



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Processamento e Caracterização de Ferritas de Níquel e Zinco

Bolsista: Melise Cardoso Antunes

Orientador (a): Dra. Adriana Medeiros Gama

Período a que se refere o relatório: Maio de 2017 a Julho de 2017

### Resumo

Neste projeto foram processadas ferritas de níquel e zinco de estequiometria  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  onde  $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1$  através do método cerâmico convencional. Após a pesagem e moagem das matérias primas iniciais, os pós foram prensados em disco de 2mm e calcinados a  $800^\circ C$  seguido da etapa de sinterização nas temperaturas de  $1200, 1300$  e  $1400^\circ C$ . Os pós-obtidos após a moagem e as amostras de ferritas de NiZn sinterizadas foram analisadas por DRX. A densificação de Arquimedes também foi realizada nas amostras. Através da análise dos difratogramas de raios X das pastilhas sinterizadas comprovou-se a formação da fase ferrítica cúbica do tipo espinélio inversa para as três temperaturas de sinterização. Com a densificação percebeu-se que os valores de densidade das amostras sinterizadas foram menores que os valores de densidade teóricos apresentando uma grande porcentagem de porosidade em sua estrutura. Sendo assim, concluiu-se a necessidade de realizar a análise da microestrutura do material obtido visando compreender melhor a ocorrência deste fenômeno nas amostras sinterizadas.

### 1. Introdução

As ferritas cerâmicas de níquel e zinco são materiais que se destacam por suas propriedades magnéticas, resistividade elétrica alta, perda dielétrica baixa, alta resistência à corrosão e dureza mecânica. Seu destaque no meio industrial também pode ser atribuído ao seu baixo custo e fácil processamento, além de serem considerados materiais estáveis tanto térmica



quanto quimicamente [1, 2].

Tal material geralmente apresenta estrutura cristalina 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  $B[AB]O_4$  [3,4]. Tal inversão ocorre devido à presença de óxido de níquel no meio que, por si só, apresenta estrutura de espinélio inversa, dessa forma, os cátions de  $Fe^{3+}$  ocupam as posições tetraédricas e octaédricas, enquanto os cátions  $Ni^{2+}$  se alocam na metade dos interstícios octaédricos [5].

A ferrita de níquel e zinco tem sua microestrutura e, conseqüentemente suas propriedades, modificada devido à variação da concentração de íons  $Zn^{2+}$  presentes na estequiometria. Quando sua concentração é muito elevada, a estrutura da ferrita mista pode sofrer alterações, como o deslocamento de íons de ferro da posição A, tetraédrica, para a posição B, octaédrica [5]. Ferritas de Ni-Zn são usadas para diferentes tipos de aplicações, principalmente no setor de dispositivos eletrônicos e de telecomunicações [5,6].

Existem diversos métodos de processamento de ferritas de Ni-Zn, sendo que dentre os mais comuns podem ser citados o método cerâmico convencional, o de combustão e o método do citrato precursor (Pechini) [1,7]. O método cerâmico convencional, que se baseia na utilização de mistura de óxidos, é o mais utilizado na indústria cerâmica por ter o menor custo de processo, porém, também é o que se tem menor controle de homogeneidade e do grau de pureza do material obtido. Isso acontece, principalmente, em decorrência do processo de mistura e moagem do material [2].

O trabalho tem como objetivo o processamento e a caracterização de ferritas do tipo Ni-Zn com diferentes estequiometrias pelo método cerâmico convencional.

## **2. Materiais e métodos**

### 2.1 Primeira moagem e calcinação

Foi utilizada a estequiometria  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  onde  $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e 1 para as amostras de ferrita de Ni-Zn utilizadas. As amostras de ferritas de Ni-Zn foram preparadas seguindo as concentrações em massa apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração em massa das matérias primas utilizadas no processamento das diferentes estequiometrias de ferrita de Ni-Zn.

