado que as propriedades magnetostrictivas do $CoFe_2O_4$ estão relacionadas com a microestrutura. Lemos [6] analisou a magnetostrictão do $CoFe_2O_4$ sinterizado a $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1300^\circ C$ e verificou que a amostra sinterizada a $1300^\circ C$ apresentou os maiores valores de magnetostrictão. Além disso, em um trabalho anterior [7], esta ferrita foi sinterizada via fase líquida com parâmetros variados e verificou-se que a sensibilidade magnetoelástica do material é sensível a microestrutura da amostra. Para se obter uma análise complementar da relação entre os parâmetros de processamento cerâmico e a microestrutura do $CoFe_2O_4$, foi realizado um estudo do efeito da temperatura de calcinação na microestrutura de amostras deste material sinterizado a $1300^\circ C/2h$. Os resultados deste estudo são apresentados neste trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) foi processada por meio do método cerâmico convencional de processamento.

Primeiramente foram definidas, por meio de cálculo estequiométrico, as massas das matérias primas (Fe_2O_3 e Co_3O_4), a serem utilizadas. Após a medida das matérias-primas, foi feita a mistura em moinho excêntrico por uma hora. Na mistura, foi utilizado um jarro de nylon de volume interno de $445,16\text{ cm}^3$. A suspensão para moagem foi constituída de 15 vol.% de sólidos e 85 vol.% de álcool etílico e o seu volume total foi de 25% da capacidade do jarro. Foram utilizadas 77 esferas de aço carbono de 13 mm de diâmetro. Após a mistura dos óxidos, foi separada uma amostra de pó para análise qualitativa do tamanho de partícula.

O pó da mistura de óxidos foi dividido em três partes iguais e submetido a três diferentes temperaturas de calcinação ($750^\circ C$, $850^\circ C$ e $950^\circ C$) por quatro horas em forno mufla. A amostra da mistura de óxidos e uma amostra de cada pó calcinado foram preparadas para observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para a preparação das amostras para análise por MEV, foram diluídas pequenas quantidades dos pós em água destilada, à qual havia sido adicionado o dispersante Disperlam LP6. A dispersão do pó foi realizada em ultrassom por 10 minutos. Após a dispersão, foi colocada uma gota do líquido preparado na superfície de um tarugo de latão de cerca de 10 mm de diâmetro, com superfície polida. A secagem foi realizada em estufa a $100^\circ C$ por aproximadamente 15 minutos.

* 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.

Os pós calcinados foram moídos em um moinho excêntrico por uma hora. Na moagem, foi utilizado um jarro de nylon de volume interno de 77,5 cm³, sendo o volume e a composição da suspensão os mesmos empregados no processo de mistura. Foram utilizadas 70 esferas de aço carbono de 8 mm de diâmetro. Após a moagem, uma amostra de pó da condição calcinada a 950°C moída foi separada para observação em MEV, com o intuito de verificar o tamanho de partícula após a moagem.

Os pós calcinados e moídos foram analisados por meio de difração de raios-X (DRX). Esses pós foram compactados a 50 MPa, na forma de pastilhas de diâmetro 8 mm, pelo método de prensagem uniaxial. As amostras compactadas foram sinterizadas a 1300°C por 2 horas. Após a sinterização, as pastilhas foram lixadas e polidas. As pastilhas polidas foram atacadas termicamente a 1200°C por 10 minutos e observadas em MEV e em microscópio óptico (MO) para avaliação do tamanho de grão das amostras.

O tamanho de grão das amostras sinterizadas foi analisado por meio do método de interceptos lineares, utilizando-se como referência a norma ASTM E112 [8]. As medidas dos interceptos foram realizadas manualmente em amostras com ampliação de 4000X, com o auxílio dos recursos do programa ImageJ [9], obtendo-se valores de tamanho médio dos interceptos medidos e os respectivos valores de desvio padrão e moda.

