

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DA FERRITA Ni-Zn CALCINADA EM DIFERENTES TEMPERATURAS

R. B. de Assis; E. M. Carlos; M. R. D. Bomio; C. A. Paskocimas;
R. M. do Nascimento; F. V. da Motta;

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM

Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN

Av. Sen. Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, 59.072-970 - Natal, RN – Brasil

raimisondeassis@hotmail.com

RESUMO

As ferritas Ni-Zn vêm sendo estudadas devido às significativas propriedades apresentadas e as suas aplicações magnéticas, seja pela sua alta resistividade elétrica e a permeabilidade magnética. Visto que suas propriedades são de natureza extrínsecas, ou seja, dependem da microestrutura do material, do método de síntese e das temperaturas de tratamento térmico, este trabalho tem como objetivo avaliar a microestrutura da ferrita da série $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método pechini, calcinadas em diferentes temperaturas - 650°C/ 800°C e 950°C com tempo de exposição de 2 horas. As características estruturais e morfológicas foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados demonstraram alterações significativas na microestrutura do material com o aumento da temperatura, mostraram a formação da fase do espinélio ferrita Ni-Zn em todas as temperaturas e morfologia com placas longitudinais porosas e aglomerados de partículas ultrafinas.

Palavras-chave: ferrita, pechini, temperatura, calcinação

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos de alto desempenho como as ferritas estão sendo constantemente estudados, seja pela sua composição, pelas mais variadas técnicas de obtenção e processamento ou pelas possibilidades de aplicações. Ferritas tem sido alvo de numerosos estudos, principalmente em relação as suas características intrínsecas e extrínsecas, de forma a alcançar a melhoria das propriedades, com o objetivo de conferir uma melhor performance destes materiais.

Ferritas são compostos cerâmicos iônicos que apresentam propriedades magnéticas, com abrangente aplicação nas indústrias eletrônicas e magnéticas, devido a sua estrutura cristalina de espinélio e a microestrutura. A estrutura do material resulta em boas propriedades, tais como: resistividade elétrica, estabilidade termodinâmica, atividade catalítica, homogeneidade química e resistência à corrosão ⁽¹⁾. A obtenção de ferritas com excelentes propriedades é complexa e difícil, devido o fato de muitas propriedades para aplicações serem extrínsecas e não intrínsecas ⁽²⁾. Portanto, as ferritas não são totalmente definidas pela sua composição, e sim pelo controle dos parâmetros de sua microestrutura. A boa seleção do método de obtenção e as condições de tratamento térmico, como temperaturas de calcinação, é a chave para se obter ferritas de boas propriedades ⁽³⁾.

Ferritas Ni-Zn são produzidas industrialmente por misturas de óxidos cerâmicos, no qual possibilitam baixo custo e produção em larga escala, no entanto, este método apresenta algumas desvantagens, tais como: baixo controle composicional e alto consumo de energia. Nos últimos anos, métodos químicos vêm sendo investigados com o intuito de oferecer uma alternativa de processamento, apresentando diversas vantagens em relação ao método cerâmico convencional de misturas de óxidos. As vantagens apresentadas pelos métodos químicos compreendem, obtenção de pós de alta pureza, homogeneidade, pós ultrafinos e de alta reatividade, redução da temperatura de calcinação dos pós, além de muitos serem economicamente viáveis ⁽⁴⁾.

A calcinação é uma etapa importante para a obtenção de ferritas com boas propriedades. Estudos vêm sendo desenvolvidos para a investigação do processo de calcinação, tentando compreender o efeito desse tratamento na integridade das partículas, dos pós, e da microestrutura das mesmas ⁽⁵⁾.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a microestrutura da ferrita níquel-zinco obtida por um método químico conhecido como método Pechini⁽⁶⁾ e calcinadas em diferentes temperaturas (650, 800 e 950°C).

MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi obtida por síntese química, pelo método Pechini. Para a realização da síntese, foram utilizados os seguintes materiais de partida: Ácido cítrico monohidratado (99,5% - vetec), Nitrato de ferro III nonahidratado (98% - synth), Nitrato de níquel hexahidratado (98% - cromato), Nitrato de zinco hexahidratado (99% - synth), etilenoglicol (99% - synth).

A água destilada foi aquecida e agitada magneticamente até a temperatura de 70°C, sendo adicionado ácido cítrico, nitrato de ferro, nitrato de níquel, nitrato de zinco e por último o poliálcool etilenoglicol. O etilenoglicol foi submetido à temperatura de 80°C, permanecendo toda a solução por 2 horas e 30 minutos, chegando a temperatura final de 120°C, formando uma resina polimérica viscosa. A resina passou por um processo de pirólise, onde houve a quebra das cadeias poliméricas através do tratamento térmico a 350°C/ 2 horas e depois por um processo de calcinação a 650, 800 e 950°C, com patamar de exposição de 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/ min.