Amostras	Estequiometrias	NiO (%)	ZnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
AM1	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33,00	-	67,00
AM2	Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,24	07,14	66,62
AM3	Ni <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19,57	14,20	66,23
AM4	Ni <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,97	21,19	65,84
AM5	Ni <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	06,44	28,09	65,46
AM6	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	34,91	65,09

A etapa de processamento iniciou-se pesando as massas das matérias primas nas concentrações indicadas na Tabela 1 em balança digital de precisão marca Gehaka modelo BK500. Em seguida, o material foi colocado em moinhos de bola da marca Fritsch com bolas de alumina de diâmetros variados. O moinho foi ajustado em rotação três e as amostras foram moídas durante 1 hora, seguidas do processo de secagem em estufa, da marca Farnem modelo Orion 515, à temperatura de 100°C. As amostras com diferentes estequiometrias foram prensadas no formato de disco com dois centímetros de diâmetro a 1,5 toneladas, utilizando-se uma prensa uniaxial da marca Marconi. O processo de calcinação foi realizado em forno de alta temperatura a uma taxa de aquecimento de 240°C/h até atingir o patamar de 800°C, permanecendo por quatro horas. As amostras obtidas foram maceradas e o pó obtido foi submetido a análise de DRX.

## 2.2 Segunda moagem e sinterização

A segunda moagem foi realizada após macerar as amostras já calcinadas, utilizando os mesmos equipamentos e parâmetros da primeira moagem. O processo de secagem também foi realizado com a mesma estufa e temperatura. As amostras calcinadas foram maceradas utilizando um almofariz e prensadas a 1,5 toneladas novamente, com a mesma matriz na forma de disco com dois centímetros de diâmetro. Em seguida, estas foram submetidas a diferentes temperaturas de sinterização em forno da marca Lindenberg modelo Blue. A primeira condição de sinterização foi ajustada para uma taxa de aquecimento de 600°C/h até atingir a temperatura de 1200°C, no qual permaneceu nesta temperatura por seis horas. A segunda e a terceira condição tiveram a mesma taxa de aquecimento em relação a primeira,



alterando apenas a temperatura do patamar, que foi de 1300°C e 1400°C, respectivamente. Para cada condição de sinterização as amostras de cada estequiometria foi sinterizada em duplicata, de modo que pudesse ser feita a comparação das diferentes condições de sinterização em cada estequiometria através das análises de caracterização.

### 2.3 Caracterização Microestrutural

Foi empregado um difratômetro de raios X (DRX) da marca Phillips Panalytical, modelo X-Pert ProMPD 3060, com radiação monocromática de Cu K $\alpha$ , com intensidade de corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, para a caracterização e identificação das fases principais e de fases secundárias presentes nos pós de ferrita de Ni-Zn.

### 2.4 Densificação de Arquimedes

A densificação das amostras foi feita utilizando um béquer de 600 ml com água destilada até a borda. As amostras foram colocadas dentro do béquer e levadas para aquecimento em chapa de aquecimento a 250°C por duas horas. Após este período, o béquer foi retirado do aquecimento e mantido a temperatura ambiente (21°C) por uma hora para resfriamento natural. Em seguida, as amostras foram retiradas uma a uma para pesagem da massa imersa. Para isso, foi utilizada uma balança de alta precisão da marca Shimadzu modelo AUW220. Após a pesagem da massa imersa, as amostras retornaram ao béquer e foram retiradas novamente uma a uma e secadas parcialmente com papel umedecido, apenas para retirar o excesso de água, e foi registrado o valor de massa úmida, utilizando a mesma balança. Depois, as amostras foram colocadas em um vidro de relógio e levadas a estufa da marca Farnem modelo Orion 515 a 110°C por uma hora, seguida de permanência em dessecador por mais 20 minutos. As amostras foram retiradas do dessecador e a massa seca foi registrada, utilizando a balança de alta precisão.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Análise de DRX

Os difratogramas de raios X referentes aos pós das amostras após a primeira moagem e as pastilhas sinterizadas a 1200, 1300 e 1400°C são apresentados na Figura 1.

