

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Efeitos da adição de zinco nas propriedades eletromagnéticas da ferrita de níquel.

Bolsista: Melise Cardoso Antunes

Orientador(a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 a Julho de 2018

Resumo

O relatório apresenta o processamento e a caracterização utilizados em ferritas de níquel e zinco, que são amplamente utilizados na indústria em equipamentos eletrônicos. Foi estudada a influência da concentração de zinco nas propriedades microestruturais e eletromagnéticas do material, seguindo a estequiometria $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, onde $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1. O pó de ferrita de níquel e zinco foi produzido através do método cerâmico convencional, utilizando prensa uniaxial e isostática para a conformação em pastilhas. O tratamento térmico foi realizado com calcinação seguido, de sinterização nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C para cada composição. Foi realizado o embutimento a frio das pastilhas, seguida de ceramografia e feito o ataque químico nas amostras. As pastilhas foram submetidas a análise de micrografia eletrônica de varredura para análise da microestrutura, no qual percebeu-se que a temperatura de sinterização de 1400 °C produz grãos maiores. Observou-se, também, que as amostras de estequiometria $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ apresentam os maiores grãos formados. O material foi conformado em toróides para caracterização eletromagnética, e a amostra de estequiometria $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ apresentou o maior valor de permeabilidade magnética na faixa de frequências 10 kHz à 100 MHz.

1. Introdução

Ferritas de níquel e zinco (NiZn) são materiais magnéticos moles, considerados muito versáteis para o uso em geral, sendo usualmente, utilizados para aplicação em equipamentos eletrônicos de alta frequência e absorvedores de radiação eletromagnética [1,2] devido a sua alta resistividade. Seu baixo custo, sua facilidade de processamento e sua estabilidade térmica

e química são características pertencentes as ferritas de NiZn que as tornam mais atrativas no âmbito industrial [3,4].

A composição de um material é determinante para a definição de suas propriedades. Sabe-se que a concentração de zinco nas ferritas de NiZn pode ser considerada um parâmetro de controle para obtenção das propriedades desejadas, sejam elas propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas.

A estrutura cristalina apresentada pela ferrita é do tipo espinélio inversa, isso significa que, enquanto uma ferrita cúbica do tipo espinélio normal apresenta oito unidades no padrão AB_2O_4 , uma ferrita espinélio inversa apresentará o padrão $B[AB]O_4$ [5,6]. Sabe-se que o elemento zinco possui um raio atômico maior do que o do elemento níquel, desse modo, variando sua concentração no material pode-se alterar a disposição dos íons metálicos na estrutura cristalina do tipo espinélio, acarretando em mudanças nas propriedades finais das ferritas [1].

Considerando que as propriedades eletromagnéticas de uma ferrita de NiZn são as características de maior interesse do material devido a sua aplicação final, e sabendo que estas sofrem influência direta de fatores como: composição química, tamanho de grão e presença de poros, tem-se como objetivo o estudo da concentração de zinco na ferrita de níquel e sua interferência na microestrutura do material obtido e, conseqüentemente, seu efeito sobre as propriedades eletromagnéticas.

2. Materiais e Métodos

As amostras de ferrita de NiZn de diferentes composições químicas, sendo $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ onde $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1 , foram processadas pelo método cerâmico convencional, utilizando-se de moinho de bolas de alumina, seguida de prensagem uniaxial com prensa marca Marconi, com pressão de 1,5 bar, na forma de pastilhas com 2cm de diâmetro, e em formato de toróides de diâmetro externo e interno de 8,15 mm e 3,54 mm, respectivamente, sendo produzidas em triplicatas para cada composição. A calcinação das pastilhas foi realizada em forno de alta temperatura à taxa de aquecimento de 240 °C/h até o patamar de 800 °C, mantido por quatro horas. Em seguida, foram maceradas utilizando-se pistilo e almofariz, prensadas mais uma vez uniaxialmente em uma matriz de 2 cm de diâmetro. As pastilhas foram prensadas em prensa isostática da marca Paul Weber, e sinterizadas nas



temperaturas de 1200, 1300 e 1400 °C, em forno da marca Lindenberg modelo Blue, sendo a taxa de aquecimento de 240 °C/h e permanecendo no patamar por seis horas. Os toróides também foram sinterizados nas mesmas condições.

