CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ SINTERIZADAS EM FORNO CONVENCIONAL

V. C. S. Diniz¹, D. A. Vieira¹, J. R. D. dos Santos¹, R. H. G. A. Kiminami²; A. C. F. M. Costa¹

veronicacristhina @hotmail.com

 ¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882; Campina Grande – PB.
 ²Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais - Rod. Washington Luís, km 235, São Carlos – SP.

RESUMO

Neste trabalho pretende-se investigar a sinterização de amostras de ferritas Ni-Zn com características morfológicas diferenciadas, e qual a influência da morfologia destas amostras sobre a densidade, estrutura e composição química das amostras de ferrita Ni-Zn após sinterização. As amostras foram sintetizadas previamente por reação de combustão em forno microondas e numa base cerâmica com resistência elétrica, posteriormente ambas foram compactadas uniaxialmente e sinterizadas em forno convencional a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras foram caracterizadas por: difração de raios X, fluorescência de raios X, medidas de densidade e porosidade aparente. Os resultados de densidade mostram um aumento de 12 e 11%, para a densidade a verde em relação a densidade após sinterização, para as amostras sintetizada em forno microondas e na base cerâmica, respectivamente. Os resultados de difração de raios X mostram a formação apenas da fase ferrita Ni-Zn e com relação à análise de fluorescência de raios X observou-se que os valores experimentais de composição foram coerentes aos valores teóricos calculados para ambas as amostras.

Palavras-chave: Ferrita Ni-Zn, sinterização, microestrutura.

INTRODUÇÃO

As ferritas Ni-Zn têm sido alvo de inúmeras pesquisas devido às suas propriedades intrínsecas, como magnetização de saturação, anisotropia magnetocristalina, temperatura de Curie e resistividade da rede cristalina, serem muito atrativas para mais diversas aplicações. São materiais que

apresentam entre outras características, notáveis propriedades magnéticas, alta resistividade elétrica e baixas perdas por histerese, o que tornam estes materiais atraentes para aplicações como catalisadores, dispositivos de armazenamento magnético, dispositivos de microondas, núcleos de transformadores, fluidos magnéticos, entre outras ^(1;2;3).

Dentre as diversas ferritas existentes, quando classificadas com relação a sua estrutura e composição química, as ferritas de níquel e zinco (NiZn)Fe₂O₄ merecem destaque, principalmente, por ser um produto fácil de sintetizar, parte de reagentes economicamente de baixo custo, possui excelentes propriedades eletromagnéticas, são quimicamente e termicamente estáveis, podendo suportar altas temperaturas e ambientes corrosivos.

A ferrita Ni-Zn possui uma estrutura cristalina típica do espinélio inverso (Zn_{0,5-x}Fe)[Ni_{0,5+xFe}]O₄, onde os íons de níquel e zinco divalentes possuem forte preferência por ocuparem os sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cúbica, respectivamente. Enquanto os íons de ferro trivalentes ocupam simultaneamente ambas as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas da rede. De acordo com a distribuição dos íons de zinco e níquel a composição mais estudada é a Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, porém uma grande variedade de composições pode surgir dependendo da substituição entre estes íons nas posições tetraédricas e octaédricas. Essa variação composicional na redistribuição de íons metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos podem modificar as propriedades finais desses materiais ^(4;5;6), o que possibilita projetar ferritas Ni-Zn com características morfológicas, estruturais e eletromagnéticas específica para cada aplicação.

Além da variação composicional existem outros fatores que influenciam nas propriedades finais das ferritas, entre elas o tipo de técnica de preparação, formas de aquecimento, recipientes utilizados na síntese, entre outras. Assim, a busca por aperfeiçoamento nos métodos de processamento existentes ou desenvolvimento de novos métodos que possam controlar a microestrutura destes materiais e consequentemente aperfeiçoarem suas propriedades tem sido alvo de muitas pesquisas ^(7,8,9).