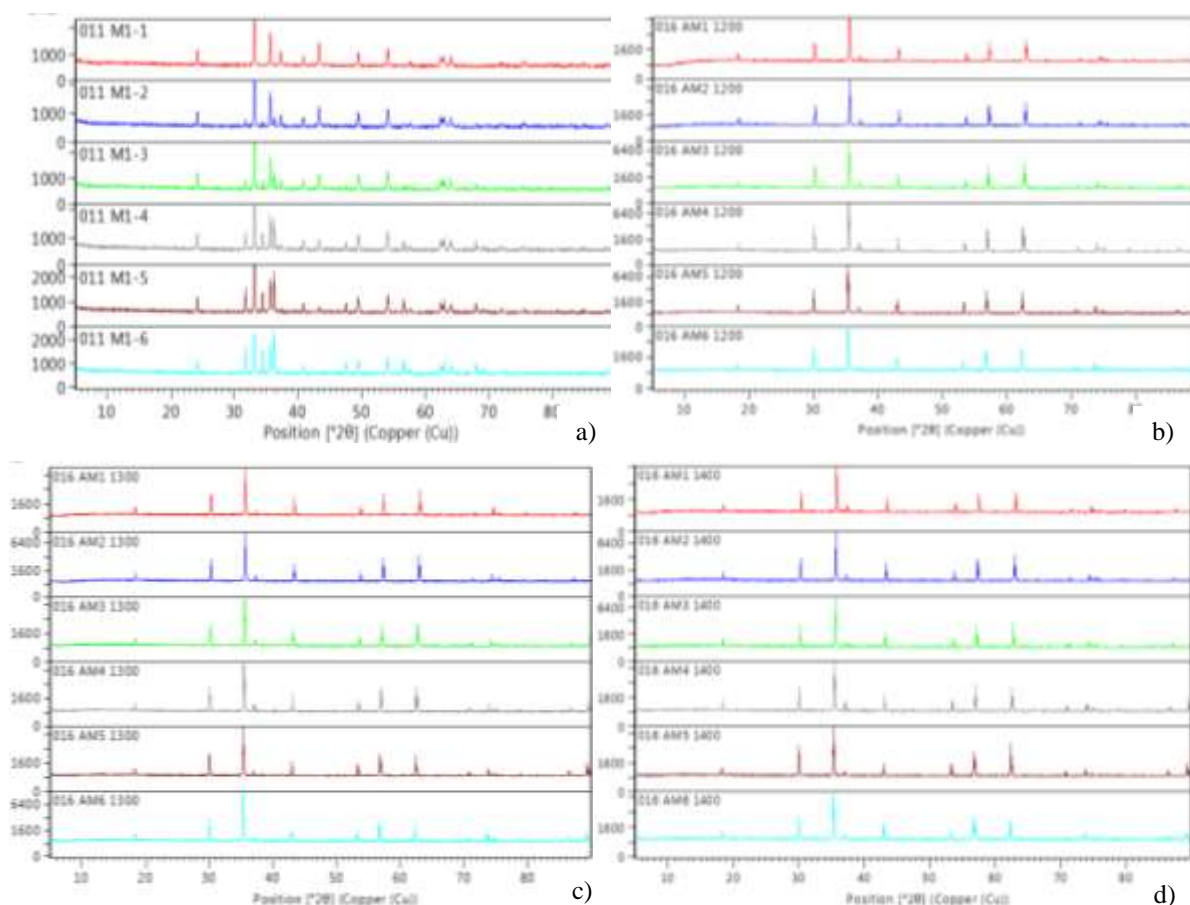


Figura 1: Difratoograma de raios X para as amostras a) pós das amostras após a primeira moagem, b) amostras sinterizadas a 1200°C c) amostras sinterizadas a 1300°C d) amostras sinterizadas a 1400°C.

Através do difratograma de raios X para os pós das amostras após a primeira moagem (Figura 1a) observou-se picos característicos de início da formação da fase cúbica do tipo espinélio, que são mais ou menos intensos conforme a variação da estequiometria dos pós analisados. Isso é notável pelo pico aparente em 32° presente em nas as curvas das amostras AM2 – AM6, exceto para a amostra AM1. Considerando que apenas a primeira curva não apresenta