As pastilhas tratadas termicamente foram embutidas a frio em resina polimérica ortocristal da marca Valglass. O processo de ceramografia foi realizado utilizando lixas de diferentes granulometrias (80, 120, 220 e 400) da marca Strues modelo Knuth rotor, seguida de lixamento com pasta de diamante, no equipamento Panambra modelo DP-10, e polimento com sílica coloidal com polidora da marca Polipan modelo 2-Pantec. Realizou-se ataque químico utilizando ácido fluorídrico não diluído com imersão das amostras durante 10 minutos. Foi realizada análise microestrutural das amostras sinterizadas através de microscopia eletrônica de varredura da marca LEO modelo 435Vpi. As amostras toroidais de ferritas de NiZn foram caracterizados eletromagneticamente utilizando-se um analisador de impedância Agilent modelo 4294A na faixa de frequências 10 kHz à 100 MHz.

3. Resultados e discussão

A identificação de cada amostra com a especificação da estequiometria e sua respectiva temperatura de sinterização utilizada encontra-se na Tabela 1. Após a etapa de prensagem das pastilhas obteve-se um total de 18 amostras distintas, no qual através da análise de micrografia eletrônica de varredura (MEV) pode-se analisar tanto a influência da variação da composição química da ferrita quanto à temperatura de sinterização. As imagens obtidas pela análise de MEV podem ser observadas na Figura 1. Já as dezoito amostras toroidais, submetidos à caracterização eletromagnética, resultaram nos gráficos apresentados na Figura 2, onde foi estudado o comportamento da permeabilidade magnética real e imaginária em função da frequência.

Tabela 1: Identificação das amostras de ferrita processadas de acordo com a composição química e a temperatura de sinterização.

Amostra	Estequiometria	Temperatura Sinterização
AM1	NiFe_2O_4	1200 °C
AM2	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1200 °C
AM3	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1200 °C
AM4	$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1200 °C
AM5	$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1200 °C
AM6	ZnFe_2O_4	1200 °C
AM7	NiFe_2O_4	1300 °C
AM8	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1300 °C
AM9	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1300 °C
AM10	$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1300 °C
AM11	$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1300 °C
AM12	ZnFe_2O_4	1300 °C
AM13	NiFe_2O_4	1400 °C
AM14	$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1400 °C
AM15	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1400 °C
AM16	$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1400 °C
AM17	$\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1400 °C
AM18	ZnFe_2O_4	1400 °C

