

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo do sistema ferro-titânio-oxigênio, via aplicação direta de minério de ilmenita

Bolsista: Nathália Aparecida Araújo

Orientador(a): Míriam Kassumi Hwang Yassuda

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 a Julho de 2016

Resumo

O objetivo foi estudar o sistema ferro-titânio-oxigênio, verificando a influência do processamento, temperatura de sinterização e proporção entre os elementos nos resultados de caracterização das amostras. Na primeira parte deste trabalho, as amostras ilmenita com adição em massa de 5 até 75% de óxido de ferro sinterizadas entre 1000 e 1425°C. As sinterizadas a 1000°C e 1075°C apresentaram muita porosidade e houve fase residual de rutilo e hematita. As amostras sinterizadas a 1250°C e 1425°C apresentaram duas fases, sendo que as amostras com menores adições de óxido de ferro apresentaram a fase de rutilo e com maiores, a hematita. A amostra 1250°C com 40% de óxido de ferro apresentou praticamente só fase de pseudobruquita. Na segunda parte do trabalho, foram realizadas duas misturas com minério de ilmenita: a primeira com óxido de ferro e a segunda com óxido de titânio. Ambas foram moídas, secas em estufa e peneiradas para ser feito a compactação do pó, sinterizados em temperaturas de 1250 e 1350°C. As amostras sinterizadas a 1350°C apresentaram a maior dureza Vickers e menor porosidade e foi detectada a pseudobruquita como a fase predominante. Foi detectado através do ensaio de impedância que ambos as misturas são de caráter capacitivo.

1. Introdução

Os materiais cerâmicos são substâncias inorgânicas constituídos de elementos metálicos e não - metálicos. Estes elementos podem estar unidos por ligações iônicas e ou covalentes, e suas propriedades diferem dos metais. As cerâmicas possuem alta resistência a oxidação e ao ataque químico [1], e apresentam maior resistência à compressão do que a tração. Podem ser

classificados e compreendidos a partir de suas estruturas internas. O processo de fabricação pode mudar as propriedades de um material e determinar suas aplicações. Essas propriedades podem ser esperadas sempre que o processo de fabricação alterar a estrutura interna dos materiais, ou seja, a fase cristalina [2]. Os materiais cerâmicos (óxidos, nitretos e carbetos) são utilizados em setores como odontológico, industrial (exemplo; ferramenta de corte), aeroespacial e defesa. Os óxidos são compostos em que o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, por exemplo: TiO_2 e Fe_2O_3 . Os óxidos de titânio e ferro são bem interessantes. Os principais óxidos de ferro são: o FeO , Fe_2O_3 (hematita) e Fe_3O_4 (magnetita). A hematita é paramagnética e pode ser obtida pela oxidação do ferro a temperaturas elevadas [3]. O titânio é um elemento litófilo e tem uma forte afinidade por oxigênio. Em sua forma óxida, TiO_2 , apresenta três fases polimorfas: rutilo, anatásio (anatase) e bruquita, sendo o rutilo a fase mais aplicada. A ilmenita é um mineral que apresenta as fases de ilmenita (FeTiO_2) e outros óxidos de titânio e ferro, dependendo da concentração e do local de sua extração. A pseudobruquita ($\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_5$) é um semicondutor, tem comportamento anisotrópico em alta temperatura e pode utilizado como pigmento cerâmico devido a sua estabilidade térmica até cerca de 1200°C e também ser aplicado como material do ânodo da bateria de Li-ion [4]. O rutilo (TiO_2) pode ser utilizado como aditivo de tintas por possuir uma boa adesão e também em dispositivos eletrônicos. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema ferro-titânio-oxigênio.

