

AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS ELETROMAGNETICAS DE FERRITAS CoFe₂O₄ COM VARIAÇÃO NO METODO DE OBTENÇÃO.

P. C. F. Menezes^{1*}; P. T. A. Santos²; M. S. Amarante¹; A. C. F. M. Costa²; A. C. C. Migliano¹

¹Instituto de Estudos Avançados – Divisão de Física Aplicada/ITA, São José dos Campos-SP, São Paulo.

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil.

*patricia.fernandes24@hotmail.com

Este trabalho apresenta os resultados do estudo sobre o efeito da sinterização em ferritas de cobalto, obtida por dois métodos distintos (método convencional versus método de reação de combustão). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas eletromagnéticas (ME). Os resultados de DRX apresentaram os picos característicos da fase do espinélio inverso referente à ferrita CoFe₂O₄ com traços da segunda fase hematita, na qual contribui para a baixa intensidade dos picos de difração. As fotomicrografias revelaram que as microestruturas das ferritas são bem distintas, mesmo com as mesmas condições de prensagem e sinterização, não é possível obter microestruturas compatíveis, devido as condições de processamento dos materiais e a diferença de estrutura dos pós obtidos. As medidas eletromagnéticas revelaram a influencia do tamanho das partículas nos resultados de permissividade e permeabilidade, as nanopartículas apresentaram resultados inferiores.

Palavras- chave: CoFe₂O₄, sinterização, reação de combustão.

INTRODUÇÃO

O nome da estrutura derivou do mineral espinélio (MgAl₂O₄), o qual é encontrado na natureza, descoberto por Bragg e Nishikawa, em 1915 ^(1,2). Muitos materiais comercialmente importantes isoestruturais ao espinélio são sintéticos, entre eles algumas ferritas, mas o mais importante e provavelmente o mais antigo material magnético, a magnetita (Fe₃O₄), é um óxido natural. A ferrita de cobalto possui uma estrutura cúbica de espinélio inverso que apresenta 8 unidades do tipo (B) [ABO₄], onde A é o cátion divalente Co⁺² que se situa nos sítios octaédricos e B é o cátion trivalente Fe⁺³ que se encontra nos sítios tetraédricos e octaédricos^(2,3), pois seu raio iônico é muito próximo da razão dos números de coordenação entre os sítios tetraédricos (4) e octaédricos (6) ⁽³⁾. A distribuição dos cátions nos sítios octaédricos se dá de forma aleatória e a quantidade de cátions de ferro nos sítios octaédricos sofre influência da temperatura O espinélio ideal consiste de uma estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.) formada por íons de oxigênio, no

qual a célula unitária possui um oitavo dos 64 interstícios tetraédricos e metade dos 32 interstícios octaédricos ocupados por cátions. O raio iônico dos cátions varia entre 0,4 Å e 0,9 Å ^(1,2 e 4).

As ferritas podem ser preparadas por quase todas as técnicas existentes para o estado sólido, levando a uma ampla variedade de formas: agregados policristalinos; filmes espessos e finos; cristais finos. Alguns destes métodos têm sido desenvolvidos para preparar ferritas com microestruturas específicas. Um dos mais antigos, o método cerâmico, envolve as mesmas operações das técnicas clássicas para fabricação de cerâmicas convencionais. Isto explica a origem do termo cerâmica magnética. Várias técnicas desenvolvidas consistem no aperfeiçoamento de uma ou várias operações básicas de fabricação de cerâmicas ⁽⁵⁾. Os métodos mais utilizados para a preparação de ferritas são:

Cerâmico ou reação em estado sólido, que consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal que irão formar a ferrita, com o auxílio de moinhos (bolas, atrito ou vibratório), com posterior tratamento térmico em elevadas temperaturas (calcinação) ⁽⁵⁾.

A Combustão envolve a oxirredução (conhecida como reação redox) exotérmica entre o nitrato metálico (oxidante) e o combustível (tetraformato de triazina (TFTA – C₄H₁₆N₆O₂ ou o ácido oxálico de dihidrazina ODH – C₂H₆N₄O₂)). Neste processo, quantidades estequiométricas de nitratos são dissolvidas em quantidade mínima de água em um recipiente, em seguida o combustível é adicionado, e o recipiente aquecido a 350°C em um forno mufla ⁽⁵⁾.