O método cerâmico usual de preparação de ferritas leva a preparação de partículas agregadas e com baixa homogeneidade, que consequentemente apresentam baixas áreas superficiais. Porém, várias outras técnicas têm sido

desenvolvidas tais como: cooprecipitação ⁽¹⁰⁾, sol-gel ⁽¹¹⁾, reação de combustão ⁽¹²⁾, citrato precursor ⁽¹³⁾. Como destaque, a síntese por reação de combustão vem apresentando um grande potencial na preparação das ferritas ⁽¹⁴⁾, visto que estas vêm apresentando elevada área específica e que são semelhantes àquelas obtidas por outros métodos (sol-gel e reação em estado sólido) com relação ao parâmetro de rede e tamanho de partículas.

A forma de aquecimento no processamento desses materiais também influencia no produto final, isso se deve a forma de geração de calor, por exemplo: a diferença entre o aquecimento convencional e o utilizando microondas como fonte de aquecimento, aqui, o calor é gerado em cada partícula do material (de dentro para fora), ao invés de ser conduzido de fora para dentro como acontece no convencional (15).

Com base neste contexto o presente trabalho tem como objetivo investigar a sinterização de amostras de ferritas Ni-Zn com características morfológicas diferenciadas, e qual a influência da morfologia destas amostras sobre a densidade, estrutura e composição química das amostras de ferrita Ni-Zn após sinterização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais envolvidos na obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn foram: nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O), nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O), nitrato de ferro nonohidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) e uréia(CO (NH₂)₂).Todos os reagentes químicos utilizados apresentam grau de pureza de 98%. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos ⁽¹⁶⁾. A metodologia detalhada se encontra descrita por VIEIRA (2009). A Tabela 1 mostra as características das amostras de ferrita Ni-Zn previamente sintetizados por reação de combustão utilizando energia de microondas (MS) como fonte de aquecimento e uma base cerâmica com resistência elétrica (RE).

Tabela 1: Características das amostras de ferrita Ni-Zn previamente sintetizados por reação de combustão utilizando energia de microondas e uma base cerâmica com resistência elétrica.

Amostras	Área superficial (m²/g)	Tamanho de partícula (nm)
MS	66	17
RE	26,66	46,62

Após a obtenção dos pós, os produtos da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 44 μm) e submetidos à compactação. As amostras foram compactadas em uma prensa uniaxial, na forma de pastilhas com diâmetro de 10 mm e espessura em torno de 5 mm e carga de 260 MPa. As amostras em forma de pastilhas foram sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min, utilizando o método convencional com atmosfera controlada em um forno resistivo Jung 1400.

Caracterização

A densidade geométrica a verde (g/cm³) das amostras foi determinada pelo método geométrico por medida da massa (g) por volume (cm³). De acordo com a Equação A.

$$D = m / V$$
 Equação (A)

Onde: m é a massa em gramas da amostra e V é o volume em g/cm³.

O volume foi calculado usando a área da secção transversal (A) em cm² da amostra multiplicada por sua espessura (e) em cm.

$$V = A x e = \pi R^2 x e$$
 Equação (B)

Onde, R é o raio em cm da amostra.

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente foram determinadas pelo método de imersão, de acordo com o princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Utilizou-se uma balança de precisão (marca) de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida

de massa imersa. A seguinte relação foi empregada de acordo com a Equação C:

$$Da = \frac{ms}{(mu - mi)}D$$
 Equação(C)

Onde, *ms* foi à massa seca da amostra (g); *mu* foi à massa úmida da amostra (g) após a amostra ter permanecido imersa em água durante 24 horas; *mi* foi à massa da amostra (g) imersa em água; e D foi a densidade (1,0 g/cm³) da água na temperatura em que foi realizada a medição. Mediante este método, foi possível calcular a porosidade aparente (pa) a partir da Equação D:

$$pa = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} x100\%$$
 Equação (D)