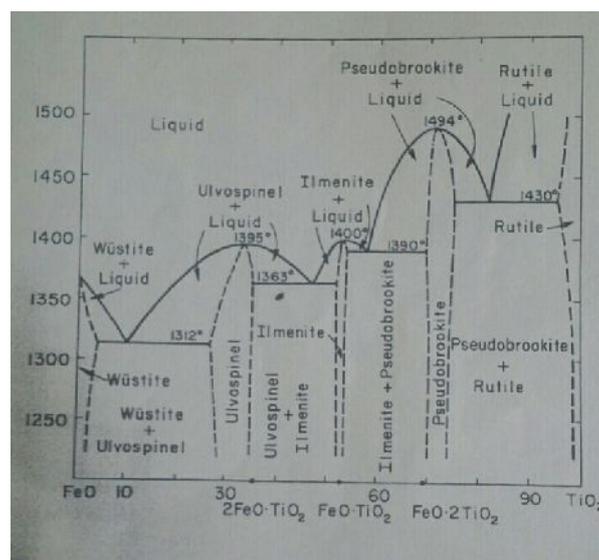


Figura 1: Diagrama Fe-Ti-O. [5]

Este trabalho é de pesquisa básica, o objetivo foi estudar o sistema ferro-titânio-oxigênio, verificando a influência do processamento, temperatura de sinterização e proporção entre os elementos nos resultados de caracterização das amostras. A motivação do trabalho foi aplicar o minério de ilmenita como material precursor.

2. Materiais e métodos

Os materiais precursores utilizados para esse trabalho foram: minério de ilmenita (INB, 55,5% de TiO_2 , 38,9% de Fe_2O_3 , 2,5% de Al_2O_3); óxido de ferro (98,8% Fe_2O_3) e óxido de titânio (96,8% de TiO_2 e 2,1% Al_2O_3), onde os percentuais estão em massa, contendo impureza de outros elementos com percentuais abaixo de 1% (resultados obtidos por análise semiquantitativa de espectroscopia de fluorescência de raios X).

Amostras de ilmenita com adição em massa de 5 até 75% de óxido de ferro sinterizadas entre 1000 e 1425°C foram estudadas por amostragem estatísticas (Tabela 1) e a seguir, com base nos resultados obtidos novas composições foram propostas.

Tabela 1: Nome das amostras em função da temperatura e óxido de ferro.

Amostra	Temperatura (°C)	% adição Fe_2O_3
1000C40F	1000	40
1075C15F	1075	15
1075C65F	1075	65
1250C05F	1250	05
1250C40F	1250	40
1250C75F	1250	75
1425C15F	1425	15
1425C65F	1425	65

A Figura 2 apresenta o fluxograma de um modo geral das etapas deste trabalho: processamento e caracterização. Os pós foram misturados e moidos em moinho de bolas planetário (Pulverisette Fritsch) com álcool etílico e secado em estufa. Após esses processos, o material foi peneirado. Os pós peneirados foram prensados, em prensa uniaxial manual (Carver Laboratory Press) utilizando uma pressão de 23,4 MPa e matriz de prensagem

cilíndrica com diâmetro de 25 mm. A seguir, as pastilhas cilíndricas foram submetidas à prensagem isostática (300 MPa por 2 minutos). Para esse estudo os fornos utilizados foram (EDG 3P-S) e (TERMOLAB MLR) com taxa de aquecimento de 10°C por minuto e patamar de uma hora, em atmosfera ambiente [6].

Após sinterizadas, as amostras foram analisadas. Para o ensaio de Difractometria de Raios X foi usado tubo de anodo de cobre com filtro de níquel. Os picos difratados foram analisados pelo método de Hanawalt e comparados com as fichas dos padrões do JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Centre for Diffraction Data). As fases foram também conferidas pelo diagrama de fases (Figura 1).

