

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento de ferritas do tipo $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
onde $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$

Bolsista: Felipe Augusto Paulino de Castro Silva

Orientador(a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2013 a julho de 2014

Resumo

O objetivo do trabalho foi o processamento de ferritas de cobalto e zinco de estequiometria $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para valores de x iguais a 0,2; 0,4; 0,6; e 0,8, utilizando-se o método cerâmico convencional, ou seja, a matéria prima foi moída, calcinada e sinterizada. O processamento da ferrita foi feito utilizando moinho planetário, forno mufla e prensa uniaxial. A fim de estudar melhor o comportamento de cada uma das estequiometrias, foram realizadas caracterizações morfológicas, estruturais e eletromagnéticas durante o processamento e no produto final. Foi realizada análise estrutural nas amostras calcinadas utilizando-se a técnica de difração de raios X. Testes preliminares para a escolha da matriz de compactação foram realizados com a finalidade de se encontrar um corpo de prova com medidas dimensionais compatíveis com o porta amostra utilizado na caracterização eletromagnética.

1. Considerações Iniciais

No planejamento inicial do projeto foi proposto o processamento da ferrita de cobalto e zinco com quatro estequiometrias diferentes. Porém, com os estudos bibliográficos realizados nos primeiros meses do projeto, achou-se necessário incluir as estequiometrias da ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 ($x = 0$), e da ferrita de zinco, ZnFe_2O_4 ($x = 1,0$).

A ferrita possui fórmula química geral igual a MeFe_2O_4 , podendo ser classificada em ferrita simples, quando Me representa um íon metálico divalente, ou em ferrita mista, quando Me representa uma combinação de dois ou mais íons metálicos. ^[1]

As ferritas podem apresentar três tipos de estrutura cristalina: granada, espinélio e hexagonal. Nesse projeto trata-se de uma ferrita do tipo espinélio, apresentando um empacotamento cúbico de face centrado (CFC) de átomos de oxigênio, com os átomos metálicos ocupando os interstícios, originando sítios tetraédricos e sítios octaédricos. A ferrita do tipo espinélio

normal possui os íons metálicos divalentes (Me^{+2}) ocupando os sítios tetraédricos e os íons ferro (Fe^{+2}) ocupando os octaédricos. Já a ferrita do tipo espinélio invertido possui todos os íons divalentes em sítios octaédricos, metade dos íons de ferro em sítios octaédricos e a outra metade dos íons de ferro em sítios tetraédricos.

A ferrita de cobalto apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, enquanto a ferrita de zinco possui estrutura cristalina do tipo espinélio normal. Entretanto, a ferrita de zinco, em dimensões nanométricas, apresenta estrutura parcialmente inversa. ^[2]

O estudo de ferritas mistas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnetocristalina, propriedade das ferritas que se baseia na tendência em se magnetizar em certas direções, de ferritas altamente anisotrópicas, como por exemplo, a ferrita de cobalto. ^[3]

2. Materiais e métodos

Para a obtenção da ferrita de cobalto e zinco, nas diferentes estequiometrias (Tabela 1), foram utilizados óxidos de ferro (Fe_2O_3), de cobalto (Co_3O_4) e de zinco (ZnO). Estes óxidos foram pesados em uma balança digital Gehaka, modelo BK500, classe II, com precisão de duas casas decimais. Em seguida foram misturados em um moinho planetário Fritsch por 1h, sendo um terço material (óxidos), um terço bolas de alumina e um terço água destilada.