A determinação das fases presentes, a cristalinidade, o tamanho de cristalito e parâmetro de rede das amostras preparadas por reação de combustão foram obtidos a partir dos dados de difração coletados utilizando um difratômetro de raios X, SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação CuK). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir das principais linhas de alargamento de raios X por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Os parâmetros de rede foram calculados por meio da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas Fullproff (17) usando a lei de Vegard's para as misturas sólidas. A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no equipamento modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 exibe os resultados de densidade geométrica a verde (D_V) , densidade geométrica após sinterização (D_g) , densidade aparente (D_a) , porosidade aparente (P_a) e suas respectivas densidades relativas $(D_V/D_t, D_g/D_t; D_g/D_t;$

Da/Dt) para as amostras referentes aos sistemas Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sintetizadas previamente em microondas (MS) e em resistência elétrica (RE) e sinterizadas a 1200°C/2h.

Tabela 1: Características físicas das amostras sinterizadas em forno convencional a 1200°C/2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	D _V	D _V /D _t	Dg	Dg/Dt	Da	D _a /D _t	Pa
	(g/cm³)	(%)	(g/cm³)	(%)	(g/cm³)	(%)	(%)
MS	3,5	66,0	4,2	78,2	5,0	94,7	3,33
RE	2,7	52,0	3,3	63,0	4,1	77,0	12,4

Densidade Teórica (Dt) = 5,361 g/cm³ (JCPDS 52-0278)

De acordo com os resultados da Tabela 1, podemos verificar que os valores de densidade a verde (amostras após compactação) apresentaram um aumento de 14% quando comparada a amostra sintetizada em microondas com a sintetizada em resistência. Contudo apesar desta diferença os valores de densidade a verde relativa para ambas às amostras foram superior a 50%, indicando uma boa compactação das mesmas.

Com relação à densidade das amostras após sinterização, tanto a densidade geométrica, como a densidade aparente, podemos observar que para amostra MS ocorreu um aumento de 12,2 e 28,7%, respectivamente. Enquanto, para a amostra RE, foi observada apenas uma diferença de 11 e 25%, respectivamente, quando comparado os valores de densidade após sinterização com a densidade a verde das amostras.

Comparando as amostras entre si, pode-se observar que as amostras sintetizadas por microondas (MS) possibilitaram uma maior densificação quando comparada as sintetizadas na resistência. Este comportamento, também pode ser explicado pela diferença na morfologia dos pós sintetizados, as amostras apresentaram área superficiais bastante diferenciadas, ou seja, 26,56 e 66 m²/g para as amostras sintetizadas em resistência e microondas, respectivamente (18; 19). A amostra com maior área superficial é mais reativa, favorecendo, assim, uma maior densificação e sinterização.

A Figura 1 exibem os difratogramas de raios-X das amostras de ferrita com composição nominal Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2,0}O₄ em forno convencional a 1200°C/2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, sintetizada em microondas e em resistência, respectivamente. Pode-se observar, que ambas as amostras apresentou a formação da fase Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ identificada mediante a ficha padrão JCPDF 52-0278, com todos os picos apresentando elevada intensidade o que caracteriza as amostras como cristalinas, não observando portanto significativa diferença, relativo a diferença de morfologia apresentada por ambas as amostras devido a forma como foram sintetizadas.

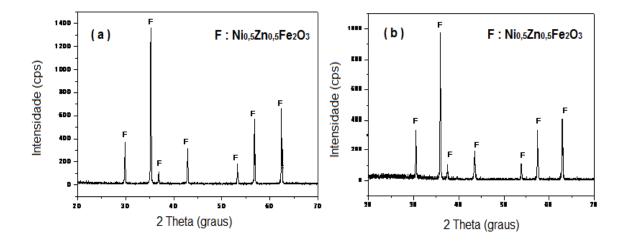


Figura 1- Difratogramas de raios-X das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas em forno convencional: (a) amostra sintetizada em microondas e (b) amostra sintetizada na resistência.

