

Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de CoFe_2O_4 por micro-ondas

(Ultra-fast microwave sintering of CoFe_2O_4 submicrometric powders)

C. P. Fernandez¹, F. L. Zabotto², D. Garcia², R. H. G. A. Kiminami¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, ²Departamento de Física

Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905

ruth@ufscar.br

Resumo

Este trabalho discute os resultados do estudo sobre o efeito da sinterização ultra-rápida por micro-ondas versus a sinterização convencional sobre as propriedades micro-estruturais e físicas da ferrita de cobalto sintetizada pelo método convencional de mistura de óxidos, submetida a moagem de alta energia. As microestruturas das amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como por convencional foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, densidade e porosidade pelo método de Arquimedes; as propriedades magnéticas foram examinadas usando um sistema PPMS. A sinterização por micro-ondas permitiu reter o crescimento de grão das amostras obtendo-se microestruturas de tamanho médio de grão de 500 nm após sinterização a 1150 °C, assim como morfologias muito homogêneas em comparação com a sinterização convencional, na qual o tamanho médio de grão foi 2,6 µm na mesma temperatura. O tempo de sinterização em micro-ondas foi de apenas 50 min, apenas 5% do tempo gasto em forno convencional.

Palavras-chave: micro-ondas, sinterização, moagem de alta energia, CoFe_2O_4 .

Abstract

This paper discusses the results of the study on the effect of sintering ultra-fast microwave versus conventional sintering on the micro-structural and physical properties of cobalt ferrite synthesized by the conventional solid state reaction, subjected to high-energy milling. The microstructures of the sintered samples both by microwave and conventional were analyzed by XRD, SEM, density and porosity by Archimedes method, the magnetic properties were examined using a PPMS. The microwave sintering allowed retaining the grain growth of the samples, yielding microstructures with average grain size of 500 nm after sintering at 1150 °C, like morphologies very homogeneous in comparison with the conventional sintering where average grain size was 2.6 µm at the same temperature. The sintering time in the microwave was only 50 min, only 5% of time spent in a conventional oven.

Keywords: microwave, sintering, high energy milling, CoFe_2O_4 .

INTRODUÇÃO

Recentemente, o interesse tem sido crescente na utilização de energia de micro-ondas na sinterização de cerâmica em bulk. A sinterização ultrarrápida por micro-ondas tem muitas características interessantes, que incluem o rápido aquecimento volumétrico e baixo custo. Altas taxas de produção e baixo consumo de energia fazem deste processo de sinterização comercialmente atrativo. Este método de sinterização promove maior homogeneidade estrutural e menor tamanho médio de grão, em comparação com a sinterização em forno convencional, além de apresentar como vantagem a redução do tempo e a economia de energia em até 95% [1-3].

Na sinterização de pós de alumina foi reportado que as microestruturas das amostras sinterizadas por micro-ondas foram mais homogêneas e exibiram uma distribuição estreita de tamanho de grão em comparação as amostras sinterizadas por convencional, atingindo densidades similares nos

dois métodos [4]. No estudo de sinterização por micro-ondas de cerâmica eletrônica $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) foi obtido com densidades de 100% a 1400 °C durante 10 min no micro-ondas em quanto no convencional a máxima densificação foi atingida em 1600 °C durante 24 h [5]. Resultados similares tem sido reportados nos estudos da sinterização de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ nanocristalino obtido por citrato-gel e submicrométrico [6, 7] respectivamente, assim como no estudo da sinterização por micro-ondas de cerâmicas ferroelétricas com propriedades relaxoras tal como $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - z\text{PbTiO}_3$ ($x= 0,85-0,95$, $y= 0,0-0,1$, $z= 0,02-0,1$) PMN-PZT-PT [8]. Foi descrito que na sinterização por micro-ondas de BaTiO_3 a densificação foi mais rápida em menores temperaturas em comparação com a sinterização convencional, sugerindo que o campo eletromagnético promove a difusão do contorno de grão [9]. A ferrita de cobalto exibe uma alta coercividade à temperatura ambiente e uma forte anisotropia magnética comparada com outras ferritas de tipo espinélio [10] e