Tabela 1. Identificação das amostras da ferrita de cobalto e zinco

AMOSTA	X	ESTEQUIOMETRIA
A	0	$CoFe_2O_4$
B	0,2	$Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$
C	0,4	$Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$
D	0,6	$Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$
E	0,8	$Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$
F	1,0	$ZnFe_2O_4$

Após a moagem primária as amostras A, B, C, D, E e F foram deixadas por 1h na estufa Fanem, modelo 315-SE a $100^\circ C$. Ao retirar as amostras da estufa, cada uma delas foi macerada e pequena quantidade do material foi separada para ser realizada a medição do

tamanho médio de partícula através da técnica de dispersão a laser. O restante foi separado em três quantidades de mesma massa e prensados no formato de discos com 5cm de diâmetro, em uma prensa uniaxial Carver, com pressão equivalente a 1,5ton. Os discos foram calcinados em um forno da EDG Equipamentos, modelo F-3000 3P-S INOX, com taxa de aquecimento de 200°C/h até atingir a temperatura de 800°C, onde as amostras permaneceram nessa temperatura por 4h. Após a calcinação o material foi novamente macerado, e pequena quantidade foi separada para análise estrutural utilizando a técnica de difração de raios X.

As amostras calcinadas e maceradas foram submetidas à moagem secundária, em moinho planetário por 1h, e feita a secagem em estufa a 100°C. Uma pequena quantidade de massa de cada amostra foi reservada a fim de se medir o tamanho médio de partícula. Para a análise morfológica feita através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram prensadas pastilhas de 1cm de diâmetro de cada uma das composições. Já para as medidas de permeabilidade e permissividade das ferritas, elas precisavam ser compactadas em pequenos toróides com 7mm de diâmetro externo, 3mm de diâmetro interno e altura entre 5 e 10mm, medidas que tornariam o toróide compatível ao porta amostra usado na caracterização da ferrita. É sabido que alguns materiais sofrem contração quando submetidos a altas temperaturas, ou seja, durante a sinterização. Por isso, para verificar se as medidas do porta amostra seriam alcançadas, foram utilizadas diferentes matrizes de diferentes tamanhos na compactação dos pós, e todos os toróides feitos nessa etapa de testes preliminares foram a partir da amostra A. De acordo com os diagramas de fases Fe-Co e Fe-Zn, para que seja formada a fase de ferrita na sinterização precisaríamos de um controle atmosférico para as composições de $x = 0,6$; e $0,8$. Para as outras composições a sinterização poderia ser feita em atmosfera comum. Sendo assim, tanto os toróides quanto as pastilhas para o MEV foram sinterizados em fornos de sinterização ao ar, para $x = 0$; $0,2$; $0,4$; e $1,0$ (amostras A, B, C e F), e em fornos de atmosfera controlada para $x = 0,6$; e $0,8$ (amostras D e E), ambos com taxa de aquecimento de 600°C/h até atingir 1300°C, permanecendo nessa temperatura por 6h.

3. Resultados

A pesagem dos óxidos foi feita de maneira a se obter a estequiometria desejada, fixando uma massa final de 100g. Sendo assim, foram encontrados os seguintes valores, conforme a Tabela 2:

Tabela 2. Massas dos óxidos utilizadas na obtenção das ferritas

	A	B	C	D	E	F
Fe ₂ O ₃	39,88g	43,32g	47,43g	52,39g	58,51g	66,24g
Co ₃ O ₄	60,12g	52,26g	42,90g	31,60g	17,64g	-
ZnO	-	4,42g	9,67g	16,02g	23,85g	33,76g

As medições do tamanho médio de partícula realizadas em pequenas quantidades de material, tanto após a primeira moagem quanto após a segunda moagem, através da dispersão a laser não tiveram resultado satisfatório, pois o solvente utilizado foi a água, o que não é o mais apropriado para o material.

Após a primeira moagem as amostras foram calcinadas e em seguida foram caracterizadas pela técnica da difração de raios X, porém, como se pode ver nos gráficos a seguir, apenas as amostras A (Figura 1) e F (Figura 6) se apresentaram monofásicas.