As ferritas apresentam algumas propriedades que são muito diferentes de outros metais magnéticos. Uma dessas diferenças é que a ferrita possui indução de saturação menor e alta resistividade, comparando a metais magnéticos como, por exemplo, ligas de níquel-ferro (80%) ou sílica-ferro. Outra diferença de grande importância para ferritas é a dependência com os efeitos microestruturais, tais como contornos de grãos, porosidade e tamanho de grãos ^(6,7 e 8). Logo, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do processo de obtenção da ferrita de cobalto, por dois métodos distintos, convencional e combustão, e através das microestruturas obtidas avaliarem as propriedades eletromagnéticas.

MATERIAIS E METODOS

Para a obtenção da ferrita de cobalto pelo método cerâmico convencional, inicialmente, foram definidas, por meio de cálculo estequiométrico, as massas das matérias primas da empresa VETEC (Co₃O₄) e (Fe₂O₃), utilizadas. Após a medida das massas, os óxidos foram misturados manualmente em almofariz por 1 hora. Em seguida, foi realizada a calcinação a 800°C por 4 horas, em forno mufla. O resfriamento dos óxidos ocorre dentro do forno, onde permanece até atingir a

temperatura ambiente. Após a calcinação, o material fica adequado para compactação que é realizada no formato de pastilha, para caracterização de composição e microestrutura. Para prensagem foi utilizada a prensa uniaxial, a uma pressão de 50 MPa por aproximadamente 60 segundos. Após a prensagem, as amostras foram sinterizadas a 1200°C em forno mufla.

Para as ferritas de cobalto obtidas pelo método de reação de combustão, foram utilizados os reagentes com grau de pureza PA 98%, nitrato de ferro nonohidratado, nitrato de cobalto II trihidratado, e ureia. Na síntese por reação de combustão será utilizado como agentes oxidantes e fonte de cátions os nitratos metálicos de ferro III, cobalto II e bário. Como combustível e agente redutor será utilizado a ureia. A estequiometria para cada sistema será definida com base na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$. A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores serão obtido em um recipiente inox e submetido ao aquecimento direto em um reator com resistência elétrica (temperatura aproximada 600 °C) ⁽⁹⁾ até atingir a auto-ignição (combustão). Em seguida o produto da reação (flocos porosos) foi desaglomerado em malha 325 (abertura ABNT 45 μ m) e submetido às caracterizações.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando fonte de radiação monocromática (Cu-K α de $\lambda = 1,5418$). Os aspectos morfológicos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500. A avaliação eletromagnética foi realizada em dois equipamentos: analisador de impedância (Agilent, modelo 4294A - conjunto de calibração Agilent, 85054D) método SOL (Short-Open- Load) e um analisador de rede (Agilent N5231A - conjunto de calibração Agilent 85052D) método SOL (Short-Open- Load).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas da ferrita CoFe₂O₄nano, obtida por reação de combustão e a ferrita CoFe₂O₄, obtida pelo método convencional, em formato de pastilhas sinterizadas sob as mesmas condições (1200°C/6h). As amostras apresentaram a formação da ferrita de CoFe₂O₄ pela presença dos picos característicos da fase majoritária cúbica do espinélio e traços da segunda fase hematita (Fe₂O₃). O difratograma da ferrita de cobalto nano apresentou picos com baixa intensidade, devido a sua granulometria.

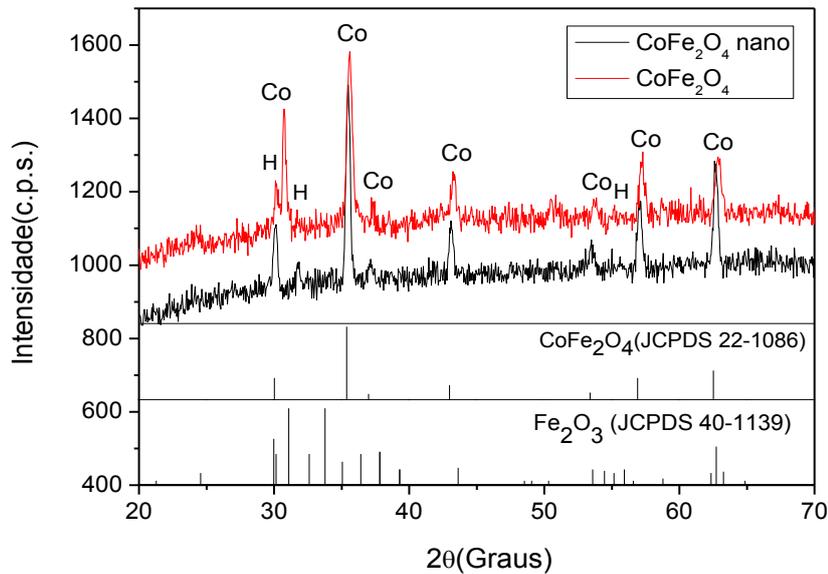


Figura 1- Difratoograma de raios X das ferritas de CoFe_2O_4 nano e CoFe_2O_4 .