conseqüentemente aparece como um material interessante para ímãs permanentes e de alta densidade de gravação [11-13], além da sua estabilidade química e resistência mecânica [14, 15]. Entre as varias aplicações que as ferritas possuem, uma das mais interessantes é a magnetostricção; a ferrita de cobalto tem o maior coeficiente de magnetostricção entre as ferritas tipo espinélio e atualmente esta sendo utilizada junto com ferroelétricos para produzir materiais que apresentam efeito magnetoelétrico [16]. As propriedades magnéticas dependem também do tamanho de cristalito, de modo a manter as propriedades do pó em um material conformado denso. Um campo eletromagnético que ative o processo de sinterização tal como a sinterização por micro-ondas pode ser promissora. CoFe_2O_4 nanométrico foi sinterizado por spark plasma atingindo uma densidade de 91% em 900 °C [17]. Este trabalho discute os resultados do estudo sobre o efeito da sinterização ultra-rápida por micro-ondas nas propriedades microestruturais e físicas da ferrita de cobalto e comparadas com a sinterização convencional.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita de cobalto foi obtida pelo método convencional de mistura de óxidos, partindo de Fe_2O_3 (Alfa Aesar, 99%) e Co_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Os óxidos dos precursores foram misturados em água destilada, a 200 rpm por 2 h com bolas de zircônia. Após a mistura estar seca, os pós foram calcinados a 900 °C/3 h e moídos a 200 rpm por 10 h. Obtido o pó da CoFe_2O_4 , foi feita uma moagem de alta energia com o fim de diminuir o tamanho de partícula; foi utilizado um moinho planetário Retsch PM 200 em atmosfera ambiente e a seco usando um vaso de moagem de zircônia, com volume de 125 mL, e esferas do mesmo material. A razão volume das bolas/óxido foi de 1:1, 400 rpm, 30 h. Os pós moídos foram analisados determinando-se área superficial, BET (Micrometrics, Gemini-2370), a identificação das fases e tamanho de cristalito por difração de raios X, (Rigaku D/II-B), e a morfologia e tamanho de partícula por microscopia eletrônica de varredura (Phillips, XL30, FEG-SEM). Os pós de ferrita de cobalto após a etapa de moagem foram prensados em forma de discos cilíndricos com 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura por prensagem isostática a frio (120 MPa). A medida por dilatométria dos compósitos (PZT/Fe-Co) foi em um dilatômetro (Netzsch 402 E) visando avaliar a retração linear relativa à taxa constante de aquecimento de 10 °C/min até ~ 1250 °C. As amostras prensadas foram sinterizadas em forno de micro-ondas (SM) a 2,45 GHz e 2,4 kW gerada por um magnetron de 6 kW (Cober Electronics MS6K), com material suscepter como agente auxiliar de aquecimento para a sinterização híbrida, com uma taxa de aquecimento de 100 °C/min durante 15 min a 1150 °C e 1200 °C, com um tempo de duração do ciclo de sinterização de ~ 50 min. A sinterização pelo método convencional (SC) foi em um forno tubular Linderg Blue/M com taxa de aquecimento 5 °C/min durante 4 h, com uma taxa de esfriamento de 5 °C/min e tempo de duração do ciclo de sinterização de ~ 11 h. As densidades das amostras sinterizadas foram determinadas