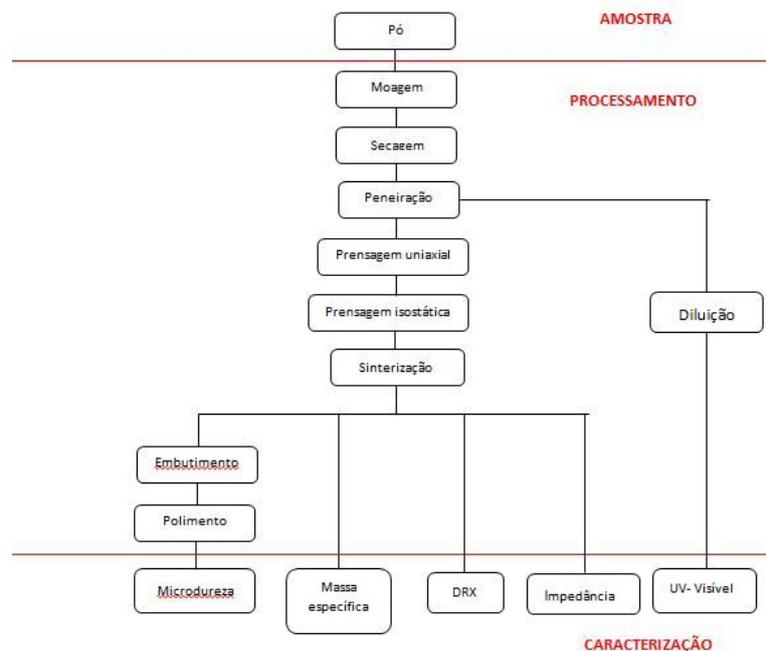


Figura 2: Fluxograma das etapas realizadas

Para a determinação da massa específica, seguiu o procedimento laboratorial [7] e a equação:

$$= [(ms)/\mu - mi] \times l \quad (1)$$

onde: μ = massa específica da amostra; l = massa específica da água; ms = massa da amostra seca; um = massa da amostra úmida e mi = massa da amostra imersa. Os valores foram medidos em balança analítica Shimadzu- AUW220.

Para o ensaio de microdureza, a amostra foi embutida com baquelite em embutidora (EM30D Teclago) sob pressão 6,89 MPa até 120°C por 25 min. As amostras embutidas passaram pelo processo de desbaste, para obter uma superfície plana. As amostras foram desbastadas em

lixas de nº 400, 500 e 1200, em Politriz mecânica manual (Arotec). A seguir, o polimento, que consiste na obtenção de uma superfície lisa (em escala micrométrica). Nessa etapa, utilizou-se o pano de polimento com a pasta diamantada de 3 µm, por um período de 2 horas de polimento para cada amostra. Na sequência, o pano de polimento com a pasta diamantada de 3 µm foi substituído pelo pano de polimento com a pasta diamantada de 1 µm e cada amostra foi polida durante 2 horas. A medida da dureza do material ou da dureza superficial é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio de dureza realizado. O penetrador padronizado é uma pirâmide de diamante de base quadrada e com um ângulo de 136° entre faces opostas. A forma de impressão é a de um losango regular, cujas diagonais devem ser medidas por um microscópio acoplado à máquina de teste; a média dessas duas medidas utilizadas para a determinação da dureza Vickers é dada pela seguinte expressão:

$$HV = [0,102 \times 2 \times P \times \sin(136^\circ/2)] / d^2 = 0,189 \times P / d^2 \quad (2);$$

onde: P = carga (N); d = comprimento da diagonal da impressão (mm) e $\theta = 136^\circ$.

O equipamento é calibrado com a fórmula acima e fornece o valor da dureza. Foram efetuadas cinco medidas para cada amostra, utilizando uma carga de 200 KgF [8] no microdurômetro Future- Tech.

As análises de impedância dielétrica (DIS) foram realizadas no potenciostato-galvanostato (Metröhm Autolab PGSTAT 302, com módulo FRA), utilizando as pastilhas sinterizadas dos materiais (diâmetro de aproximadamente 8 mm), que foram medidas na faixa de frequência entre 0,1 e 10000 (Hz). Foi calculado o valor da capacitância (C), através da fórmula:

$$C = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (3)$$

Onde: f é a frequência utilizada.

3. Resultados

Os principais resultados deste trabalho estão a seguir.