A Tabela 2 apresenta os resultados da cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede para as amostras de ferritas em estudo. Podemos observar que as amostras estudadas, não resultaram em uma mudança significativa nos valores de cristalinidade e tamanho de cristalito. Observamos, apenas com a mudança da forma de aquecimento que ocorreu um leve aumento em torno 2 % na cristalinidade e uma redução no tamanho de cristalito em torno de 7%, quando comparado a amostra sintetizada em microondas com a da resistência.

Tabela 2: Cristalinidade, tamanho de cristalito e o parâmetro de rede, obtido a partir dos dados de difração de raios X das amostras de ferritas Ni-Zn.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
MS	76,2	80
RE	75	86

Para avaliar os dados de fluorescência de raios X, se fez necessário o conhecimento dos valores teóricos em porcentagem dos óxidos individuais que constitui a composição estequiométrica em mol ⁽²⁰⁾ da ferrita Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄. Todos os reagentes utilizados para a síntese das amostras possuem grau de pureza 98%, isto significa que 2% são de impurezas, relatadas pelo fabricante como resíduos de cloreto, sulfato, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio, níquel, chumbo, zinco e cobalto. A Tabela 3 expressa os dados teóricos e experimentais de fluorescência de raios X por energia dispersiva, das amostras sinterizadas de ferritas Ni-Zn,obtidos por energia de microondas e resistência elétrica.

Tabela 3: Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras de ferritas sinterizadas em forno convencional.

Amostras	Fe2O3 (%)	NiO (%)	ZnO (%)	
MS	67,03	17,02	15,60	—
RE	66,70	16,80	16,40	
Teóricos	67,17	15,71	17,11	

Diante dos resultados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios X para as amostras contidos na Tabela 3, observamos que os valores experimentais foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando que os reagentes utilizados contém 2% de impurezas. Para ambas as amostras não se observou uma variação significativa da quantidade de NiO e Fe₂O₃, ocorrendo apenas um leve aumento de menos de 1% em relação aos valores teóricos. Em relação ao ZnO foi observado uma redução máxima de aproximadamente 4%, que pode ser atribuída a possível volatilização do Zn em

altas temperaturas. Este comportamento pode ser explicado pelo próprio ponto de fusão do zinco, uma vez que seu ponto de fusão é de 692,68k, então a temperatura de sinterização elevada pode facilmente ter induzido a sua volatilização.

CONCLUSÕES

A amostra sintetizada por microondas possibilitou uma maior densificação quando comparada à sintetizada na resistência, mostrando um aumento de 12 e 11%, para a densidade a verde em relação a densidade após sinterização, para as amostras sintetizada em forno microondas e na base cerâmica, respectivamente. Os resultados de difração de raios X mostram a formação apenas da fase ferrita Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ e em relação à análise de fluorescência de raios X observou-se que os valores experimentais de composição foram coerentes aos valores teóricos calculados, para ambas as amostras.Os resultados demonstraram que essa mudança na forma de aquecimento, não acarretou em mudanças significativas sobre a densidade, estrutura e composição química das amostras das ferritas Ni-Zn após a sinterização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, INAMI-CNPq, ao PROCAD/NF-CAPES, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SERTKOL, M.; KÖSEOGLU, Y, BAYKAL, A., KAVAS, H., BOZKURT, A., TOPRAK, M.S. Microwave synthesis and characterization of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds; v.486; p.325–329; 2009.
- (2) TSAY, C. Y. et al. Microwave sintering of NiCuZi ferrites and multiplayer chip inductors. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 209, p. 189-192, 2000.
- (3) JAHANBIN, T.; HASHIM, M.; MANTORI, K.A.; Comparative studies on the structure and electromagnetic properties of Ni-Zn ferrites prepared via co-

