INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE FERRITAS SINTERIZADAS VIA FASE LÍQUIDA

S. A. Cunha[*1,2], L. V. Lemos[1,2], A. P. R. Uchoas[1], V. L. O. de Brito[1]
[*]Trevo Coronel Aviador José Alberto Albano do Amarante, 1. S. J. dos Campos, SP, 12228-001 - scunha@ieav.cta.br
[1]Instituto de Estudos Avançados; [2]Instituto Tecnológico de Aeronáutica

RESUMO

As ferritas são cerâmicas ferrimagnéticas utilizadas em diversos dispositivos eletromagnéticos, como sensores de campo magnético e tensões mecânicas. As ferritas que apresentam maiores valores de magnetostricção são as ferritas de cobalto. Para aplicações SMD, a sinterização em temperaturas mais baixas que 1000 ^{o}C é importante. O objetivo deste trabalho é indicar parâmetros de sinterização para ferritas de Co, Co-Mn e Ni-Co, de forma a obter densidades relativas acima de 90%, utilizando-se sinterização abaixo de 1000 ^{o}C. Propõe-se a utilização de sinterização via fase líquida, empregando-se Bi_2O_3 como aditivo. Foram fabricadas pastilhas de ferritas do tipo $CoFe_2O_4$, $Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ e $Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$ com adições de Bi_2O_3 e utilizando temperaturas de sinterização menores que 1000 ^{o}C. A massa específica das pastilhas foi medida e suas microestruturas analisadas por MEV. Verificou-se que a adição de Bi_2O_3 às ferritas resultou em amostras com densidades relativas acima de 90% e sinterizadas abaixo de 1000 °C.

PALAVRAS-CHAVES: ferritas de Co, sinterização via fase líquida, Bi_2O_3, análise microestrutural.

INTRODUÇÃO

Dentre as ferritas, as de cobalto são as que apresentam os maiores valores de magnetostricção [(1)]. Este fato as torna promissoras para aplicações em dispositivos eletromagnéticos, tais como sensores de campo magnético [(2)] e de tensões mecânicas [(3)].

Entende-se por magnetostricção a variação de dimensões em um material como efeito da presença de um campo magnético (H). A magnetostricção de um material está diretamente relacionada com os efeitos magnetoelásticos que ele pode sofrer, ou seja, tem relação com a variação de propriedades magnéticas do material como efeito da aplicação de uma tensão mecânica.

A sinterização em temperaturas mais baixas que 1000 ^{o}C é importante em aplicações SMD (“surface mounted devices”), nas quais a ferrita deve ser sinterizada juntamente com materiais de baixa temperatura de fusão.

A sinterização via fase líquida ocorre devido à baixa temperatura de fusão de componentes presentes na matéria-prima, ou por uma reação entre esses componentes, gerando um novo com temperatura de fusão mais baixa. Sendo assim, esse processo auxilia na redução da porosidade e diminui a temperatura de sinterização. Esse tipo de sinterização possui uma série de vantagens em relação à sinterização por fase sólida, dentre as quais pode-se citar: maior velocidade de sinterização (devido ao alto coeficiente de difusão no estado líquido em relação ao estado sólido), rápido rearranjo (a presença de líquido entre as partículas sólidas diminui a força de atrito entre as partículas), melhor empacotamento microestrutural e um controle maior do tamanho dos grãos [(4)].

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo indicar parâmetros de sinterização para ferritas de Co, Co-Mn e Co-Ni, de forma a obter densidades relativas acima de 90%, utilizando-se sinterização abaixo de 1000 ^{o}C. Para este fim, é proposta a utilização de sinterização via fase líquida, empregando-se Bi_2O_3 como aditivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os procedimentos utilizados para a sintetização das amostras e análise microestrutural das mesmas.

Processamento da matéria prima

A matéria prima foi processada por meio do método cerâmico convencional. Os óxidos de Co, Fe, Ni e Mn, tendo suas massas medidas seguindo as proporções estabelecidas para a composição química das ferritas propostas, foram misturados manualmente a seco em almofariz. Todas as misturas sofreram tratamento térmico, com patamar de 850 °C por 4 horas e taxa de aquecimento de 5°C/min. O ciclo térmico foi monitorado com um registrador gráfico.