pelo método de Archimedes com imersão em água e as suas microestruturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Phillips, XL30 FEG-SEM). As propriedades magnéticas das amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como convencionalmente foram caracterizadas em um sistema PPMS Quantum Design 7100. As curvas $M \times H$ foram obtidas à temperatura ambiente para campos magnéticos de até 30 kOe.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de ferrita de cobalto após a etapa de moagem durante 30 h (FC-30) apresentaram valores de área superficial de 5,67 m²/g e tamanho médio de partícula calculado a partir do resultado de BET de 197,9 nm. Na Fig. 1 é apresentado o padrão de difração de raios X de CoFe_2O_4 após o processo de moagem durante 30 h. Foram identificados majoritariamente picos da estrutura espinélio, com simetria cúbica (JCPDS # 22-1086). Segundo análise por difração de raios X não se observam fases secundárias provenientes de impurezas devido à etapa de moagem. Segundo os cálculos de tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer, o pó tem tamanho estimado de cristalito de ~ 50 nm, o parâmetro de rede calculado usando o pico de difração mais intenso (311) foi 8,36 Å, e uma densidade teórica de 5,32 g/cm³ calculada a partir do valor de parâmetro de rede, tendo em conta o volume de uma célula unitária tipo cúbica [18, 19], valor similar ao de CoFe_2O_4 obtido por moagem de alta energia [20] e nos estudos da síntese por combustão e decomposição térmica (8,381 Å e 8,356 Å) [21, 22].

Conforme apresentado na Fig. 1, valores anteriormente discutidos podem ser confirmados pelos resultados obtidos por MEV dos pós de CoFe_2O_4 após a moagem durante 30 h, podem-se observar aglomerados moles, com um tamanho médio de 201,2±88,5 nm valor similar ao obtido por BET, o que significa que cada aglomerado está constituído por ao

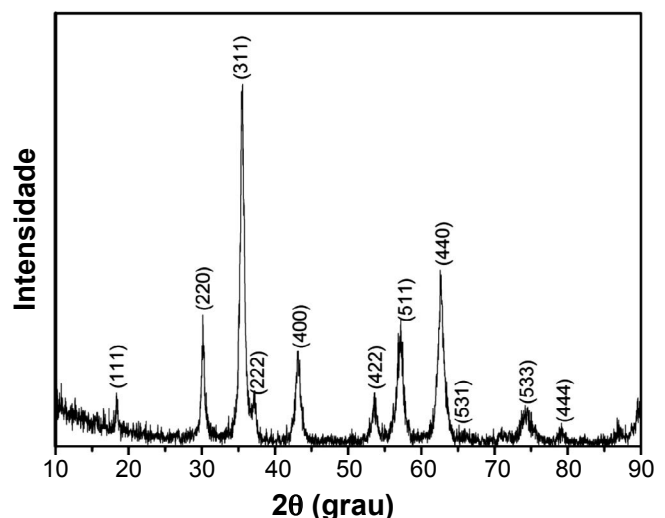


Figura 1: Difratograma de raios X de pós de CoFe_2O_4 após a moagem (FC-30).

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of CoFe_2O_4 powder after milling (FC-30).]

redor de 4 partículas segundo os cálculos estimados para o tamanho de cristalito. O espectro de EDS na Fig. 2b indica que o material após a moagem de alta energia durante 30 h não apresenta significativa contaminação do meio de moagem.