O material cerâmico obtido após a calcinação foi caracterizado estruturalmente e morfologicamente, por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. A análise por DRX foi realizada através de um difratômetro modelo shimadzu XRD 7000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, tubo de alvo de cobre, voltagem de 40 kV e corrente 30 mA. A caracterização por MEV foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura, modelo TM 3000 de marca Hitachi, tensão de 15kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da difração de raios X (DRX) mostrou a formação da fase espinélio da ferrita Ni-Zn em todas as temperaturas, conforme observado na Figura 1. Pode-se observar que o aumento da temperatura conduziu uma maior cristalinidade (aumento dos picos) da ferrita. A formação de traços de fases secundárias se deve

ao pouco controle da atmosfera do forno. No processo de calcinação, os íons Fe^{3+} se distribuem nos sítios tetraédricos e octaédricos das posições da estrutura cristalina do espinélio. Os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} têm preferências nas posições dos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. Ao adicionar íons de Zn^{2+} nos sítios tetraédricos da estrutura do espinélio, os íons Fe^{3+} em excesso tendem a se deslocarem para fora da rede, reagindo então com o oxigênio da atmosfera do forno e formando a fase secundária de hematita (H - Fe_2O_3). O controle da atmosfera do forno é de extrema importância para obtenção de ferrita Ni-Zn monofásica, sem fases secundárias. Fases secundárias são indesejadas nas ferritas Ni-Zn, sendo responsáveis pela alteração de suas propriedades.

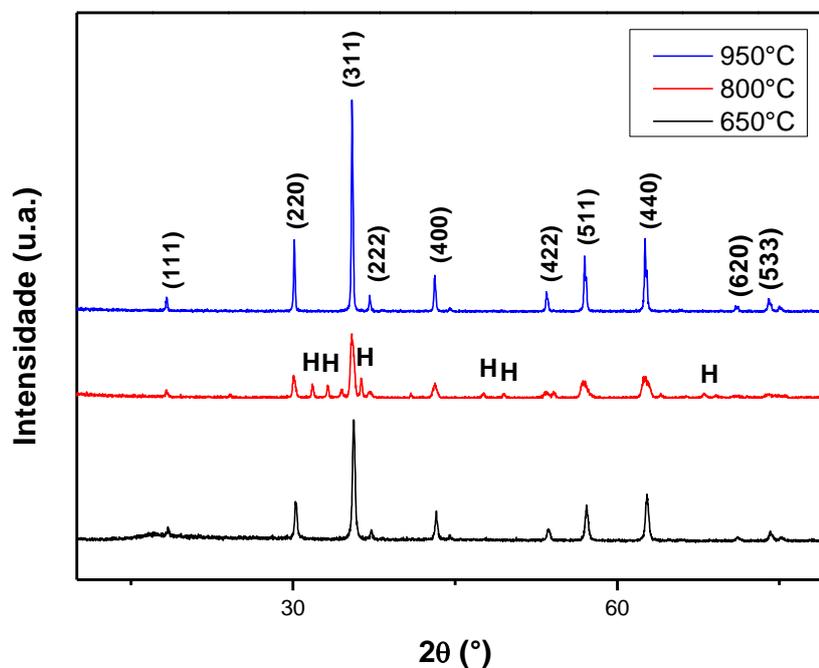


Figura 1: Difratograma de raios X das amostras calcinadas a 650, 800 e 950°C.

Os padrões cristalográficos são apresentados na Tabela 1. Os valores dos tamanhos de cristalitos foram obtidos através da equação Scherrer ⁽⁷⁾, a partir da linha de alargamento do pico d_{311} , os valores do parâmetro de rede e volume da cela unitária foram obtidos pelo programa UnitCell 97 ⁽⁸⁾ e a densidade calculada foi obtida através da equação da densidade teórica de raios X ⁽⁹⁾.