Adição de Bi_2O_3 às ferritas

Para homogeneização da composição química, os óxidos foram moídos a úmido com álcool etílico em moinho excêntrico, e secos por meio de queima direta. O Bi_2O_3 foi adicionado na ferrita $CoFe_2O_4$ nas proporções 0,15, 0,25, 0,35 e 0,45% molar. Com base nos resultados obtidos nessa ferrita, foi selecionada a adição 0,45%, e posteriormente, 0,60% de Bi_2O_3 para as ferritas Co-Mn e Ni-Co.

Conformação das amostras

Foram conformadas pastilhas dos materiais tratados termicamente com e sem a adição de Bi_2O_3, tendo diâmetro de 8 mm e espessura na faixa de 2 a 3 mm. Para tal, os pós foram depositados em uma matriz e submetidos à pressão de 50 MPa, em prensa uniaxial. Após esse procedimento, as pastilhas foram prensadas isostaticamente à 300 MPa.

Sinterização das amostras

Um primeiro lote de amostras da ferrita $CoFe_2O_4$ foi sinterizado com patamar de 900 e 950 °C por 3 horas e taxa de aquecimento de 200 ^{o}C/h. Após a obtenção dos resultados de massa específica, composições selecionadas e um segundo lote foram sinterizados com patamares de 900 e 950 °C por 6 horas e taxa de aquecimento de 200 °C/h, visando ajustar o processo para a obtenção de densidades relativas acima de 90%.

Com base nos resultados obtidos na ferrita $CoFe_2O_4$, foi definido que os parâmetros de sinterização a serem aplicados nas ferritas Ni-Co e Co-Mn seriam 950 °C por 24 horas e taxa de aquecimento de 200 °C/h.

Amostras sem aditivos foram sinterizadas à 1350 ^{o}C por 6h, visando obter referências para comparações baseadas em microestruturas densificadas sem o auxílio de aditivos.

Cálculo da massa específica

As amostras tiveram suas massas específicas determinadas pelo método de Arquimedes, que fornece os resultados a partir das expressões (A), (B) e (C). Foram utilizados para o procedimento uma balança analítica e um kit de determinação de densidade de sólidos.

$$A_a = \frac{P_u - P_s}{P_s}.100 \text{ (A)} \qquad P_a = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i}.100 \text{ (B)} \qquad D_a = \frac{P_a}{A_a} \text{ (C)}$$

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

Para estimar a densidade relativa das amostras, os valores de massa específica obtidos foram divididos por valores das massas específicas teóricas de cada ferrita encontrados na literatura, conforme a Tabela I.

Tabela I: Valores de massa específica teórica das ferritas em estudo

Ferrita	Massa específica (g/cm³)
$CoFe_2O_4$	5,29 [5]
$Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	5,36 [6]
$Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	5,24 [7]

Análise microestrutural

As amostras sinterizadas foram polidas e atacadas termicamente. As que receberam o aditivo Bi_2O_3 foram atacadas termicamente a 800 ^{o}C por 10 minutos e as que não sofreram adições foram atacadas em temperaturas 100

^{o}C abaixo das temperaturas de sinterização. As imagens das amostras atacadas termicamente foram obtidas em microscópio óptico (MO) ou eletrônico de varredura (MEV), utilizando a análise de elétrons retroespalhados em um MEV modelo LEO 430 da Zeiss.

As amostras sem aditivos, cujas microestruturas serviram de referência, tiveram o tamanho médio de grão avaliado por meio do método de intercepto circular proposto na norma ASTM E112 [8].

RESULTADOS

A Figura 1 mostra a relação entre as quantidades de Bi_2O_3 adicionadas e as densidades relativas obtidas nas duas temperaturas de sinterização do primeiro lote de amostras de ferrita $CoFe_2O_4$. Por meio dela, nota-se que as pastilhas com a fração de 0,25% de aditivo apresentam densidade relativa acima de 90% com sinterização a 950 ^{o}C. Com a temperatura de sinterização mais baixa (900 ^{o}C), tal nível de densidade relativa foi atingido com adição de 0,45% molar de Bi_2O_3. Dessa forma, um segundo lote de amostras com novas pastilhas das composições 0,25 e 0,45% molar foi sinterizado. As primeiras foram sinterizadas a 950 °C e as seguintes a 900 °C, ambas por 6 horas. Os resultados de densidade relativa deste segundo lote de amostras são apresentados na Tabela II.