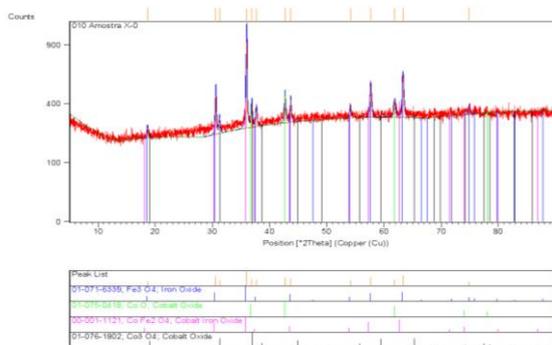


Figura 1. DRX da amostra A

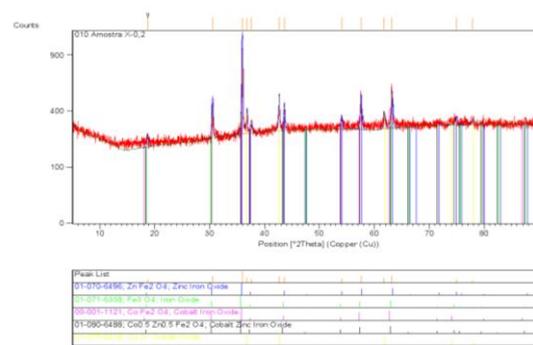


Figura 2. DRX da amostra B

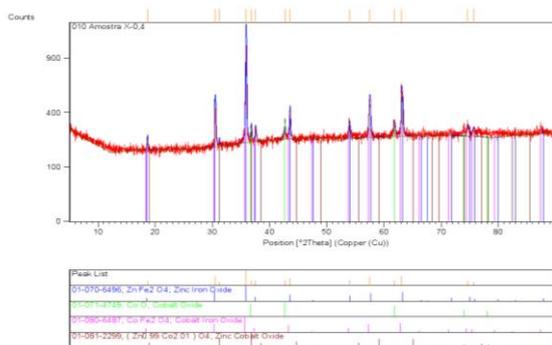


Figura 3. DRX da amostra C

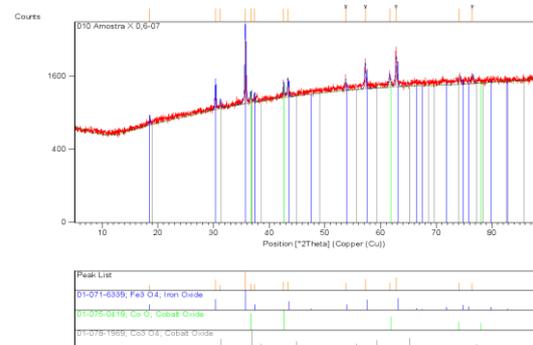


Figura 4. DRX da amostra D

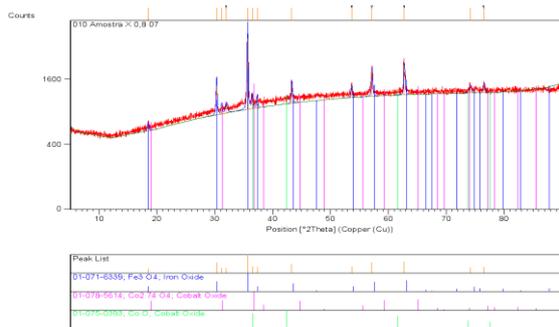


Figura 5. DRX da amostra E

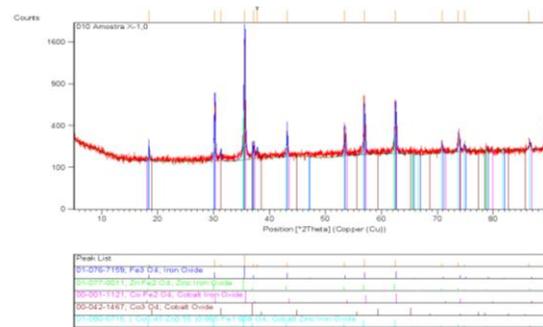


Figura 6. DRX da amostra F

A análise morfológica das amostras feita através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) gerou as seguintes imagens das amostras, todas com ampliação de 1000 vezes:

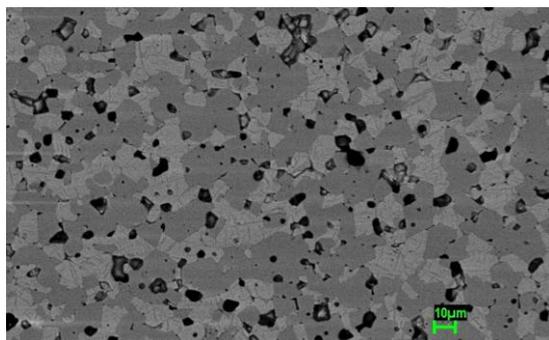


Figura 7. MEV da amostra A

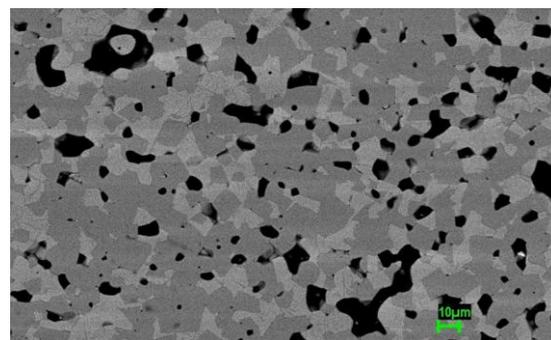


Figura 8. MEV da amostra B

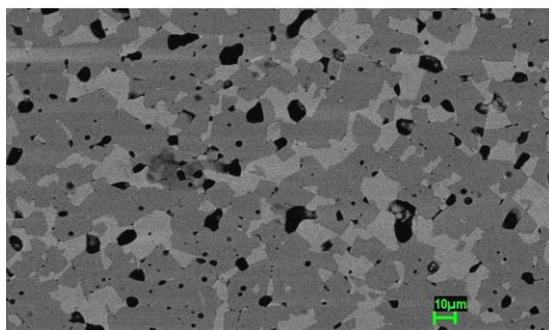


Figura 9. MEV da amostra C

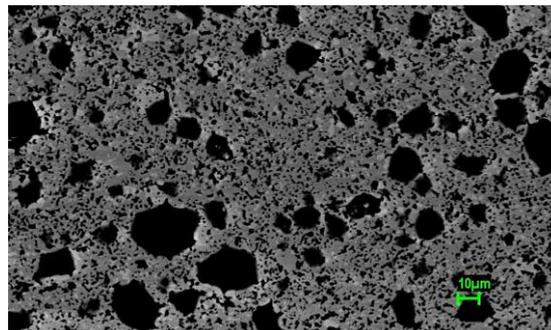


Figura 10. MEV da amostra D

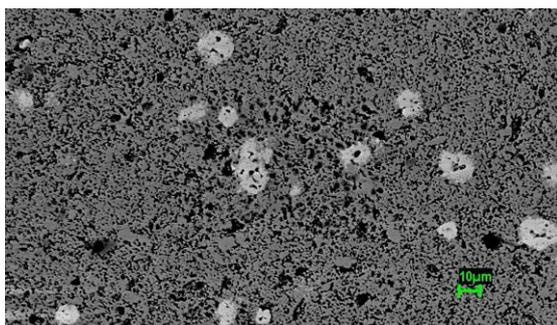


Figura 11. MEV da amostra E

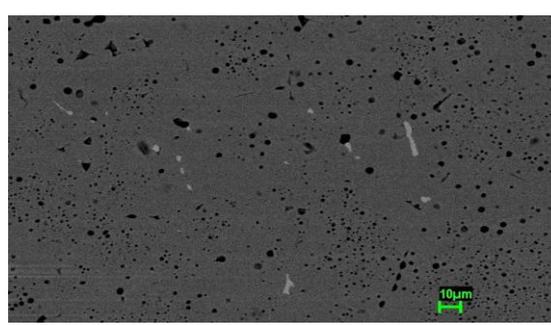


Figura 12. MEV da amostra F

Como podemos perceber pelas imagens, as amostras A, B, C, D e E (Figuras de 7 a 11, respectivamente) apresentaram uma segunda fase indesejada, o que pode ser explicado pela presença de impurezas, como alumínio, identificados através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada junto ao MEV.