As amostras sinterizadas a 1000°C (1000C40F) e 1075°C (1075C15F e 1075C65F) apresentam muita porosidade e as fases detectadas foram pseudobruquita, rutilo e hematita (Figura 3a) para qualquer quantidade de adição de óxido de ferro. Isso demonstra que estas temperaturas foram insuficientes para promover máxima difusão atômica para formação de

pseudobruquita durante o processo de sinterização. As amostras sinterizadas a 1250°C (Figura 3b) e 1425°C (Figura 3c) apresentaram duas fases, sendo que as amostras com menores adições de óxido de ferro apresentaram a fase de rutilo (1250C05F e 1425C15F) e com maiores, a hematita (1250C75F e 1425C65F). A amostra 1250C40F apresentou apenas um pico que pode ser o pico principal do rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$ - Figura 3b), que seria um material remanescente ou impureza superficial no processo de resfriamento. Pelo critério de Hanawalt, são necessários três picos para identificação de uma fase, portanto a existência de rutilo na amostra 1250C40F é duvidosa. Pelo fato da mistura ter sido manual, a homogeneização do pó pode não ter sido eficiente, o óxido de titânio usado no trabalho tinha tendência de aglutinação e pode ser que tenham sido formados aglomerados de rutilo durante a compactação que não dispersaram com a temperatura de sinterização para formação de nova fase.

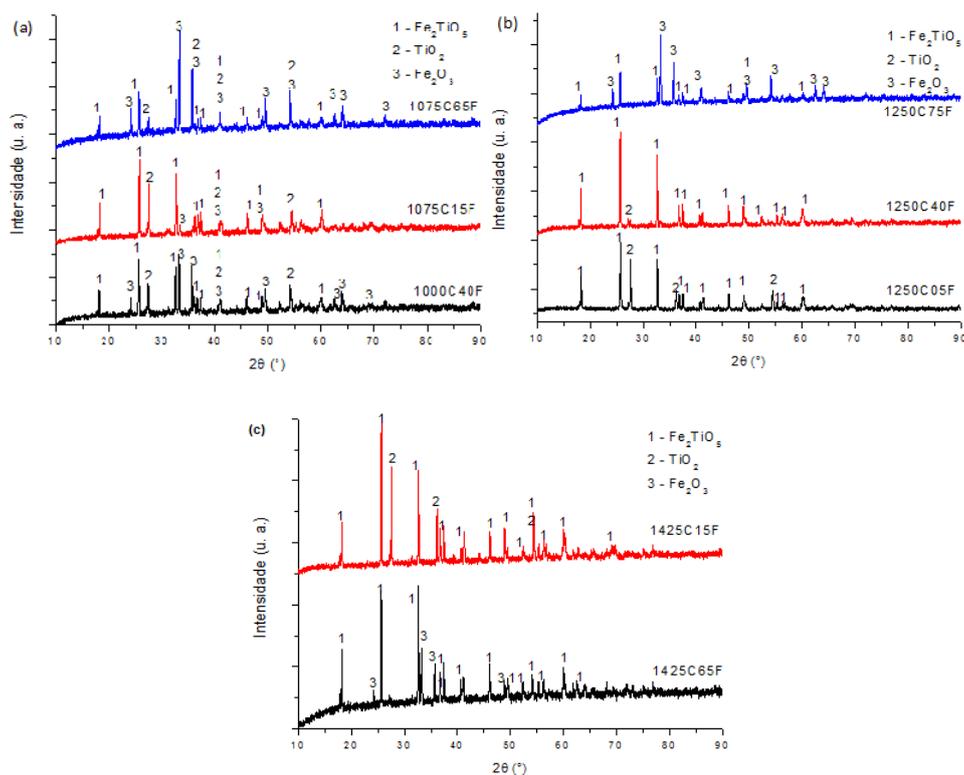


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras nas seguintes temperaturas: (a) 1000 e 1075°C; (b) 1250°C e (c) 1425°C.