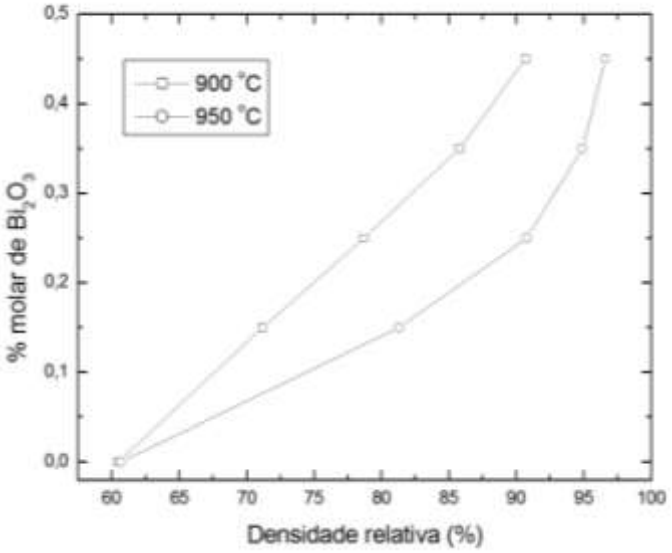

Figura 1: Densidade relativa das amostras da ferrita de Co sinterizadas em diferentes temperaturas por 3 horas.

Tabela II: Valores de massa específica e densidade relativa das amostras de ferrita $CoFe_2O_4$ sinterizadas por 6 horas.

Percentual de Bi_2O_3	Temperatura de sinterização (°C)	Massa Específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
0,25%	950	4,89	92
0,45%	900	4,93	93

Nos experimentos com a ferrita $CoFe_2O_4$, a amostra contendo 0,45% de Bi_2O_3 e sinterizada a 900 ^oC por 6h foi a que atingiu maior densidade relativa. A microestrutura desta amostra é apresentada na Figura 2. Bhame [9] atingiu 96% de densidade relativa em amostras de ferritas $CoFe_2O_4$ com partículas nanométricas utilizando temperaturas de sinterização entre 1100 e 1400 °C, com tempos de sinterização de 4 a 24 horas.

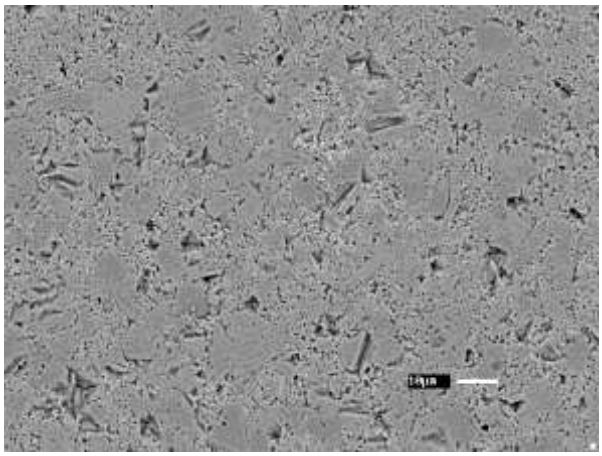

Figura 2: Microestrutura da amostra de ferrita de $CoFe_2O_4$ contendo 0,45% de Bi_2O_3 e sinterizada a 900 ^oC por 6h.

A amostra de ferrita $CoFe_2O_4$, sinterizada a 1350 °C por 6 horas sem aditivo, apresentou densidade relativa de 92%. Sua microestrutura é apresentada na Figura 3. Comparando com a microestrutura da Figura 2 observa-se a formação de uma única fase, com grãos de tamanho heterogêneo e contornos bem definidos, diferentemente do que ocorreu com a amostra contendo aditivo.

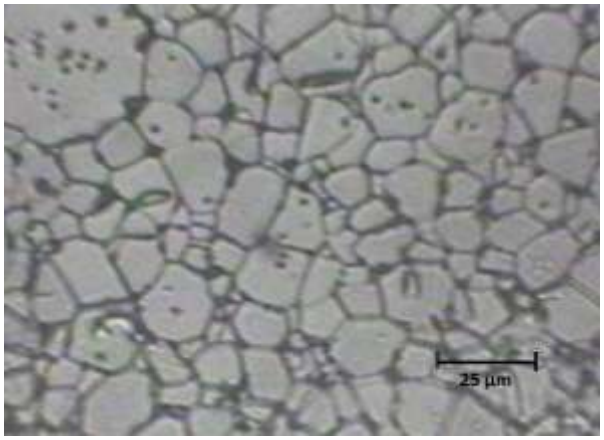

Figura 3: Microestrutura da amostra de ferrita de $CoFe_2O_4$ sem aditivo sinterizada a 1350 °C por 6 horas (MO).