O método de caracterização de tamanho de grãos duplex foi utilizado para determinar estatisticamente a distribuição dos grãos duplex presentes em cada uma das amostras de acordo com a norma ASTM E1181 [10]. Para quantificar a distribuição duplex dos grãos da amostra utilizou-se uma grade de 99 pontos com espaçamento de 25 µm entre eles sobreposta a uma área de 55.000 µm² da imagem da microestrutura. Esta contagem foi feita em cinco imagens de cada condição. A porcentagem de grãos maiores que 10 µm que foram interceptados pelos pontos da grade na amostra é dada pela equação A.

$$\%_{\text{pontos}} = \frac{Q_g}{Q_p \cdot Q_i} \cdot 100 \text{ (A)}$$

sendo:

- Q_g a quantidade de grãos maiores que 10 µm interceptados pelos pontos da rede
- Q_p a quantidade de pontos da grade
- Q_i a quantidade de imagens da amostra

Três pastilhas sinterizadas de cada condição foram utilizadas para medir a massa específica das amostras pelo método de Arquimedes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas dos pós calcinados de ferrita de cobalto são apresentados na figura 1, onde se observa o padrão típico da estrutura cristalina espinélio, esperado para o CoFe₂O₄. No entanto, em todas as condições de calcinação observa-se um pico característico do Fe₂O₃ em $2\theta \cong 33,20^\circ$, o que indica que as condições de calcinação não promoveram a completa reação entre o óxido de ferro e o óxido de cobalto.

* 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.

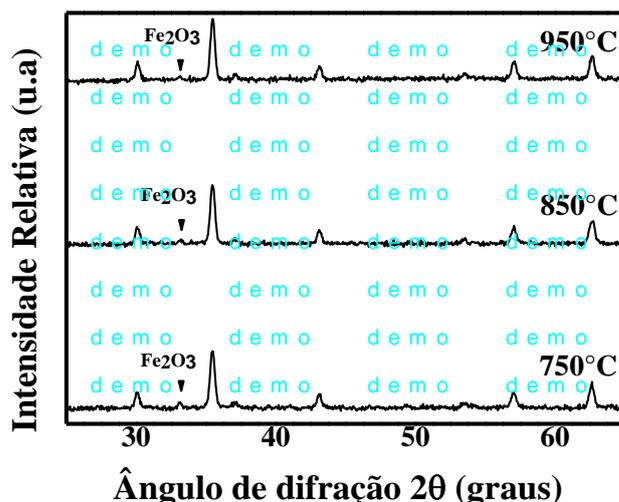


Figura 1. Difratomogramas dos pós de CoFe_2O_4 calcinados em diferentes temperaturas.

A partir dos dados de DRX foram calculados os parâmetros de rede das amostras, utilizando o comprimento de onda (λ), os índices de Miller (hkl) e a distância interplanar, conforme a Lei de Bragg descrita nas equações B e C. Nas equações B e C n é um inteiro, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{B})$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{C})$$

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de rede calculados para as amostras. Observa-se que a variação de temperatura de calcinação não afetou os parâmetros de rede forma significativa.

Tabela 1. Parâmetros de rede calculados

Temperatura de calcinação	Parâmetro de rede (Å)
750°C	8,377
850°C	8,388
950°C	8,377

A evolução microestrutural de uma cerâmica é dependente de sua composição química e de características específicas de processamento. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas imagens de amostras em diferentes etapas do processamento cerâmico. Nas imagens, foi utilizada uma ampliação de 12.000X.

* 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.