Para comparar o tamanho de grão das amostras CoFe_2O_4 nano e CoFe_2O_4 após a sinterização foi utilizado o método de interceptos lineares, utilizando-se como referência a norma ASTM E112 [49]. As medidas dos interceptos foram realizadas manualmente em amostras com ampliação de 4000X, com o auxílio dos recursos do programa ImageJ [50], utilizando-se sete imagens de cada uma das amostras, obtendo-se valores de tamanho médio dos interceptos medidos e os respectivos valores de desvio padrão e moda. Os parâmetros utilizados na análise quantitativa, conforme a norma ASTM E112 [49], são apresentados na Tabela 1, onde os parâmetros 95% CI (95% intervalo de confiança) e %RA (percentual relativo de acurácia) foram calculados com base nas expressões (1) e (2):

$$95\%CI = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

E,

$$\%RA = \frac{95\%CI}{\sqrt{n}}. \quad (2)$$

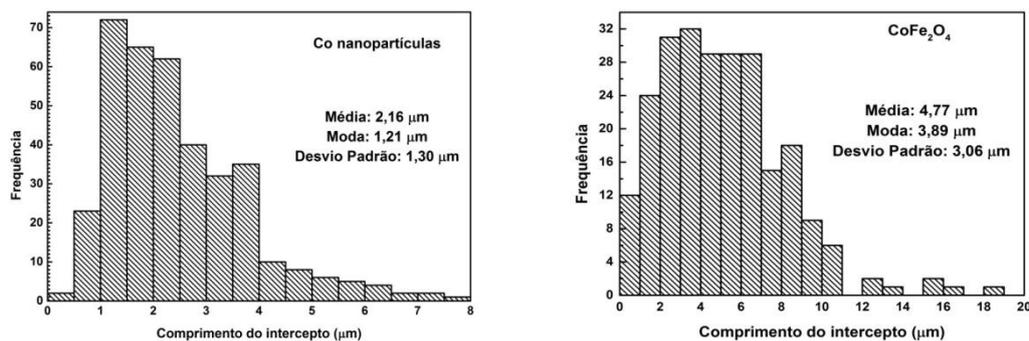


Figura 2- Medida do tamanho de grão para as ferritas CoFe_2O_4 nano e CoFe_2O_4 .

Por meio do tamanho médio das amostras observa-se que para a amostra CoFe_2O_4 nano as condições de sinterização ($1200^\circ\text{C}/6\text{h}$) determinaram valores de $2,16\mu\text{m}$ e para a amostra CoFe_2O_4 de $4,77\mu\text{m}$, respectivamente. Indicando que em média, um grão da amostra CoFe_2O_4 é aproximadamente 2 vezes maior que o grão da amostra CoFe_2O_4 nano.

A Figura 3 (a) e (b) apresenta as fotomicrografias da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 nano obtida pelo método de reação de combustão e (c) e (d) a ferrita de cobalto CoFe_2O_4 obtida pelo método cerâmico convencional, com os aumentos de 60x e de 200x, respectivamente.