Como foi apresentado no relatório parcial, foram feitos testes preliminares com a amostra A em cinco matrizes diferentes, a fim de se verificar se alguma delas resultaria em um toróide compatível ao porta amostra, e nenhuma delas gerou o toróide esperado. Assim, foi confeccionada uma nova matriz, com medidas maiores, gerando toróides mais apropriados após a contração sofrida durante a sinterização, como mostra a Tabela 3:

Tabela 4. Variação dimensional antes e depois da sinterização dos toróides

	ANTES DA SINTERIZAÇÃO			DEPOIS DA SINTERIZAÇÃO (% DE CONTRAÇÃO)		
	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	ALTURA	DIÂMETRO EXTERNO	DIÂMETRO INTERNO	ALTURA
A	8,75mm	3,75mm	8,40mm	7,22mm (17,48%)	3,10mm (17,33%)	6,70mm (20,24%)
B	8,75mm	3,75mm	7,90mm	7,30mm (16,57%)	3,08mm (17,87%)	6,30mm (20,25%)
C	8,75mm	3,75mm	8,00mm	7,36mm (15,88%)	3,10mm (17,33%)	6,36mm (20,50%)
D	8,75mm	3,75mm	7,80mm	8,03mm (8,23%)	3,46mm (7,73%)	7,18mm (7,95%)
E	8,75mm	3,75mm	7,90mm	8,02mm (8,34%)	3,48mm (7,20%)	7,18mm (9,11%)
F	8,75mm	3,75mm	8,05mm	7,26mm (17,03%)	3,08mm (17,87%)	6,40mm (20,50%)

Os cadinhos utilizados na sinterização das amostras A, B e C eram de alumina, e após a sinterização o cadinho apresentou coloração azul próxima às três amostras, o que evidencia a reação do óxido de cobalto presente nas amostras com a alumina, como foi visto no estudo bibliográfico. O cadinho utilizado na sinterização da amostra F também era de alumina, e também de acordo com a literatura ocorre perda de zinco da ferrita quando em contato com alumina. Assim, podemos deduzir que a contração dessas quatro amostras terem sido próxima a 20% deve-se à perda de material em contato com o suporte de alumina. Já as amostras D e E foram sinterizadas em cadinhos recobertos por ferrita, o que evidencia a dedução anterior,

pois com o recobrimento de ferrita a contração das duas amostras foi menor, próximo a 9%. A pequena diferença encontrada entre os toróides após a sinterização e o porta amostras foi solucionado lixando os toróides cilíndricamente de maneira uniforme, procurando-se manter o formato cilíndrico.

4. Considerações Finais e Conclusões

Apesar de termos obtido toróides compatíveis ao porta amostra para todas as composições, não foi possível realizar a caracterização eletromagnética. Foi gasto muito tempo na confecção da matriz mais adequada, na prensagem, sinterização e lixamento dos toróides, que o prazo para realizar a caracterização eletromagnética foi inadequado.

Podemos concluir desse projeto que para atingirmos um processamento eficiente, de maneira correta para que o produto final seja o desejado, alguns fatores devem ser rigorosamente observados e respeitados, como a moagem utilizando bolas de aço ao invés de bolas de alumina, a calcinação e a sinterização utilizando cadinhos próprios para ferritas, recobertos com material de ferro.

5. Referências

- [1] CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. 108f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- [2] HASSADEE, A.; JUTAROSAGA, T.; ONREABROY, W. Effect of zinc substitution on structural and magnetic properties of cobalt ferrite. **Procedia Engineering**, v. 32, p.597-602, 2012.
- [3] DERAZ, N. M.; ALARIFI, A. Structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline zinc substituted cobalt ferrite system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p.41-47, 2012.