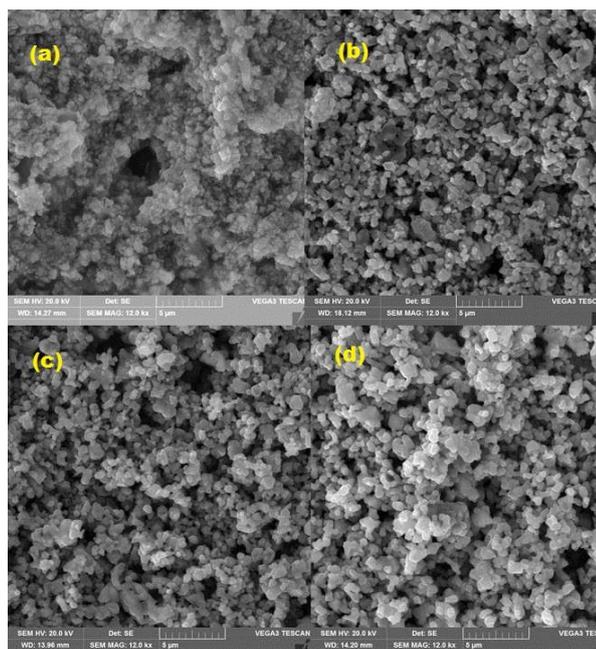


Figura 2. Amostras observadas dos pós em MEV (a) mistura de óxidos, (b) calcinado a 750°C, (c) calcinado a 850°C e (d) calcinado a 950°C.

Pode-se observar que a mistura de óxidos apresenta partículas submicrométricas aglomeradas. Em uma avaliação visual das imagens dos pós calcinados, não se pode observar variações significativas de tamanho de partícula, embora se observe uma maior tendência a aglomeração com o aumento da temperatura de calcinação. O pó calcinado a 950°C foi escolhido aleatoriamente para a análise da diferença de tamanho de partícula antes e após a moagem, com intuito de observar a eficiência da moagem utilizada. A figura 3 apresenta as imagens de ambos pós utilizando uma ampliação de 12.000X. As imagens mostram que a moagem não afetou o tamanho de partícula, o que indica que o processo de moagem apenas promoveu a quebra de agregados.

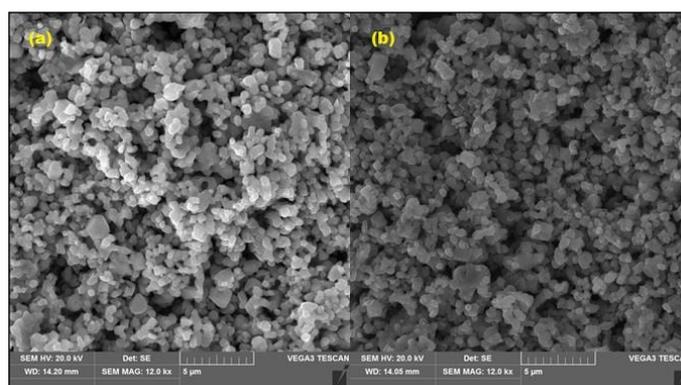


Figura 3. Pós observados em MEV (a) material calcinado a 950°C e (b) material calcinado a 950°C e moído.

Imagens de microscopia óptica das pastilhas sinterizadas foram obtidas para uma análise qualitativa do tamanho de grão, com ampliação de 500X. Tais imagens são apresentadas na Figura 4.

* 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.

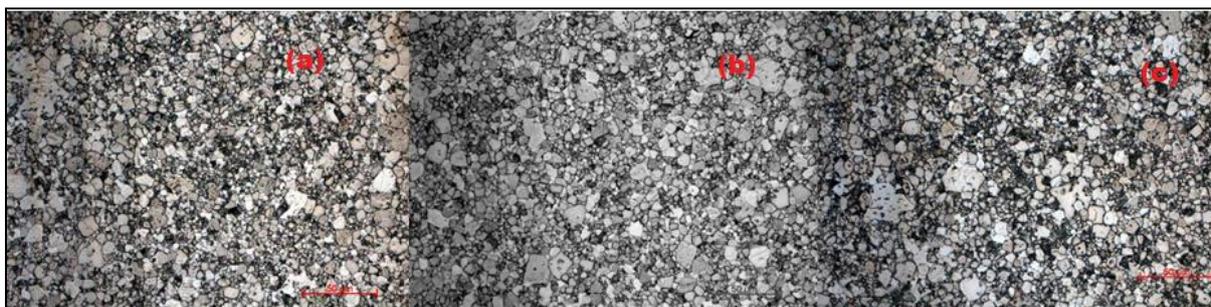


Figura 4. Imagens com aumento de 500X das pastilhas sinterizadas (a) calcinação de 750°C (b) calcinação de 850°C e (c) calcinação de 950°C.