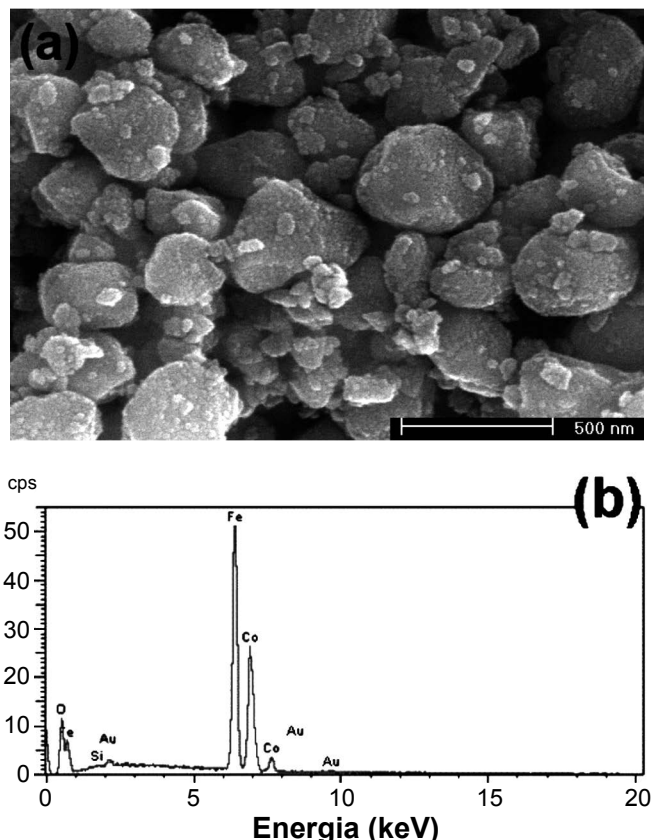


Figura 2: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó FC-30 (a), espectro de EDS (b).

[Figure 2: SEM micrograph of FC-30 powder (a), EDS spectrum.]

A Fig. 3 apresenta o comportamento da densificação das amostras conformadas a partir do pó moído durante 30 h (FC-30) por dilatometria em forno convencional. Observa-se que a retração começa na região de 880 °C, com uma retração inicial de aproximadamente 3% o que estaria associado ao início da densificação do compacto e pela redução acentuada dos poros, na etapa intermediária até 1100 °C, com uma retração de 8%, e no estágio final da sinterização observa-

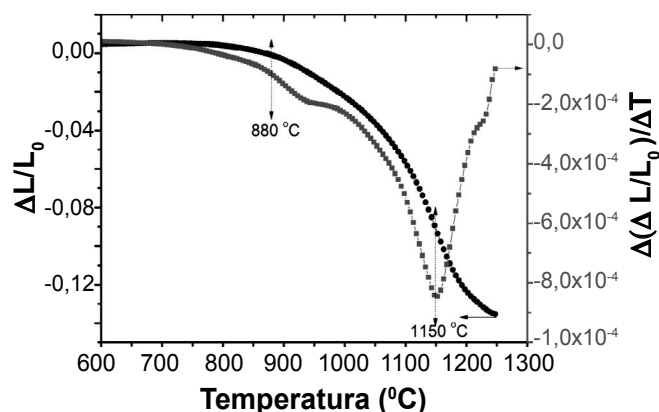


Figura 3: Curvas de retração linear relativa e taxa de retração em função da temperatura para as amostras FC-30.

[Figure 3: Curves of relative linear shrinkage and shrinkage versus temperature for FC-30.]

se uma alta taxa de retração [23]; a retração total acima de 1150 °C foi em torno de 14%. A partir destes resultados obtidos no dilatômetro com aquecimento convencional, tanto a sinterização convencional como em micro-ondas foram realizadas a 1150 °C e 1200 °C, com o objetivo de obter a máxima densidade. No caso da sinterização por micro-ondas, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 100 °C/min por 15 min e no caso do método convencional 5 °C/min durante 4 h.

Os valores de densidade e tamanho de grão das amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como por convencional obtidos neste estudo são listados na Tabela I. A densidade aparente esta expressada em porcentagem da densidade teórica calculada (5,325 g/cm³).

Pode-se observar que a sinterização por micro-ondas permitiu obter densidades maiores as obtidas na sinterização convencional. Estes resultados de densidade foram similares aos obtidos na sinterização de partículas finas de CoFe₂O₄ mediante o método convencional a 1250 °C durante 10 h [24] e superiores aos obtidos na ref. [17] na sinterização de partículas nanométricas de CoFe₂O₄ por spark plasma, também aos obtidos na ref. [25] na sinterização de nanopartículas de CoFe₂O₄ por sinterização por duas etapas, com densidades de 92% em temperaturas de 1350 °C por 1 h e 1500 °C por 3 h.

A Fig. 4 apresenta imagens MEV das amostras sinterizados a 1150 °C e 1200 °C sinterizadas por micro-ondas e por forno convencional, obtidas em superfície

Tabela I - Características físicas das amostras FCM-30 sinterizadas por micro-ondas e por forno convencional.
[Table I - Physical characteristics of the samples sintered by microwave and conventional oven.]