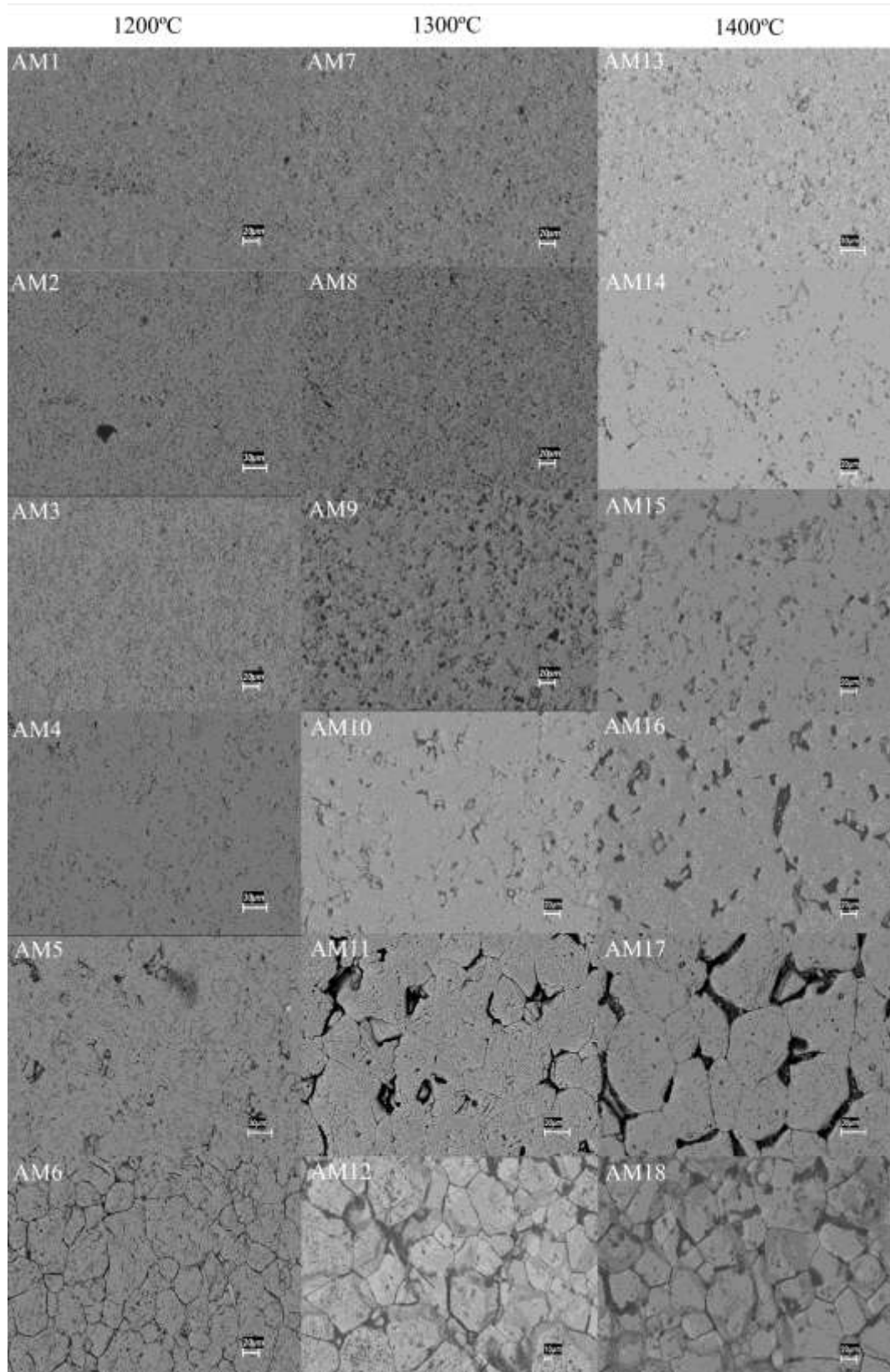


Figura 1: Micrografia eletrônica de varredura das amostras de ferritas de NiZn com aumento de 1000 vezes.



Observando as micrografias apresentadas na Figura 1 foi possível perceber que, de forma geral, para todas as composições tem-se um aumento no tamanho dos grãos de acordo com o aumento da temperatura de sinterização, mostrando sua influência no processamento de ferritas de NiZn, dados que estão de acordo com informações encontradas na literatura [1,7]. Foi possível notar, também, que quanto maior a concentração de zinco na estequiometria da ferrita, a formação dos grãos se dá de forma mais homogênea gerando um crescimento de grãos significativo quando comparada as amostras que contêm apenas níquel (NiFe₂O₄ - AM1, AM7 e AM13). Isso indica que as posições dos íons metálicos na estrutura cristalina da ferrita, que são modificadas de acordo com a variação na concentração de zinco, têm grande influência no aumento do tamanho dos grãos, diminuindo o número de contornos de grãos existente no material. Pode-se dizer ainda que esta interferência é realmente significativa quando a concentração de zinco está em 80%, Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄, sendo tal fenômeno esperado segundo a literatura [2].

Através desta análise é possível inferir sobre as propriedades eletromagnéticas das ferritas de níquel e zinco, uma vez que estas estão relacionadas com a permeabilidade do material, propriedade esta que é dependente do tamanho de grão existente na microestrutura, e que quanto maior o grão maior será a permeabilidade da ferrita [8].

Além disso, foi possível notar também que, o ataque químico realizado não foi eficiente para todas as amostras como observado, por exemplo, nas amostras AM4, AM5, AM10 e AM16. Já para as amostras contendo apenas zinco (ZnFe₂O₄ - AM6, AM12 e AM18), a imersão realizada em ácido fluorídrico mostrou-se mais adequada em relação às outras amostras, uma vez que, revelou sua microestrutura de forma nítida e homogênea. No entanto, o ataque químico pouco eficiente para determinadas amostras, não comprometeu a interpretação geral dos resultados. As imagens de micrografia eletrônica de varredura não revelaram formação de segunda fase nas ferritas produzidas.