Baseando-se nos resultados obtidos com a ferrita de Co, foram sintetizadas amostras de ferritas de Ni-Co e Co-Mn contendo 0,45% molar de Bi_2O_3, que foram sinterizadas com patamar de 950 °C por 24 horas. O tempo mais longo de sinterização nessas amostras foi utilizado visando obter tamanho de grão mais homogêneo que o observado na ferrita $CoFe_2O_4$. As massas específicas e densidades relativas medidas são apresentadas na Tabela III.

Tabela III: Valores de massa específica e densidade relativa das amostras com 0,45% molar de Bi_2O_3 sinterizadas à 950 °C por 24 horas

Ferrita	Massa específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
$Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	4,65	86
$Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	4,71	88

Pode-se notar que as amostras contendo 0,45% molar de Bi_2O_3 apresentaram densidades relativas inferiores a 90%. Com isso, decidiu-se aumentar para 0,60% molar a fração de aditivo nas amostras. Foram empregados os parâmetros de sinterização utilizados anteriormente (950 °C por 24 horas). Os valores de massa específica e densidade relativa dessas amostras são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV: Valores de massa específica e densidade relativa das amostras com 0,60% molar de Bi_2O_3 sinterizadas à 950 °C por 24 horas

Ferrita	Massa específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
$Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	5,02	94
$Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	5,07	95

Pode-se observar que com a nova adição de Bi_2O_3 as amostras apresentaram densidades relativas acima de 90%.

Maqsood et al.[10], obtiveram amostras de ferritas $Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$ com densidade relativa de 58% utilizando o método de co-precipitação.

Araújo et al. [11] sinterizou amostras de ferrita Co-Mn com adições de CuO em temperatura de 950 °C durante 6 horas, atingindo 56% de densidade relativa.

As amostras sem aditivo, sinterizadas à 1350 ^{o}C por 6h têm suas massas específicas e densidades relativas apresentadas na Tabela V.

Tabela V: Valores de massa específica e densidade relativa das amostras sem aditivo, sinterizadas à 1350°C por 6 horas.

Ferrita	Massa Específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
$Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$	4,64	87
$Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$	4,84	90

As Figuras de 4 a 7 apresentam imagens das amostras Co-Mn e Co-Ni com e sem adição de Bi_2O_3.

Na Figura 4 observa-se, com base na diferença de tonalidades da imagem, a presença de três fases na ferrita Co-Mn com aditivo. Os resultados de EDX indicam que a fase 1 contém os elementos Fe, Mn e Co, a fase 2 contém Fe e Mn, e a fase 3 contém Fe, Co, Mn e Bi. Nesta amostra, a porosidade ficou concentrada nas regiões entre os grãos.

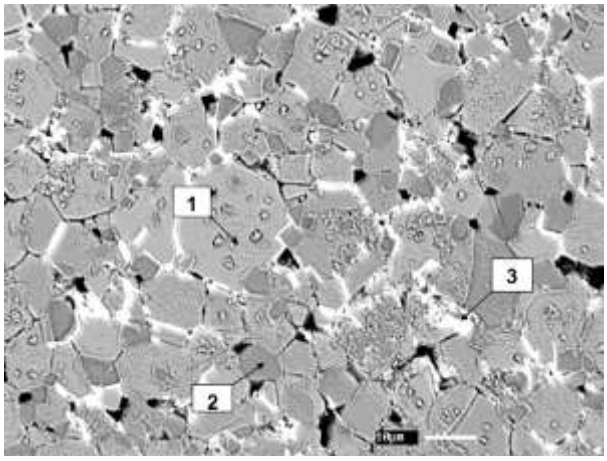

Figura 4: Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrita Co-Mn com adição de Bi_2O_3, sinterizada a 950° C por 24 h.

Na amostra Co-Mn sem aditivo (Figura 5), observa-se uma microestrutura formada por uma única fase, com grãos de tamanho heterogêneo.