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade relativa aparente (%)	Tamanho médio de grão (nm)
Micro-ondas			
1150	4,82±0,15	90,1	498±0,2
1200	4,99±0,09	94,1	776±0,25
Convencional			
1150	4,76±0,05	89,1	2590±1,51
1200	4,98±0,1	93,3	9245±3,78

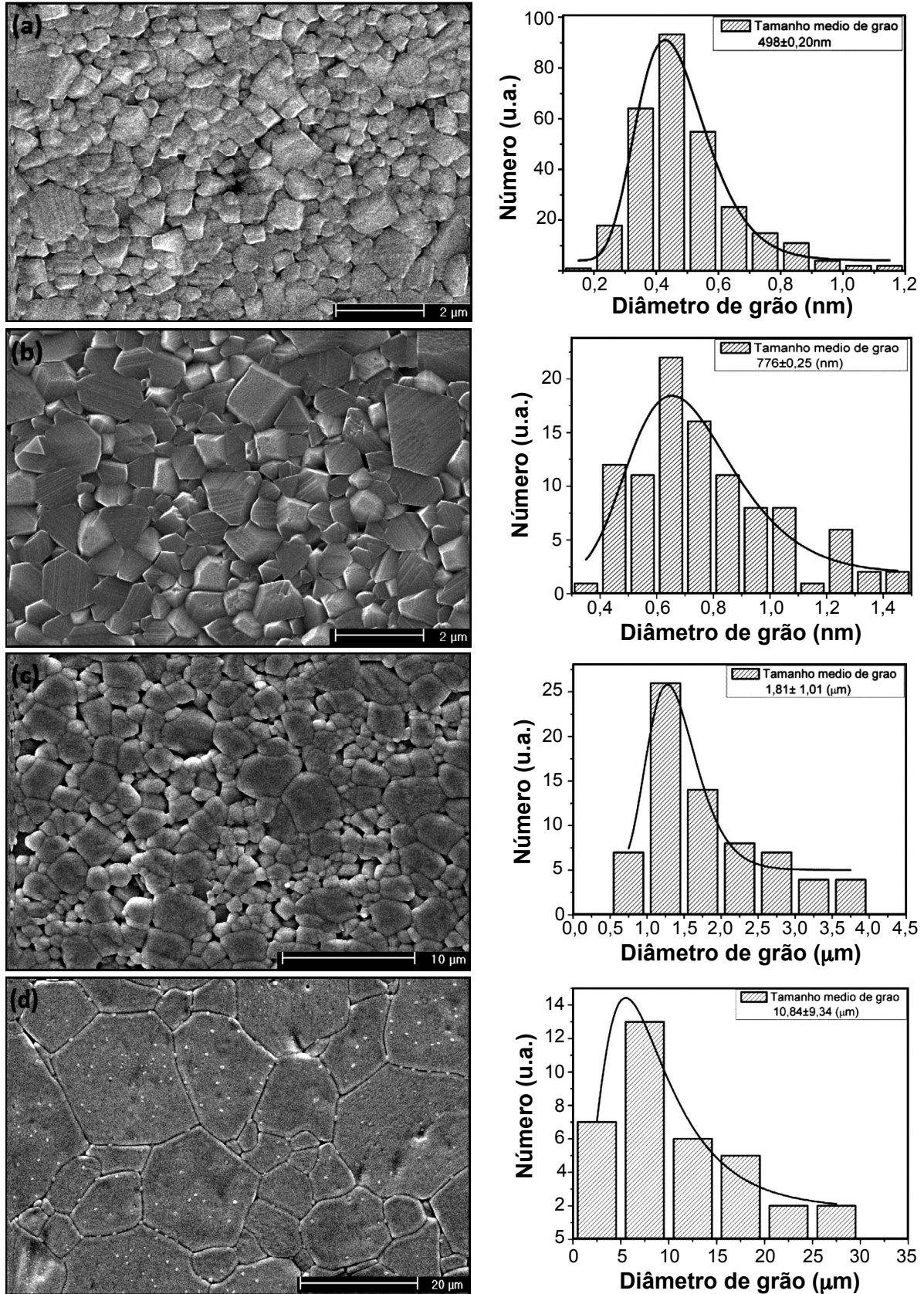


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de FC-30 sinterizadas; por micro-ondas 1150 °C (a), 1200 °C (b), e por sinterização convencional a 1150 °C (c) e 1200 °C (d).
 [Figure 4: SEM micrographs of FC-30 sintering; by microwave 1150 °C (a), 1200 °C (b) and conventional sintering at 1150 °C (c) and 1200 °C (d).]

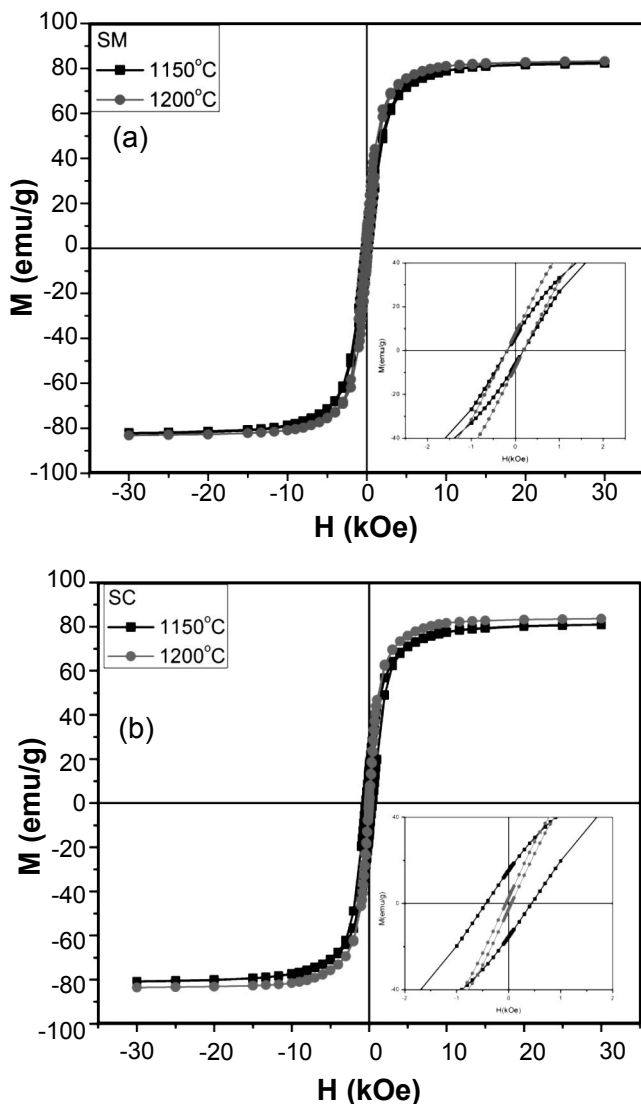


Figura 5: Loops de histerese magnética das amostras sinterizadas por micro-ondas (a) e por convencional (b).

[Figure 5: Hysteresis loops for the samples sintering by microwave (a) and conventional oven (b).]

polida e atacada termicamente 50 °C abaixo da temperatura de sinterização. Observa-se a evolução do crescimento de grão com o aumento da temperatura. A microestrutura da amostra sinterizada a 1150 °C por micro-ondas teve uma distribuição de tamanho de grão muito estreita, com tamanho médio de grão de $498 \pm 0,2$ nm, assim como

uma morfologia muito uniforme. No caso das amostras sinterizadas a 1200 °C apresentaram uma distribuição de tamanho de grão um pouco mais larga, com tamanho médio de grão de $776 \pm 0,25$ nm. As amostras sinterizadas em forno convencional a 1150 °C apresentaram uma distribuição de tamanho de grão mais larga que as sinterizadas por micro-ondas, com tamanho médio de grão $2,59 \pm 1,51$ μ m, com morfologia não homogênea, enquanto as sinterizadas a 1200 °C apresentaram uma distribuição de tamanho de grão muito ampla, com tamanho médio de grão $9,245 \pm 3,78$ μ m. Diante estes resultados, pode-se afirmar que a sinterização por micro-ondas resulta na redução do crescimento de grão durante o estagio final da densificação.