zinco na composição, pode-se dizer que tal pico é referente a presença de óxido de zinco na composição do material. Nesta etapa de processamento, ainda não existe a formação completa da fase ferrita de Ni-Zn, pois as amostras ainda não foram submetidas a etapa de sinterização, a qual favorece a mudança de fase cristalina do material estudado. Desse modo, os picos observados são referentes a presença dos óxidos precursores (matéria-prima inicial) e a fase ferrita de Ni-Zn. Já para os difratogramas das amostras após a etapa de sinterização apresentados na Figura 1b-d, foi possível observar a presença dos picos característicos a formação da fase ferrita de Ni-Zn nas diferentes estequiometrias. Os picos presentes são iguais aos encontrados na literatura [8], representando os picos característicos de ferritas monofásicas, que apresentam estrutura espinélio inversa do tipo CFC. Dessa forma, através do difratograma comprovou-se a formação da ferrita de Ni-Zn após o processo térmico de sinterização. Os picos apresentados para as amostras sinterizadas correspondem aos seguintes índices de Miller: 18° (111), 30° (220), 36° (311), 37° (222), 43° (400), 53° (422), 57° (511), 63° (440), 72° (620).

### 3.2 Densificação de Arquimedes

Para análise de densificação foi necessário calcular, primeiramente, a densidade teórica de cada amostra referente a sua estequiometria. Para tanto foi utilizada a seguinte equação:

$$\rho_{mistura} = \sum_{i=1}^3 \rho_i \cdot x_i \quad (1)$$

Onde,  $\rho_{mistura}$  é a densidade total da mistura;  $\rho_i$  é a densidade do componente  $i$ ;  $x_i$  é a fração de volume do componente  $i$ .

Através da equação (1) foi calculada a densidade teórica das amostras conforme apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Densidade teórica obtida para as amostras de ferrita de níquel e zinco.

<b>Amostras</b>	<b>Estequiometrias</b>	<b>Densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
AM1	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.63
AM2	Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.57
AM3	Ni <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.52
AM4	Ni <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.46
AM5	Ni <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.41
AM6	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.37



Analisando os valores de densidade teórica das amostras (AM1-AM6), observou-se uma diminuição na densidade de acordo com a diminuição da concentração de óxido de níquel (NiO). Isto é devido ao fato do raio do íon  $Zn^{2+}$  é cerca de 13% maior que o raio iônico do  $Ni^{2+}$  [9], fazendo com que ocorra uma maior dificuldade de empacotamento dos átomos em um mesmo volume, fato que está de acordo com o encontrado na literatura.

A densidade aparente foi calculada utilizando a equação (2). Para o cálculo de absorção de água foi utilizado a equação (3) e o cálculo da porosidade do material a equação (4).

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho l \quad (2)$$

$$Aa = \left( \frac{M_u - M_s}{M_s} \times \rho l \right) \times 100 \quad (3)$$

$$Pa = \left( \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times \rho l \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde,  $\rho$  é a densidade;  $M_s$  é a massa seca,  $M_u$  a massa úmida,  $M_i$  a massa imersa,  $\rho l$  a densidade da água a 21°C,  $Aa$  a absorção de água e  $Pa$  a porosidade aparente.

Os dados obtidos para cada amostra estão apresentados nas Tabelas 3 a 5.

Tabela 3: Valores para densidade aparente calculada obtida via densificação de Arquimedes.

Amostras	Estequiometrias	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )		
		1200°C	1300°C	1400°C
AM1	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,48	4,93	4,98
AM2	Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,62	4,89	5,14
AM3	Ni <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,46	4,99	5,02
AM4	Ni <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,00	5,09	5,05
AM5	Ni <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,07	5,02	5,02
AM6	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,08	5,05	5,04

Observou-se que os valores encontrados para densidade aparente (Tabela 3) das amostras (AM1 – AM6) apresentaram valores variando entre 4,48 e 5,14, não sendo possível afirmar que o aumento na temperatura de sinterização do material provoca uma maior retração. Notou-se também que os valores de densidade aparente são diferentes dos valores de

densidade teórica, indicando que o processo de sinterização foi de grande importância na formação da fase ferrita, e que conseqüentemente, também no crescimento do tamanho de grãos. Porém, para se confirmar a influência da temperatura de sinterização no tamanho do grão, são necessárias análises complementares como MEV para entendimento da morfologia resultante no material.

Tabela 4: Valores para absorção de água calculada obtida via densificação de Arquimedes.