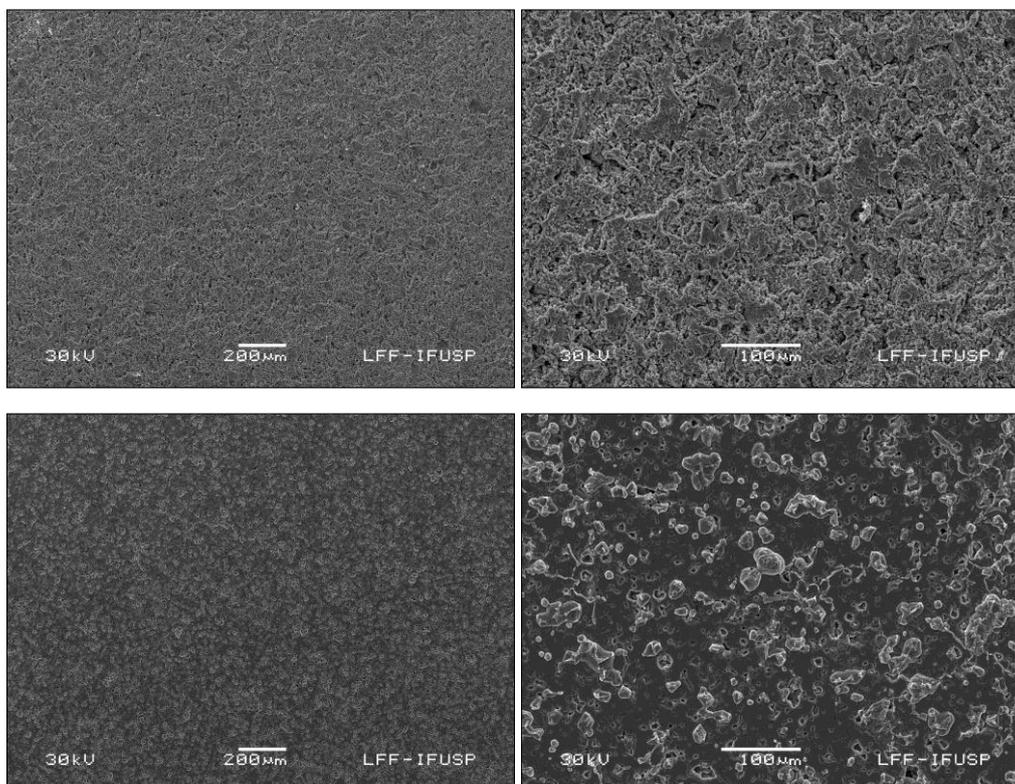
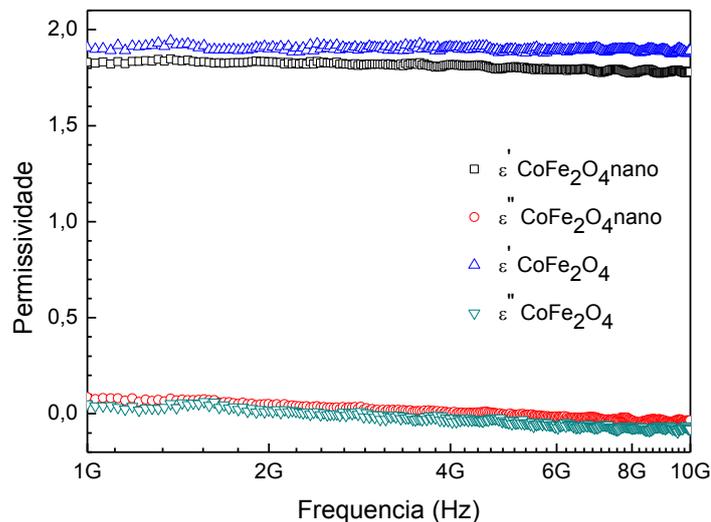


Figura 3- As Fotomicrografias da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 nano (a) aumento de 60x vezes e (b) aumento de 200x vezes, e ferrita de cobalto CoFe_2O_4 com (c) aumento de 60x vezes e (d) aumento de 200x vezes.

As ferritas foram sinterizadas sob as mesmas condições, a partir das fotomicrografias com os mesmos aumentos para as duas ferritas de cobalto, foi possível observar que as microestruturas são bem distintas, mesmo com as mesmas condições de prensagem e sinterização, e que não é possível obter microestruturas compatíveis, devido as condições de obtenção (combustão e convencional) dos materiais influenciarem de forma significativa na estrutura dos pós obtidos.

A Figura 4 ilustra a permissividade e a permeabilidade para os materiais CoFe_2O_4 nano e CoFe_2O_4 , para a permissividade a medida foi realizada em altas frequências pelo método de transmissão/reflexão e a permeabilidade em baixas frequências pelo método da impedância. Para os valores da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') na faixa de frequência de 1 a 10 GHz, as amostras resultaram nos valores de (ϵ') 1,8 e 1,9, e (ϵ'') 0,01 e 0,05, respectivamente. Isto revela que o material apresenta uma diferenciação nos valores elétricos, no qual o maior tamanho das partículas influenciou para um pequeno aumento no valor. A parte imaginária da permissividade apresenta um comportamento compatível com ϵ' apresentando um decaimento na curva, tendendo a zero em altas frequências.