As propriedades magnéticas das amostras sinterizadas tanto por micro-ondas como por convencional nas duas temperaturas avaliadas, foram caracterizadas mediante o loop de histereses magnético à temperatura ambiente. Os resultados estão na Fig. 5. Os valores de magnetização de saturação e remanente, assim como o campo coercitivo são listados na Tabela II. Observa-se que o valor da magnetização de saturação, M_s , nas amostras analisadas está acima de 80 emu/g, que é um valor razoável de acordo com o reportado para CoFe_2O_4 sinterizado (74,08 emu/g) [17, 26, 27]; este alto valor de magnetização de saturação sugere pouca porosidade e alta densidade.

Observou-se que os valores de campo coercitivo (H_c) e a magnetização remanente (M_r) diminuem enquanto que a magnetização de saturação aumenta com o acréscimo da temperatura de sinterização, como pode-se observar nos zoom inseridos nos loops magnéticos da Fig. 5.

Este acréscimo do valor do campo coercitivo com a diminuição do tamanho de grão esta relacionado com a menor quantidade de domínios magnéticos presentes em grãos menores e porem menos paredes de domínio o que exigira maior energia para a magnetização [28]. A variação da magnetização de saturação com o aumento da temperatura de sinterização pode estar relacionada ao rearranjo da distribuição dos cátions, por exemplo, do grau de inversão na CoFe_2O_4 na qual os íons Co^{2+} e Fe^{3+} são trocados dos sítios octaédricos para os sítios tetraédricos e vice-versa [17].

Lembrando que o subsequente menor tamanho de grão nas amostras sinterizadas por micro-ondas tanto a 1150 °C como a 1200 °C em comparação com a sinterização convencional, é responsável do incremento do campo coercitivo e a magnetização remanescente, e a microestrutura homogênea

Tabela II - Propriedades magnéticas das amostras sinterizadas por micro-ondas (SM) e convencional (SC). M_s é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente, H_c é a coercitividade.

[Table II - Magnetic properties for samples by microwave (SM) and conventional (SC) sintering. M_s is the saturation magnetization, M_r remanent magnetization, H_c coercivity.]

	Temperatura de sinterização (°C)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
SM	1150	80,55	15,45	400
	1200	83,20	7,67	200
SC	1150	82,28	6,31	200
	1200	83,43	2,78	60

desenvolvida nas amostras sinterizadas por micro-ondas é devido ao rápido e uniforme aquecimento volumétrico.

CONCLUSÕES

Pós de CoFe_2O_4 submicrométricos obtidos após moagem de alta energia durante 30 h, sinterizados por micro-ondas a 1150 °C e 1200 °C, atingiram densidades de 90,1% e 94,1% da densidade teórica, com um tempo de patamar de 15 min, em comparação às 4 h utilizadas na sinterização convencional para densidades similares. Menores tamanhos de grão (498 nm e 776 nm) e microestruturas mais uniformes foram desenvolvidos devido ao aquecimento volumétrico e as altas taxas de aquecimento na sinterização por micro-ondas. As medidas magnéticas mostraram que as amostras sinterizadas por micro-ondas apresentam semelhante comportamento das propriedades magnéticas às sinterizadas convencionalmente, enquanto o aumento da magnetização de saturação assim como a diminuição do campo coercitivo e a magnetização remanescente estão associados com o aumento do tamanho de grão.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas e financiamento na pesquisa e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de S. Carlos. Agradecem ao Prof. Dr. A. J. A. de Oliveira e ao Mestre A. J. Gualdi, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, Departamento de Física, Universidade Federal de S. Carlos, pela caracterização magnética.