Após observações em diferentes ampliações, verificou-se que as imagens com ampliação mais adequada para a análise quantitativa de tamanho de grão foram as de 4.000X. A Figura 5 apresenta imagens de MEV das microestruturas nesta ampliação.

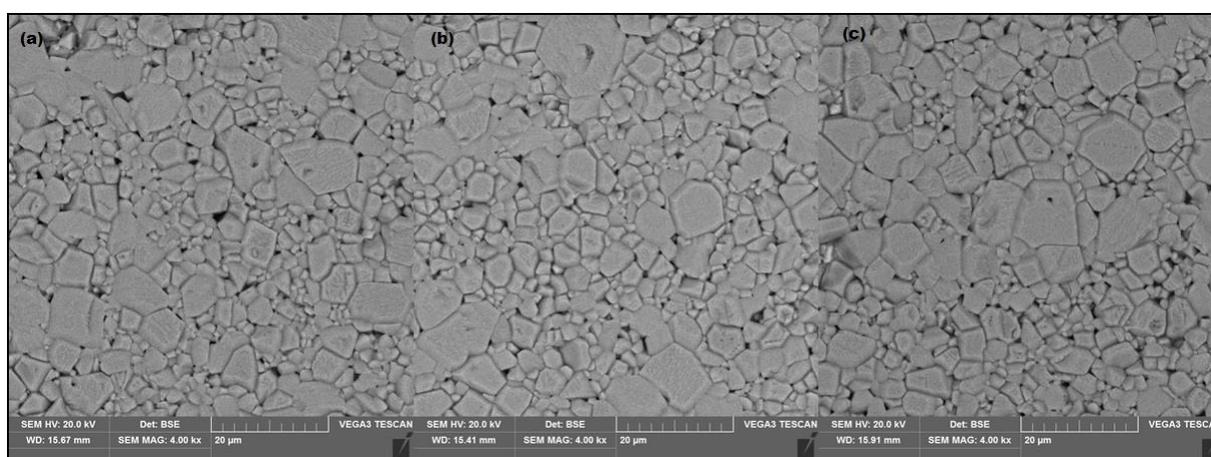


Figura 5. Imagens com aumento de 4.000X das pastilhas sinterizadas (a) calcinação de 750°C (b) calcinação de 850°C e (c) calcinação de 950°C.

As imagens obtidas com a ampliação de 4.000X foram utilizadas para as medidas de tamanho de grão pelo método de interceptos lineares, utilizando-se seis imagens de cada uma das amostras. Os resultados obtidos são apresentados nos histogramas das Figuras 6-8. Os parâmetros utilizados na análise quantitativa, conforme a norma ASTM E112 [8], são apresentados na Tabela 2, onde os parâmetros 95% CI (95% intervalo de confiança) e %RA (percentual relativo de acurácia) foram calculados com base nas expressões (C) e (D).

$$95\% CI = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (C)$$

$$\% RA = \frac{95\% CI}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (D)$$

* 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.

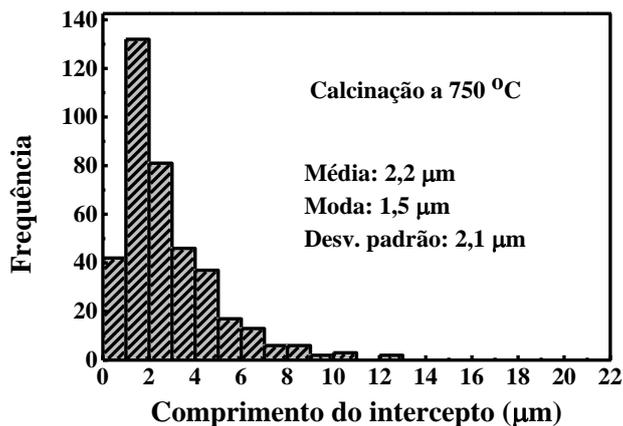


Figura 6. Medida do tamanho de grão da amostra calcinada a 750°C.