Com base nos difratogramas (Figura 3 a-c), a superfície de resposta que melhor atende o estudo é em torno de 1250°C com acréscimo de óxido de ferro em torno de 40%. Baseado nisso, foi escolhida uma com adição de 30% de óxido de ferro com temperaturas de sinterizações 1200°C (um pouco abaixo da 1250°C) e 1350°C (a mesma temperatura usada no trabalho anterior de PIBIC [6]). Para melhorar a homogeneização da amostra, optou-se pelo moinho Planetário. A Figura 4 mostra o difratograma de raios X da amostra de ilmenita com 30% de óxido de ferro sinterizada a 1200°C. Verifica-se que esta temperatura não é suficiente para conversão total em pseudobruquita, há excesso de rutilo e hematita. A Figura 5 apresenta o difratograma de raios X de ilmenita com 30% de óxido de ferro sinterizada a 1350°C com picos de baixa intensidade com fase residual hematita.

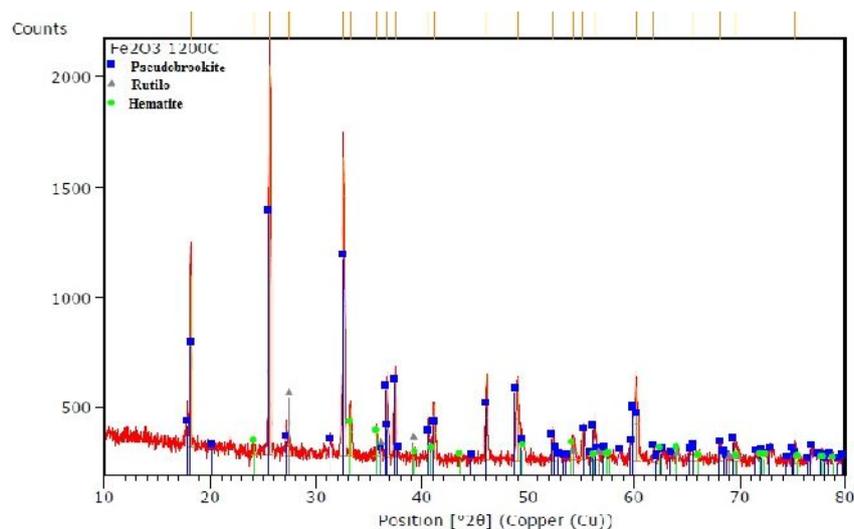


Figura 4 - Difratograma de raios X: amostra de ilmenita com 30% de óxido de ferro sinterizada a 1200°C.

Foram processadas amostras com adição de 30% de óxido de titânio sob as mesmas condições de sinterização para comparação de microdureza e capacitância. Os difratogramas obtidos tiveram as fases de pseudobruquita e rutilo, como esperado.

Na tabela 2, os resultados de massa específica e microdureza para comparação. A amostra de ilmenita + 30% de óxido de ferro a 1350°C teve menor porosidade provavelmente devido a composição se majoritariamente de pseudobruquita. As amostras de com adição de óxido de titânio tiveram maior microdureza devido ao rutilo ter melhores propriedades que a pseudobruquita.

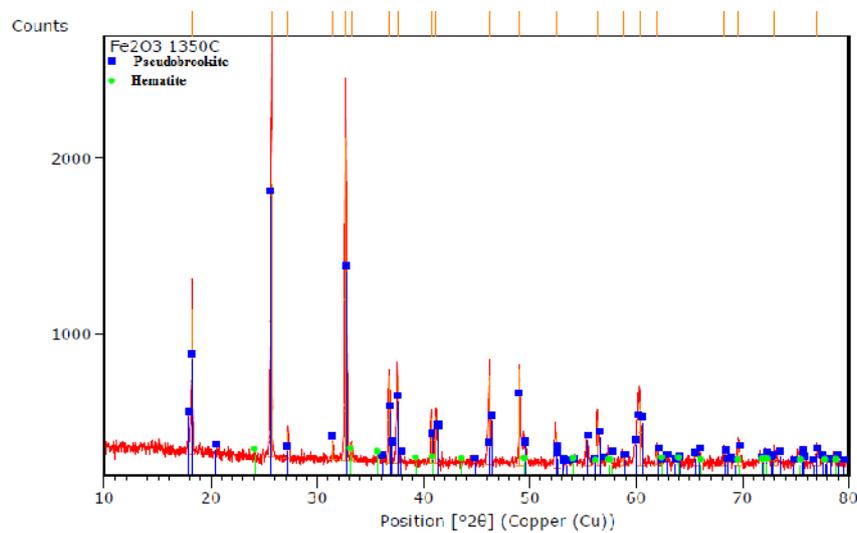


Figura 5 - Difratoograma de raios X: amostra de ilmenita com 30% de óxido de ferro sinterizada a 1350°C.