REFERÊNCIAS

- [1] S. A. Nightingale, H. K. Worner, D. P. Dunne, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2 (1997) 394.
- [2] R. R. Menezes, P. M. Souto, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Process. Technol.* **190**, 1-3 (2007) 223.
- [3] R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Process. Technol.* **203**, 1-3 (2008) 513.
- [4] P. M. Souto, R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86**, 1 (2007) 9201.
- [5] C. Y. Fang, C. A. Randal, M. T. Lanagan, D. K. Agrawal, *J. Electroceram.* **22**, 1 (2009) 125.
- [6] K. Raju, P. V. Reddy, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 1 (2010) 31.
- [7] M. Venkata Ramana, S. Roopas Kiran, N. Ramamanohar Reddy, K. V. Siva Kumar, V. R. K. Murthy, B. S. Murthy, *Mater. Chem. Phys.* **126**, 1-2 (2011) 295.
- [8] Z. Xie, Z. Gui, L. Li, T. Su, Y. Huang, *Mater. Lett.* **36**, 1-4 (1998) 191.
- [9] A. Dorner-Reisel, S. Schöps, A. Lenk, G. Schmutzler, *Adv. Eng. Mater.* **9**, 5 (2007) 400.
- [10] C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant, *J. Phys: Condens. Matter* **19**, 7 (2007) 076214.
- [11] R. F. Zolio, US Patent 4, 474 (1984) 866.
- [12] C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, *J. Colloid. Interface. Sci.* **263**, 1 (2003) 80.
- [13] H. M. El-Sayed, *J. Alloy. Compd.* **474**, 1-2 (2009) 561.
- [14] P. D. Thang, G. Rijnders, D. H. A. Blank, *J. Magn. Magn. Mater.* **295**, 3 (2005) 251.
- [15] B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, C. B. Boothroyd, J. H. Yin, J. B. Yi, *Phys. Rev. B.* **74**, 18 (2006) 184427.
- [16] M. Bibes, A. Barthelemy, *Nature Mater.* **7**, 6 (2008) 425.
- [17] N. Millot, S. L. Gallet, D. Aymes, F. Bernard, Y. Grin, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2-3 (2007) 921.
- [18] J. R. Groza, *Nanostruct. Mater.* **12**, 5 (1999) 987.
- [19] A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon, *Ceram. Int.* **34**, 1 (2008) 15.
- [20] S. B. Waje, M. Hashim, W. D. W. Yusoff, Z. Abbas, *J. Appl. Sci. Res.* **5**, 10 (2009) 1440.
- [21] S. H. Xiao, W. F. Jiang, L. Y. Li, X. J. Li, *Mater. Chem. Phys.* **106**, 1 (2007) 82.
- [22] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, A. H. Shaari, M. Hashim, *J. Nanomater.* 2010, ID907686 (2010) 1.
- [23] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA (1976) p. 469.
- [24] A. B. Salunkhe, V. M. Khot, M. R. Phadare, S. H. Pawar, *J. Alloy. Compd.* **514**, 15 (2012) 91.
- [25] A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon, *Ceram. Int.* **34**, 1 (2008) 15.
- [26] H. S. Hao, L. H. Xu, Y. Huang, X. Zhang, Z. Xie, *Sci. China, Ser. E: Technol. Sci.* **52**, 9 (2009) 2727.
- [27] M. P. Gonzalez-Sandoval, A. M. Beesley, M. Mihi-Yoshida, L. Fuentes-Cobas, J. A. Matutes-Aquino, *J. Alloy. Compd.* **369**, 1-2 (2004) 190.
- [28] A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics: Materials, Properties, Applications", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK (2003) p. 472.
(*Rec. 15/07/2013, Ac. 12/10/2103*)