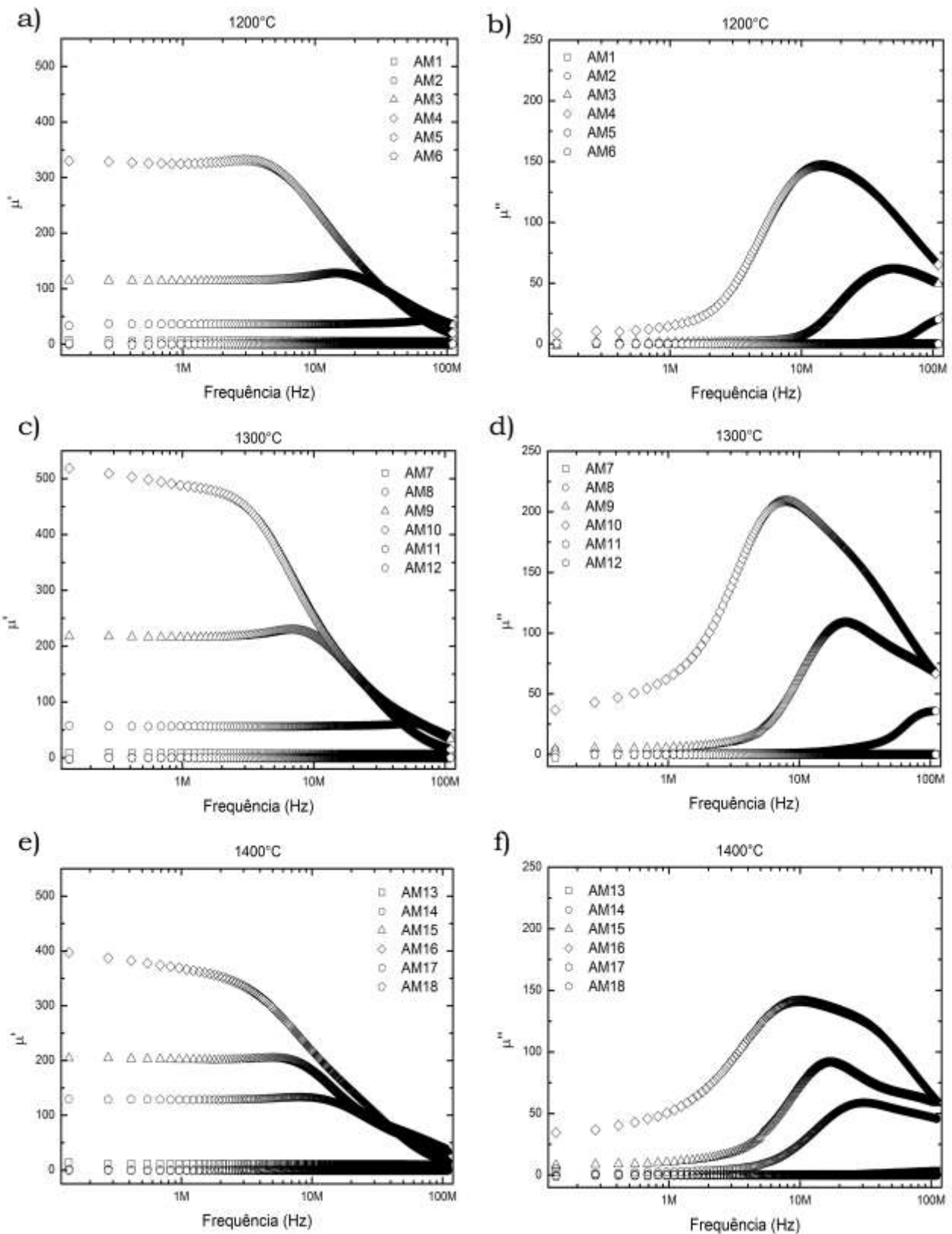


Figura 2: Gráficos de permeabilidade real e imaginária, em função da frequência, para as amostras de ferrita de NiZn sinterizadas a 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C.

A permeabilidade magnética é resultado da aplicação de um campo magnético (H) no material e sua indução magnética (B). De uma maneira geral, ao observar a Figura 2, observou-se que as estequiometrias contendo apenas níquel (AM1, AM7 e AM13), apenas zinco (AM6, AM12 e AM18) e 80% de zinco (AM5, AM11 e AM17) apresentaram as piores performances em relação a permeabilidade magnética, independente da temperatura de sinterização adotada. Estas apresentaram valores muito baixos, de modo que quando unidos às outras estequiometrias, sua quantificação é dificultada.

Sabe-se que quanto maior a permeabilidade magnética real das ferritas, maior será seu desempenho quando aplicado como, por exemplo, absorvedor de radiação eletromagnética [9]. A permeabilidade magnética real (μ') é interpretada como a equivalência da capacidade que o material possui de ampliar o campo H submetido. A permeabilidade imaginária (μ''), por sua vez, corresponde às perdas magnéticas do material [10]. Desse modo, as amostras $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostraram-se melhores para esta finalidade, no qual seu melhor desempenho ocorreu para a temperatura de sinterização realizada a 1300°C , onde atingiu um valor de permeabilidade magnética real de 530 e imaginária de 220, ou seja, uma maior capacidade de ampliação do campo magnético seguido de poucas perdas.