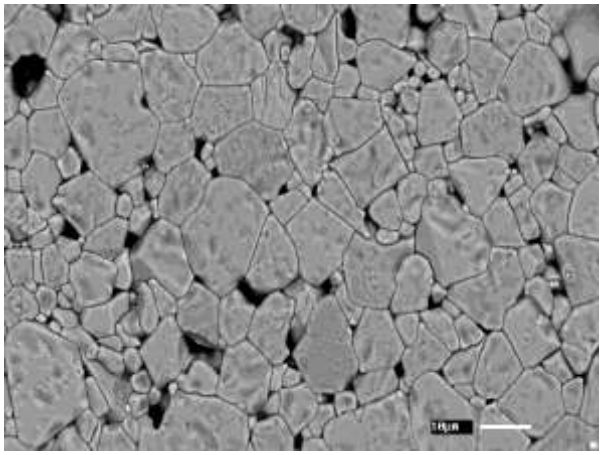

Figura 5: Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrita Co-Mn, sinterizada a 1350 °C por 6 h.

Na microestrutura apresentada na Figura 6, observa-se que a porosidade da amostra Ni-Co com aditivo foi predominantemente intergranular. Observa-se também a presença de uma segunda fase (1) constituída de Fe, Bi e Co, que provavelmente cristalizou a partir do estado líquido. Esta fase se concentrou nos contornos de grão, em pontos triplos. Não foi detectada a presença de Bi na matriz de ferrita, nas análises de EDX realizadas.

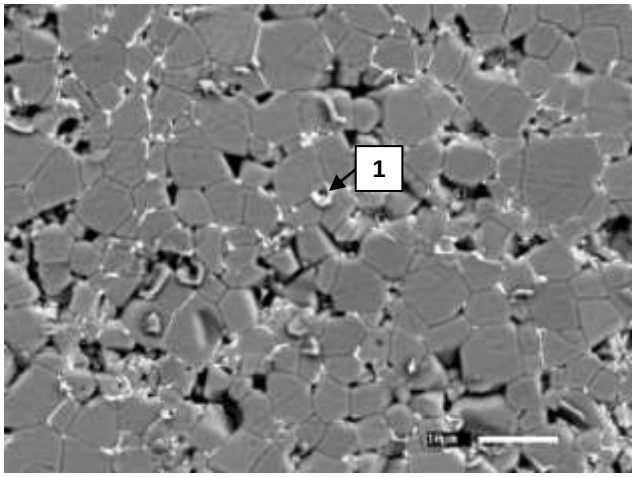

Figura 6: Imagem da microscopia eletrônica de varredura da amostra de ferrita Ni-Co com adição de Bi_2O_3, sinterizada a 950° C por 24 h.

Jia et al. [12], em um trabalho recente, demonstram que a sinterização de ferritas com a adição de Bi_2O_3 ao material na moagem secundária (no material já com a fase espinélio formada) pode resultar em microestrutura heterogênea. Uma alternativa proposta pelos autores é a substituição parcial do Fe3+ nas ferritas pelo Bi3+, resultado na redução da temperatura de sinterização e em uma microestrutura mais homogênea que a alternativa anterior.

Na amostra da ferrita Ni-Co sem aditivo (Figura 7), a porosidade ficou concentrada entre os grãos, os quais apresentam tamanho heterogêneo.

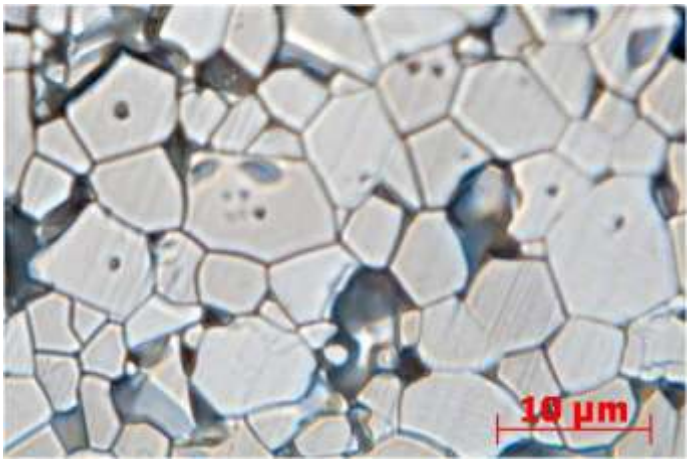

Figura 7: Imagem de microscopia óptica da amostra de ferrita Ni-Co, sinterizada a 1350 °C por 6 h.