- precipitation and conventional ceramic processing routes. Journal of Magnetism and magnetic materials. V 322, p 2684-2689, 2010.
- (4) EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content n some properties of Ni-Zn ferrites. Ceramics international, v.28, p. 362-367, 2002
- (5)Costa, A.C.F.M.;Diniz,A.P.A.; Melo,A.G.B.; Kiminami,R.H.G.A.;Cornejo,D.R.; Costa,A.A.; Gama, L.. Ni–Zn–Sm nanopowder ferrites: Morphological aspects and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V. 320, P.742-749;2008
- (6) SRIVASTAVA, C. M. in: Viswanathan, B.; Murthy, V.R.K., Ferrite Materials Science and Technology, Springer, New Delhi, p. 85, 1990.
- (7) LIMA, U. R; BEZERRA, M. J. O. S; PESSOA, R. C; NASAR, M. C; NASAR, R. S; RESENDE, M. C. Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo método dos Citratos Precursores. 17 º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais XVII, Foz do Iguaçu-PR, 2006.
- (8) BEZERRA, M. J. O. S; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; REZENDE, M. C.; LIMA, U. R.; RODRIGUES, M. K. C. Síntese da Ferrita de MnZn na composição Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ pelo método dos citratos precursores. 17°Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais: XVII Foz do Iguaçu-PR, 2006.
- (9) REDDY, M. P.; MADHURI, W.; RAMANA, M. V.; REDDY, N.R.; KUMAR, K.V.S.; MURTHY, V.R.K.; REDDY, R.R. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of NiCuZn and MgCuZn ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials; v.322, p.2819-2823, 2010.
- (10) YI, X.; YITAI, Q.; JING, L.; ZUYAO, C.; LI, Y. Materials Science and Engineering B, v. 34, p. L1-L3, 1995.
- (11) ZAHI, S.; HASHIM, M.; DAUD, R. A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 308, p. 177–182, 2007.
- (12) COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA D. A.; SILVA V. J.; DINIZ V. C. S. Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy. Journal of Alloys and Compounds, 483, p. 37-39, 2008.
- (13) JADHAV, P.A.; DEVAN, R.S.; KOLEKAR, Y.D.; CHOUGULE, B. K. Structural, electrical and magnetic characterizations of Ni–Cu–Zn ferrite

synthesized by citrate precursor method. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70, p.396–400, 2009.

- (14) CHEN, Z., SHI, E., ZHENG, Y. LI, W., WU, N. and ZHONG W. Synthesis of mono dispersed ZnAl2O4 powders under hydrothermal conditions Materials Letters, vol. 56, p.601-605, 2002.
- (15) MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. Cerâmica, v. 53. p. 1-10, 2007.
- (16) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixture, Combustion and Flame, v.40, p 71-79, 1981.
- (17) LOUER, D.; ROISNEL, T. dicvol91 For Windows, Laboratoire de Cristallochimie, Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- (18) VIEIRA, D. A. Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Campina Grande. Campina grande, PB. 2009.
- (19) SANTOS, J. R.D, COSTA, A. F.M. Desenvolvimento de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre para uso em reação de transesterificação e esterificação para biodiesel- parte 1. VIII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. 2011
- (20) RUSSELL, J. B. Química Geral. Vol. 1. 2° Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1994.

CHARACTERIZATION OF FERRITES NI_{0,5}ZN_{0,5}FE₂O₄ SINTERED IN A CONVENTIONAL OVEN

ABSTRACT

This study intends to investigate the sintering of samples of Ni-Zn ferrite with different morphological characteristics and the influence of the morphology of these samples on the density, structure and chemical composition of samples of Ni-Zn ferrite after sintering. The samples were first synthesized by combustion in a microwave oven and on a ceramic electrical resistance; both were then uniaxially pressed and sintered in a conventional oven 1200oC/2h with a heating rate of 5oC/min. The samples were characterized as follows: X-ray

diffraction, X-ray fluorescence, measures of density and apparent porosity. The results show an increase density of 12 and 11% in the green density in the density after sintering, to the synthesized samples in a microwave oven and the ceramic base, respectively. The results of X-ray diffraction showed the formation only of Ni-Zn ferrite phase and for the analysis of X-ray fluorescence found that the experimental values of composition were consistent with theoretical values calculated for both samples.

Keywords: Ni-Zn ferrite, sintering, microstructure.