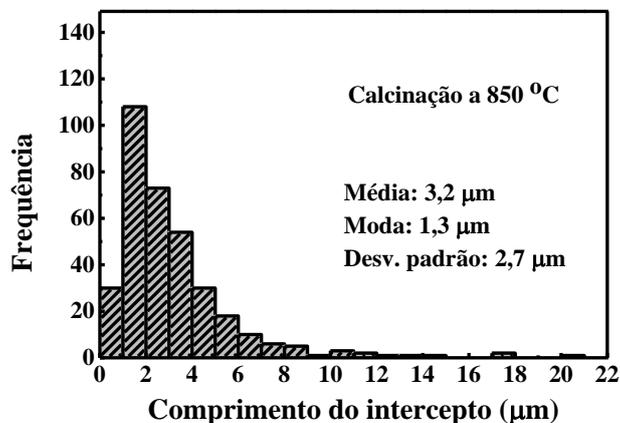


Figura 7. Medida do tamanho de grão da amostra calcinada a 850°C.

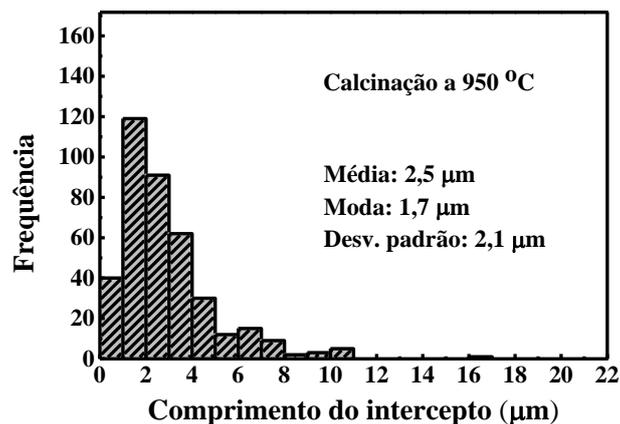


Figura 8. Medida do tamanho de grão da amostra calcinada a 950°C.

* 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.

Tabela 2 - Dados obtidos através do método de interceptos lineares e parâmetros utilizados.

Amostra	750°C	850°C	950°C
Quantidade de grãos interceptados	405	346	389
Número de campos (n)	6	6	6
Fator multiplicador para determinar o intervalo de confiança (t), conforme [5].	2,571	2,571	2,571
% RA calculado de acordo com [5].	100	88	88

Verifica-se que os valores de média e moda foram bastante próximos, com um desvio padrão relativamente alto e similar nas três amostras. Os valores obtidos para %RA foram muito altos, o que indica que o desvio padrão está muito alto para se obter um resultado quantitativo satisfatório por meio do método utilizado. No entanto, os resultados obtidos oferecem um bom indicativo para a comparação entre as amostras e são coerentes com o que se pode visualizar nas micrografias. Sendo assim, recorreu-se ao método de caracterização de grãos duplex descrito no procedimento experimental para se obter dados quantitativos complementares. Por meio deste segundo método, foi estimada a porcentagem de grãos maiores que 10 μm na microestrutura. Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 3 - Dados obtidos através do método de caracterização de tamanho de grão duplex

Amostra	750°C	850°C	950°C
% de grãos maiores que 10 μm	19,8	20,8	22,0

Com os resultados da Tabela 3, confirma-se que a mudança na temperatura de calcinação não causou grandes diferenças percentuais em tamanho de grão, embora se observe uma leve tendência ao aumento do percentual de grãos maiores que 10 μm com o aumento da temperatura de calcinação.