CONCLUSÕES

Pôde-se verificar que a adição de 0,6% molar de Bi_2O_3 às ferritas Co-Mn e Co-Ni resultou em amostras com densidades relativas acima de 90% e sinterizadas abaixo de 1000 °C.

A amostra de ferrita de Co sem aditivo, sinterizada a 1350 °C por 6 horas, apresentou microestrutura formada por uma única fase, com grãos de tamanho heterogêneo e densidade relativa acima de 90%.

Na amostra de ferrita Co-Mn com adição de Bi_2O_3, sinterizada a 950° C por 24 foi verificada a presença de uma terceira fase, além da fase líquida cristalizada. Este fato fez com que o material tivesse suas características modificadas, o que certamente ocasionou mudanças em suas propriedades magnéticas originais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem: ao suporte financeiro da FAPESP e do CNPq; à colaboração do Instituto de Aeronáutica e Espaço e à Divisão de Fotônica do IEAv.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brito, V. L. O.; Nunes, C. B. Fabricação e caracterização de cerâmicas magnéticas para aplicação em sensores magnetomecânicos revisão bibliográfica preliminar e sugestões para trabalhos. São José dos Campos: Instituto de Estudos Avançados, 2008 (Publicação IEAv-EFA-E/008/2008).

2. Sedlar, M.; Matejec, V.; Paulicka, I. Optical fibre magnetic field sensors using ceramic magnetostrictive jackets. Sensors and Actuators A, v. 84, p. 297-302, 2000.

3. Bieńkowski, A. Ferrite-type magnetoelastic measuring transducer for force and strain measurements. Patente PL292294, 1993.

4. German,R. M. Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York , p. 1-8, 1985

5. Smit, J; Wijin, H. P. J. Ferrites. Eindhoven: N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1959, p. 144.

6. Khan, K.; Maqsood, A.; Anis-Ur-Rehman, M.; Malik, M. A.; Akram, M. J. Supercond. Nov. Magn. 2011.

7. Kambale, R. C.; Shaikh, P. A.; Harale, N. S.; Bilur, V. A.; Kolekar, Y. D.; Bhosale, K. Y. J. Alloys and Compounds, v. 490, n. 1-2, pp. 568-571, 2010.
8. ASTM International. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. ASTM International, designation E112 - 10.
9. Bahme, S. Oxide magnetostrictive materials based on cobalt ferrite. Lambert Ademic Publishing: Saarbrüken, Germany, 2011.
10. Maqsood, A.; Khan, k; Rehman, M. A.; Malik, M. A. Structural and electrical properties of Ni-Co nanoferrites prepared by co-precipitation route J Supercond Nov Magn (2011) 24: 617–622 DOI 10.1007/s10948-010-0956-9
11. Araújo F. F.; Nunes, C. B.; Brito V. L. O.; Genova, L. A.; Migliano A. C. C. Análise microestrutural de ferritas de Co e Co-Mn dopadas com cobre. Anais do 19° CBECiMat, 2010.
12 Jia, L; Zhang, H.; Wu, X.; Li, T.; Su, H.; Liu, B. Microstructures and magnetic properties of Bi-substituted NiCuZn ferrite. Journal of Applied Phisics, v. 111, doi: 10.1063/1.3677651, 2012.

INFLUENCE OF THE SINTERING PARAMETERS IN THE MICROSTRUCTURE OF LIQUID PHASE SINTERED FERRITES

The ferrites are ferrimagnetic ceramics used in various electromagnetic devices, including current, magnetic field, mechanical stresses and gases sensors. The cobalt ferrite has the highest values of magnetostriction. For SMD applications ("surface mounted devices”), sintering at temperatures lower than 1000 °C is extremely important. The objective of this work is to indicate parameters for sintering of Co, Co-Mn and Ni-Co ferrites, so as to obtain relative density above 90%, using sintering below 1000 °C. It is proposed to use liquid phase sintering, using Bi_2O_3 as additive. Pellets of $CoFe_2O_4$, $Co_{0,7}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ and $Co_{0,1}Ni_{0,9}Fe_2O_4$ ferrites with Bi_2O_3 additions were sintered in temperatures lower than 1000 °C. The density of the pellets was measured and their microstructures were analyzed. It was verified that the addition of Bi_2O_3 resulted in ferrite samples with relative densities higher than 90%.

Key-words: Co ferrites, liquid phase sintering, Bi_2O_3, microstructural analysis.