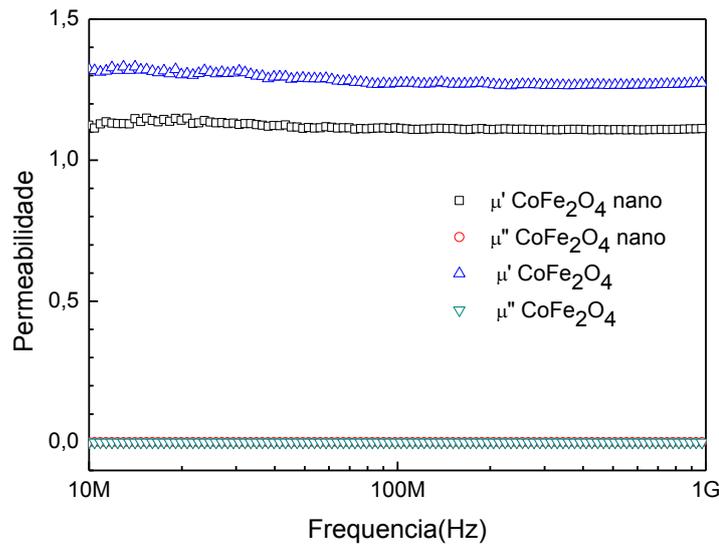


Figura 4 – Permissividade (ϵ) e a Permeabilidade (μ) versus frequência para as ferritas de cobalto CoFe_2O_4 nano e CoFe_2O_4 .

A parte real da permeabilidade (μ') apresentou um comportamento compatível com a parte imaginária da permeabilidade (μ'') apresentando um comportamento uniforme e constante, tendendo a zero. Os valores obtidos para a parte real foram (μ') 1,1 e 1,4 ,respectivamente. Os valores magnéticos foram considerados baixos, essas respostas da permeabilidade em função do aumento da frequência são atribuídas aos relaxamentos magnéticos combinatórias de movimentos das paredes dos domínios e rotações de spin nas nanoferritas.

CONCLUSÕES

A avaliação de dois métodos de processamento para as ferrita de cobalto mostraram que, realmente ocorre a influencia do método de obtenção, que resulta num diferenciado tamanho de partícula para as ferritas e assim, a visível interferência na morfologia e nas medidas eletromagnéticas. Nos dois métodos de processamento houve a formação da ferrita de cobalto pela presença do espinelio inverso visualizado nos difratogramas, porem diferenças morfológicas observadas pelas fotomicrografias de MEV e a influencia do tamanho de partícula nas medidas eletromagnéticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ proj. 150125/2015-1, a CAPES CAPES Pró-Estratégia 50/20111, proc. 2237; FINEP proc. 01.12.0347.00 (0479/11) e proc. 01.13.0402.00 (0606/13); FAPESP proc. 01448-2/12; COMAER pelo apoio financeiro dado a pesquisa. E ao LabSMaC/UFCG e ao LSE/IEAv pela obtenção das amostras e realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

VALENZUELA, R. Magnetic ceramics. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1994. 312 p.
SMIT, R.; WIJN, H. P. J. Ferrites: physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications. Heindhoven, NL: Philips' Technical Library, 1959. 369 p.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. The Journal of Chemical Physics, Filadelfia, PA, v. 15, n. 4, p. 174-180, abr. 1947.

CÔRTEZ, A.L.; MIGLIANO, A.C.C.; BRITO, V.L.O.; ORLANDO, A.J.F.. Practical Aspects of the Characterization of Ferrite Absorber Using Oneport Device at RF Frequencies. In: PROGRESS IN ELECTROMAGNETICS RESEARCH SYMPOSIUM, 2007, Pequim. PIERS 2007 Proceedings. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2007. p. 683-687.

AMARANTE, Mayara dos Santos. Análise microestrutural da difusão dos óxidos de cobre I e II em ferritas de cobre e de cobalto dopadas com cobre. 2014. 121f. Dissertação de mestrado em Sensores e Atuadores Espaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GOLDMAN, A. Modern ferrite technology. 2 ed. New York: Springer, 2006.

VALENZUELA, R. Magnetic ceramics. Cambridge: University Press, 1994.

BUCHANAN, R. C. Ceramic materials for electronics: processing, properties, and applications. New York: Marcel Dekker, 1991.

COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