A massa específica (d) das amostras sinterizadas foi calculada por (E) a partir dos dados obtidos pelo método de Arquimedes, onde m_s é o valor da massa seca das amostras sinterizadas, ρ_{H_2O} é a massa específica da água na temperatura ambiente (medida no momento do experimento), m_u é o valor da massa úmida das amostras sinterizadas e m_i é o valor da massa imersa das amostras sinterizadas. A densidade relativa (D) foi calculada por (F), sendo que a massa específica teórica (d_t) utilizada como referência foi de 5,32 g/cm^3 de trabalho anterior [7].

$$d = \frac{m_s \cdot \rho_{H_2O}}{m_u - m_i} \quad (E)$$

$$D = \frac{d}{d_t} \cdot 100 \quad (F)$$

Tabela 4. Massa específica (d) e densidade relativa (D) das amostras sinterizadas.

Amostra	d (g/cm^3)	D (%)
750°C	5,00	94,0
850°C	4,83	90,7
950°C	4,89	91,9

Observa-se que a densidade relativa da amostra calcinada a 750°C foi maior do que a das amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas. O favorecimento da densificação da amostra obtida a partir do pó calcinado em temperatura mais baixa já era esperado, pois um pó calcinado em temperatura mais baixa é mais reativo, o

* 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.



que pode favorecer o processo de densificação. Além disso, verificou-se que o uso de uma temperatura de calcinação mais baixa, que é uma alternativa mais econômica em termos de consumo de energia, praticamente não alterou o tamanho de grão do material após a sinterização.

4 CONCLUSÃO

A moagem por 1h em moinho excêntrico serviu unicamente para desfazer os aglomerados existentes nos pós calcinados, já que não foi observada alteração no tamanho de partícula dos pós após a moagem. Para a redução do tamanho de partícula, recomenda-se o uso de maiores tempos de moagem ou o uso de moinhos de alta energia, tais como o do tipo planetário.

Variando-se a temperatura de calcinação entre 750°C e 950°C praticamente não é afetado o tamanho de grão de pastilhas sinterizadas a 1300°C por 2h. No entanto, verificou-se que o uso de temperaturas de calcinação mais baixas favorecem a obtenção de amostras de CoFe_2O_4 com maiores densidades relativas.

Agradecimentos

À “FAPESP” pelo financiamento do projeto 2012/01448-2; à agência de fomento “CAPES/Pró Estratégia” pelo financiamento do projeto 26/2012; à agência de fomento “CAPES/Pró Estratégia” pela bolsa.

REFERÊNCIAS

- 1 Rafferty A, Prescott T, Brabazon D. Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic. *Ceramics International*. 2008;34:15-21.
- 2 Chester CHLo. Compositional dependence of the magnetomechanical effect in substituted cobalt ferrite for magnetoelastic stress sensors. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2007;43:2367-69.
- 3 Chitu L, Jergel M, Majkova E, Luby S, Capek I, Satka A, *et al.* Structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles. *Materials Science and Engineering*. 2007;27:1415-17.
- 4 Paulsen JA, Chester. CHLo, Snyder JE, Ring A.P, Jones LL, Jiles DC. Study of the curie temperature of cobalt ferrite based composites for stress sensor applications. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2003;39:3316-3318.
- 5 Bhame S. Oxide magnetostrictive materials based on cobalt ferrite. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing; 2011.
- 6 Lemos LV. Propriedades Eletromagnéticas de amostras policristalinas de CoFe_2O_4 na faixa de RF e micro-ondas [dissertação de mestrado]. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica; 2010.
- 7 Brito VLO, Cunha SA, Lemos LV, Nunes CB. magnetic properties of liquid-phase sintered cofe_2o_4 for application in magnetoelastic and magnetoelectric transducers. *Sensors*. 2012;12:10086-96.
- 8 American Society for Testing and Materials. ASTM E112-12: Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken; 2012.
- 9 Abramoff MD, Magalhães PJ, Ram SJ. Image processing with imageJ. *Biophotonics International*. 2004;11(7):36-41.
- 10 American Society for Testing and Materials ASTM E1181-02: Standard test methods for characterizing duplex grain size. West Conshohocken; 2002.

* 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.