Tabela 1: Padrões cristalográficos das amostras a partir da Difração de Raios X

Temperatura de Calcinação	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Volume Cella unitária (Å ³)	Densidade Calculada (g/cm ³)
650°C/ 2 h	49,69	8,37	586,42	5,38
800°C/ 2 h	30,97	8,41	595,64	5,30
950°C/ 2 h	70,84	8,39	590,99	5,34

Observa-se a variação do tamanho de cristalito entre 49,69 – 70,84 nm e do parâmetro de rede entre 8,37 – 8,41 Å, concordando com a literatura ⁽⁹⁾. A presença de fases secundárias evidente na temperatura de 800°C pode ser confirmada pelos padrões cristalográficos, no qual apresenta uma redução de 37,67% do tamanho de cristalito, se comparado ao tamanho de cristalito a 650°C e um aumento de 0,48% no parâmetro de rede, ocasionados por íons de fases secundárias, assim como o aumento de 1,57% da cela unitária e redução de 1,48% da densidade do material. A ferrita calcinada a 950°C apresentou um aumento do tamanho de cristalito de 42,56% em relação à calcinada em 650°C, e um aumento de 129,15% em relação à calcinada a 800°C, mostrando que há uma tendência de aumento do tamanho de cristalito com o aumento da temperatura. A densidade está intimamente relacionada ao volume da cela unitária, quanto maior o volume da cela, menor a densidade, sendo influenciada diretamente pela temperatura. Com exceção da ferrita calcinada a 800°C, a quantidade de fase de hematita (fase secundária) na estrutura do material, promove um aumento do volume da cela unitária, já que a célula contém íons de segunda fase.

A Figura 2 apresenta as micrografias da ferrita Ni-Zn calcinadas em (a) 650°C, (b) 800°C e (c) 950°C. A micrografia da ferrita calcinada em (a) 650°C apresenta placas longitudinais porosas, com aspecto regular e irregular e pouco densa, devido o tratamento térmico de calcinação. A superfície regular e irregular da ferrita calcinada a 650°C está ligada diretamente ao método de síntese química empregado, assim como a homogeneidade dos compostos. A micrografia da ferrita calcinada em (b) 800°C apresenta um alto grau de porosidade, devido à remoção dos compostos orgânicos e a temperatura de calcinação. Observa-se um aglomerado de partículas ultrafinas ao redor de partículas maiores, devido ao método de obtenção e à interação eletrostática dos compostos, formando afinidade de partículas pequenas e grandes com características magnéticas decorridas da segunda fase hematita. A micrografia da ferrita obtida em (c) 950°C apresenta

morfologia irregular, devido o aumento da temperatura e homogeneidade dos compostos, com porosidade intragranular e características friáveis, caracterizadas por ligações fracas e de fácil desaglomeração.