Amostras	Estequiometrias	Absorção de Água (%)		
		1200°C	1300°C	1400°C
AM1	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,91	0,73	0,04
AM2	Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,31	0,46	0,12
AM3	Ni <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,12	0,13	0,28
AM4	Ni <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,09	0,08	0,22
AM5	Ni <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,06	0,24	0,28
AM6	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,13	0,16	0,18

Tabela 5: Valores para porosidade aparente calculada obtida via densificação de Arquimedes.

Amostras	Estequiometria	Porosidade Aparente (%)		
		1200°C	1300°C	1400°C
AM1	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,09	3,63	0,22
AM2	Ni <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,74	2,26	0,65
AM3	Ni <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,97	0,65	1,44
AM4	Ni <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,47	0,43	1,14
AM5	Ni <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,33	1,22	1,44
AM6	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,67	0,83	0,94

Analisando as Tabelas 4 e 5 foi possível perceber a correlação dos dados de absorção de água do material com os níveis de porosidade dos mesmos. Deste modo, tem-se que quanto maior a porosidade presente no material, maior será seu nível de absorção de água, sendo que tal resultado é esperado considerando que estes terão mais espaços vazios em sua estrutura que podem ser preenchidos com água.

E observando a Tabela 5, percebeu-se que não houve uma correlação entre a temperatura de sinterização com a porosidade. Era esperado que com o aumento da temperatura de sinterização aumentasse a retração do material e, como consequência, diminuísse a quantidade de poros existentes. No entanto, isso foi observado para as duas primeiras





estequiometrias (AM1 e AM2), porém o mesmo não ocorreu para as demais amostras. Isso pode ter acontecido devido ao aumento da concentração de óxido de zinco (ZnO) na estequiometria da ferrita. Pois o raio iônico do átomo de zinco é maior, o que dificulta a sua mobilidade dentro da estrutura cristalina da ferrita. O que torna a retração do material mais difícil e indica que a temperatura de sinterização não tenha uma influencia significativa. Sabe-se que os poros no material não são desejáveis, uma vez que eles não contribuem para a magnetização do material, pois muitas vezes, quando submetidos a campos magnéticos alternados podem gerar campos de desmagnetização. Desse modo, a permeabilidade do material fica comprometida [9]. Uma alternativa para solucionar o problema seria diminuir a taxa de aquecimento durante o processo de sinterização, de modo que acarretará numa diminuição da taxa do crescimento do grão, permitindo de forma facilitada a saída do ar existente no material [9].

#### **4. Próximas Etapas**

Durante as próximas etapas do projeto serão realizadas caracterizações estruturais e eletromagnéticas nas amostras a fim de se obter o tamanho de grão, a curva de histerese e temperatura de Curie.

#### **5. Conclusões**

Através deste trabalho, utilizando de técnicas de DRX, foi possível confirmar a eficiência do processo convencional seguido de tratamento térmico de sinterização para produção de ferritas de Ni-Zn com estrutura espinélio inversa. Já o teste de densificação mostrou que o processo de sinterização não causou retração significativa nas pastilhas de ferrita, independente da estequiometria utilizada, o que causou formação de poros no material que pode comprometer tanto sua resistência mecânica como suas propriedades eletromagnéticas. Dessa forma, faz-se necessário ter uma melhor compreensão da microestrutura do material obtido utilizando-se de outras técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com um melhor estudo microestrutural das amostras obtidas, que serão estudadas na continuidade do projeto, será possível determinar novos parâmetros de



processamento do material, como por exemplo, a diminuição da taxa de sinterização ou alterar a pressão de compactação, visando obter materiais com menos porosidade, com melhores propriedades mecânicas e eletromagnéticas.

## 6. Divulgação dos Resultados

Durante os três meses de projeto não foi possível divulgar os resultados obtidos em outras plataformas de meio científico.

## Referências

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Santos, E. Nanopartículas de Ni-Zn utilizadas como absorvedoras de micro-ondas. 2016. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro.
- [6] Dias, A. Microstructural evolution of fast-fired nickel-zinc ferrites from hydrothermal nanopowders. 2000. Materials Research Bulletin, vol 35, p. 1439-1446.
- [7] Costa, A. Silva, V. et al. Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico.
- [8] Bueno, A. Síntese e caracterização da ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas. Tese Doutorado. 2003. Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- [9] Brito, V. Breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade e constante dielétrica. 2006. Cerâmica, vol 52, p. 221-231.