Tabela 2: Resultado de massa específica das amostras e microdureza Vickers .

Amostra Sinterizada	Massa específica (g/mm ³)	Porosidade aparente %	Microdureza Vickers (HV)
Ilmenita + 30% óxido de ferro- 1200°C	3,481	8,38	481 +/- 5
Ilmenita + 30% óxido de ferro- 1350°C	4,195	4,71	485 +/- 5
Ilmenita + 30% óxido de titânio- 1200°C	3,495	17,51	552 +/- 5
Ilmenita + 30% óxido de titânio- 1350C	3,704	10,19	516 +/- 5

Os materiais analisados apresentam caráter capacitivo entre as frequências de 1000 à 10000 Hz como mostra a Figura 5 e 6. O óxido de ferro sinterizado à 1200°C apresentou um valor capacitivo de $3,70 \cdot 10^{-12}$ F na frequência de 3980 Hz e o sinterizado à 1350°C um valor de $3,98 \cdot 10^{-12}$ F na frequência de 3980 Hz. O óxido de titânio a 1200°C apresentou $2,86 \cdot 10^{-12}$ F na frequência de 5011 Hz de capacitância e a 1350°C $3,75 \cdot 10^{-12}$ F na frequência de 3980 Hz.

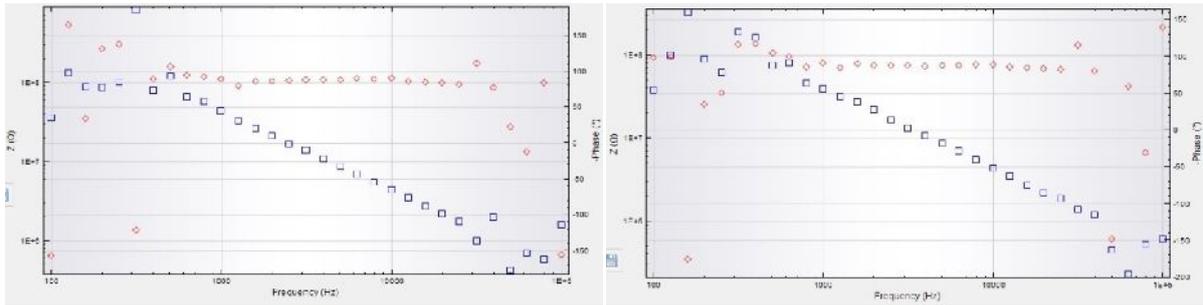


Figura 5: Gráficos de impedância do minério de óxido de ferro sinterizados à 1200°C (gráfico da esquerda) e à 1350°C (gráfico da direita)