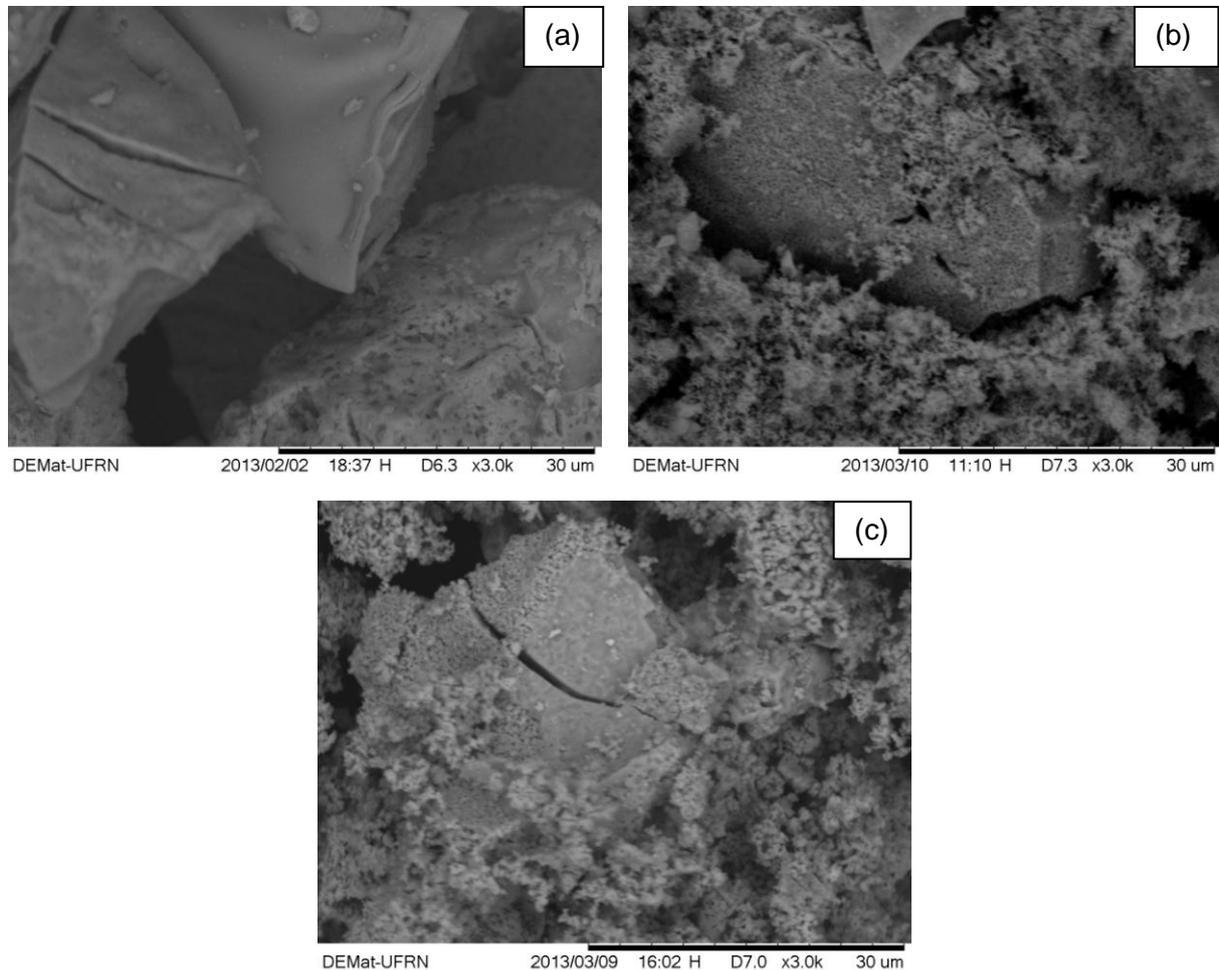


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV das amostras calcinadas em (a) 650°C (b) 800°C e (c) 950°C.

Pode-se observar uma significativa alteração na morfologia dos pós de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o aumento da temperatura. Características morfológicas e de microestrutura são de enorme interesse para avaliar o alto desempenho das ferritas. Superfícies com características regulares e irregulares tendem a aumentar a área superficial do material e a reatividade do mesmo. Por sua vez, a reatividade do material implica nas propriedades elétricas e magnéticas, como resistividade elétrica e magnetização. Os compostos de fases secundárias tendem a modificar a morfologia do material, resultando em formas irregulares, aumentando os poros na

morfologia, conforme apresentado na micrografia da amostra de ferrita calcinada a 800°C, concordando com os resultados do DRX.

CONCLUSÕES

No que concerne a avaliação microestrutural da ferrita Ni-Zn calcinada nas temperaturas de 650, 800 e 950°C, pode-se concluir que o aumento da temperatura, promove um aumento da cristalinidade do material e do tamanho de cristalito, assim como uma significativa modificação morfológica do material. A etapa de calcinação promove a reatividade da ferrita, assim como confere as propriedades da mesma. As propriedades das ferritas, assim como o seu desempenho, são estritamente influenciados pela microestrutura e homogeneidade do material (fase única), impactando em determinadas aplicações específicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UFRN.

REFERÊNCIAS

- (1). SIMÕES, A. N. et al. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.2, p. 26-30, 2009.
- (2). LIMA, U. R. et al. Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo método dos Citratos Precusores. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-PR, 2006.
- (3). BEZERRA, M. J. O. S. et al. Síntese da Ferrita de MnZn na composição $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ pelo método dos citratos precusores. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu-PR, 2006.
- (4). COSTA, A. C. F. M. et al. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. Cerâmica 49, p. 168-173, 2003.
- (5). NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. Materials Science Forum, v. 530, p. 461-466, 2006.

- (6). PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. n. 3, 330, 697, July 11, 1967.
- (7). SURYANARAYANAN, G. G. C. Norton, X-ray Diffraction-A Practical Approach, first ed., Plenum press, New York, 1998.
- (8). UnitCell-97 program [T.J.B Holland, S.A.T. Redfem, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, Miner. Mag. 61, 65-67, 1997.
- (9). KAMBALE, R. C. et al. Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni-Zn ferrites synthesized by citrate-nitrate combustion method. Journal of Alloys and Compounds 491, p. 372-377, 2010.

EVALUATION OF FERRITE MICROSTRUCTURAL Ni-Zn CALCINED AT DIFFERENT TEMPERATURES

ABSTRACT

The Ni-Zn ferrite have been studied because of the significant properties presented and their magnetic applications, both because of its high electrical resistivity and / or magnetic permeability. Since its properties are extrinsic in nature, ie, depend on the microstructure, the method of synthesis and thermal treatment temperatures, this work aims to evaluate the microstructure of ferrite series $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized by the Pechini method, calcined at different temperatures - 650°C / 800°C and 950°C with an exposure time of 2 hours. The structural and morphological characteristics were evaluated by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed significant changes in the microstructure of the material with increasing temperature, showed the formation of the spinel phase of Ni-Zn ferrite at all temperatures and morphology with porous plates longitudinal ultrafine particles and agglomerates.

Key-words: ferrite, Pechini, temperature, calcination