De acordo com a literatura [10,11,12], estima-se uma relação entre a morfologia do material e as propriedades de permeabilidade magnética. Muitas vezes, poros intergranulares existentes no material atuam de forma a prejudicar o desempenho da permeabilidade magnética do material, uma vez que agem como fragmentadores de grãos. Tal fator desfavorece a formação de macrodomínios magnéticos, acarretando em menores valores de permeabilidade real e imaginária, mesmo que a tendência inicial fosse de um maior aumento desta propriedade com o aumento dos grãos, justificando o fato de as amostras AM6, AM12 e AM18, com as maiores concentrações de zinco, não terem apresentado os melhores resultados de permeabilidade. Dessa forma, as amostras com grãos intermediários (AM4, AM10 e AM16) tendem a ter resultados melhores, uma vez que houve uma possível maior formação de macrodomínios quando comparado às outras amostras.

Com relação à adição de níquel, sabe-se que quando em alta concentração na ferrita, este não tende a gerar alto crescimento de grão como foi observado na Figura 1 (amostras AM1, AM7 e AM13), deste modo era esperado que sua alta concentração no meio não fosse favorável a formação de macrodomínios e, conseqüentemente, elevados valores de permeabilidade magnética. No entanto, quando combinado ao zinco de maneira mais proporcional

($\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$), observou-se uma redução de poros intergranulares, sendo possível diminuir os efeitos fragmentadores de grão, resultando em valores de permeabilidade magnética mais elevados.

4. Próximas Etapas

Durante as próximas etapas do projeto, pretende-se realizar mais análises de caracterização do material e estudar melhor sua morfologia e interação formada entre os óxidos na estrutura cristalina. Pretende-se realizar testes como Microscopia de Força Atômica (AFM), Fluorescência de Raios X, bem como outras técnicas visando uma melhor compreensão do comportamento do material estudado.

5. Conclusões

Considerando os resultados obtidos a partir deste estudo foi possível determinar que a temperatura de 1400°C para sinterização é a mais eficiente para se obter grãos maiores na microestrutura. Confirmou-se também que, as estequiometrias com maior concentração de zinco são capazes de gerar grãos bem maiores quando comparadas a estequiometrias com baixa concentração do mesmo. Já para os dados de permeabilidade magnética, pode-se concluir que as ferritas intermediárias ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$), ou seja, de proporções parecidas de níquel e zinco, apresentaram propriedades de permeabilidade magnética muito superiores as ferritas puras ou próximas a puras (NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4), em todas as temperaturas, indicando que uma maior adição de zinco não é interessante para se obter materiais com propriedades melhores para aplicação em absorção de radiação eletromagnética.

6. Divulgação dos Resultados

Trabalho apresentado no 7th International Congress on Ceramic em Foz do Iguaçu - 2018 – M. C. Antunes. E. S. Gonçalves. A. M. Gama. Título: **EFFECT OF PROCESSING PARAMETERS IN THE MICROSTRUCTURE OF NI-ZN FERRITES OBTAINED BY CONVENTIONAL METHOD.**

Referências

- [1] Verma, A. Chatterjee, R. Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn–Zn and Ni–Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique. 2006. Journal of magnetism and magnetic materials, vol 306, p313-320.
- [2] El-Sayed, A. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. 2002. Ceramics International, vol 28, p. 363-367.
- [3] Simões, A. Vieira, D. et al. Obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. 2009. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol 4, nº 2, p. 26-31.
- [4] Costa, A. Diniz, A. et al. Propriedades magnéticas e microestrutura de amostras sinterizadas de pós de Ferritas Ni-Zn preparadas por diferentes rotas de combustão. 2005. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro-SP.
- [5] Hoyos, J. Zabotto, F. et al. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. 2013. Cerâmica, vol 59, p. 360-365.
- [6] Simões, A. Simões, V. et al. Síntese e caracterização de ferritas de Ni-Zn obtidas pelo método Pechini. 2011. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE.
- [7] Costa, A. Diniz, A. et al. Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni-Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber. 2009. Journal of Alloys and Compounds, vol 483, p. 563-565.
- [8] Kondo, K. Chiba, T. Yamada, S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites. 2003. Journal of magnetism and magnetic materials, vol 254, p. 541-543.
- [9] Dias, J. et al. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados ao setor aeronáutico. 2000. Revista de Ciência e Tecnologia, vol 15, p.33-42.
- [10] Moura, A. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn. Dissertação de mestrado. 2008. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de pós-graduação em Química.
- [11] Costa, A. Diniz, A. et al. Propriedades magnéticas e microestrutura das amostras sinterizadas de pós de ferritas Ni-Zn preparadas por diferentes rotas de síntese de combustão. 2005. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, São Paulo.
- [12] Brito, V. Ferritas Ni-Zn: uma breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. 2006. Cerâmica, vol 52, p. 221-231.