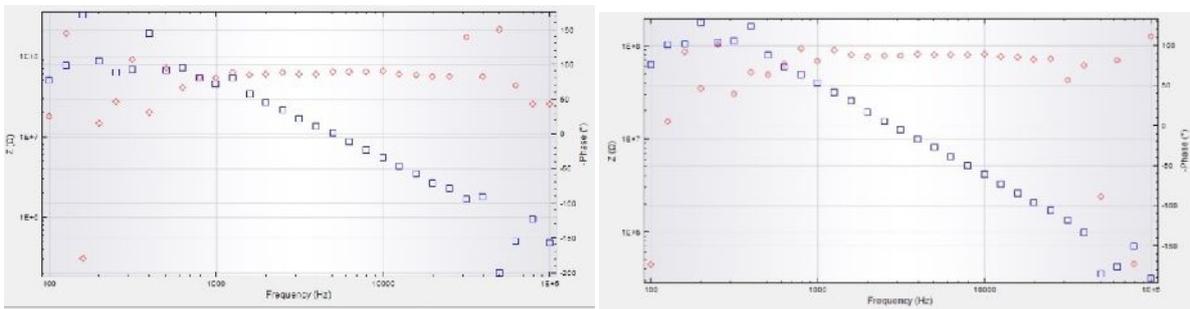


Figura 6: Gráficos de impedância do minério de óxido de titânio sinterizados à 1200°C (gráfico da esquerda) e à 1350°C (gráfico da direita)

Comparando os gráficos de impedância em função da frequência com a literatura [9], abaixo da frequência de ressonância a impedância é capacitiva ($X_C > X_L$), estando a corrente adiantada em relação à tensão (Figura 7).

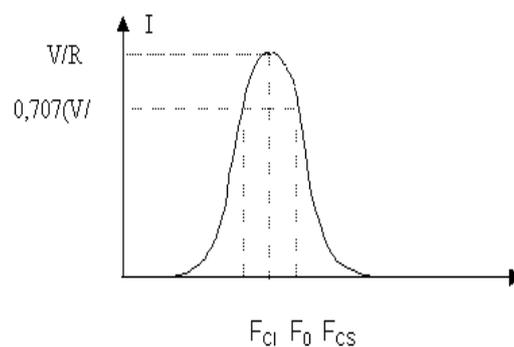


Figura 7: Gráfico circuito RCL- ressonância

4. Conclusões

Após a primeira parte deste trabalho, verificou que os melhores resultados obtidos dos materiais foram das amostras sinterizadas à 1350°C que possibilitaram melhor difusão de partículas para transformação de fase e menor porosidade aparente. Na faixa de frequência analisada, as amostras apresentaram um caráter capacitivo.

5. Divulgação dos Resultados

Parte dos resultados será posteriormente divulgado no CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, em novembro.

Referências

- [1]. SILVA, A.G.P. Propriedades Mecânicas. In: _____ **Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos**. [S.l.:s.n] p.143-171 (apostila). Disponível em <aulaseagps.infp/ceramicos1/CAPITULOVIVF.pdf> Acesso 22 Janeiro 2015.
- [2]. VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo-Edgard Blucher, 1973; p.109-207.
- [3]. AMORIM NETO, A. A.; ALMEIDA, A. B. L. de. **Mineração de materiais industriais: titânio**. In: RODRIGUES, A. F. da S.; FERRAS, C. P. (Org.). Economia mineral do Brasil. Brasília: Cidade Gráfica e Editora Ltda., 2009, v. 1, p. 516-523.
- [4]. GAO, X. M; LI, M. W; HOU, Y. L. **Characterisation of Fe₂TiO₅ nanocrystallites synthesized via homogeneous precipitation**. 2015. Material Research Innovations.V.19.
- [5]. MacChesney, J.B. and Muan, A. **Am. Mineralogist**, 46, 578 (1961).
- [6]. ARAÚJO. N. A. **Relatório semestral Estudo do sistema ferro-titânio-oxigênio, via aplicação direta de minério de ilmenita**. São José dos Campos: IAE, 2016.
- [7]. ROCHA, R. M. da; PETRONI, S. L. **Ensaio de determinação de massa específica aparente: Balança Shimadzu e kit de densidade SMK-401**. 2014. Procedimento Interno.
- [8]. GARCIA, A; SPIM. J. A; SANTOS. C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro-
- [9]. **ANÁLISE de circuitos em corrente alternada**. Disponível em: <<http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwjB5Z308tzNAhVJE5AKHSqvA64QFggiMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.pg.utfpr.edu.br%2Fcoele%2Fcurso%2Ftecnologia%2Fdownload%2FEletricidade%2FCA.ppt&usq=AFQjCNFYb61y6LfulvstLj3AAxGok-Aczg>>. Acesso em: 05 julho 2016.