

Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização

A. C. F. M. Costa^{1*}; L. Gama¹; F. A. Portela²; V. J. Silva¹; R. A. Torquato¹; R. H. G. A. Kiminami³;
C. O. Paiva-Santos⁴; J. B. L. Oliveira²

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 5897-000 Campina Grande PB, Brasil¹

²Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa PB, 58000-000

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, 13565-905

⁴Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Araraquara, SP, 14800-900.

(Recebido em 12/07/2006; revisado em 07/03/2007; aceito em 10/04/2007)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A síntese por reação de combustão destaca-se como uma técnica alternativa para preparação de pós com elevado grau de pureza, tamanho de partículas nanométrico e baixo custo. Assim, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização dos pós de ferritas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,3$ e $0,5$ mol preparados por reação de combustão. A influência da substituição simultânea do Ni por Cu na síntese e nas características finais dos pós também foi investigado. Os pós foram caracterizados por densidade real, BET, DRX, sedimentação e MEV. Os resultados mostram que a síntese por reação de favoreceu a obtenção de pós cristalinos com formação de fase majoritária da ferrita Ni-Cu-Zn com tamanho cristalito entre 30 a 36 nm e traços de segunda fase Fe_2O_3 e ZnO. O aumento da adição de cobre conduziu a um aumento no tamanho de partícula e estado de aglomeração devido a um aumento no tempo e temperatura de chama de combustão.

Palavras-chave: Síntese por combustão; Ferritas Ni-Cu-Zn, Nanopartículas

Abstract:

The synthesis for combustion reaction stands out as an alternative technique for the preparation of powders with a high degree of purity, nanometric particles size and low cost. The aim of this work was to synthesize and characterize $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite powders with $x = 0,0; 0,3$; and $0,5$ mol prepared by combustion reaction. The influence of the simultaneous substitution of Ni for Cu during the powders synthesis and final characteristics was explored. The powders were characterized by sedimentation, nitrogen adsorption (BET), XRD and SEM analyses. The results indicated that the synthesis for combustion reaction lead the formation of the majority crystalline phase of Ni-Cu-Zn ferrite powders with crystallite sizes from 30 to 36 nm and presence of Fe_2O_3 e ZnO as secondary phases. The increase in amount of copper led to an increase in the particle size and agglomeration state due to the longer exposure time and higher temperature of the combustion flame.

Keywords: Combustion synthesis; Ni-Cu-Zn Ferrites; Nanoparticles.

* E-mail: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. M. Costa)

1. Introdução

Ferritas são materiais cerâmicos compostos por uma mistura de óxidos metálicos, que apresentam propriedades magnéticas muito úteis para a indústria de materiais eletrônicos de alta tecnologia [1]. Estes materiais vêm sendo estudados desde a década de 30 do século passado, quando pesquisadores japoneses Kato e Takey [2] mostraram as vantagens das ferritas na substituição do ferro puro em núcleos de transformadores. Atualmente, para atender às expectativas do exigente mercado de produtos eletrônicos, as ferritas de Ni-Zn vem sendo bastante utilizadas como núcleo de bobinas e transformadores de aparelhos mais modernos [3,4]. Apesar de promoverem um fluxo magnético cerca de duas vezes menor que o núcleo de ferro, os núcleos de ferrita Ni-Zn apresentam como grande vantagem a baixa condutividade elétrica, uma vez que a elevada condutividade dos núcleos de ferro é responsável pelas perdas magnéticas e pelo sobre-aquecimento dos transformadores e bobinas que funcionam com este tipo de núcleo [5-8]. Recentemente o cobre tem sido introduzido nas ferritas Ni-Zn com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização desses materiais, que fica em torno de 1200°C [8,9]. O cobre, nesses sistemas, atua como agente densificante, levando a uma redução na temperatura de sinterização do material. Por outro lado, a temperatura de sinterização também pode ser reduzida por meio da utilização de partículas nanométricas, as quais podem ser obtidas usando-se um método adequado de síntese química para a preparação dos pós destes materiais [9-11]. Entre os vários métodos de síntese química utilizada em escala de laboratório, a síntese por reação de combustão tem-se mostrado como uma técnica bastante promissora para a obtenção de ferritas com tamanho de partículas em escala nanométrica [12,13]. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese por reação de combustão e caracterização dos pós de ferritas $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ com $x = 0,0; 0,3$ e $0,5$ mol. A influência da substituição simultânea do Ni por Cu na síntese e nas características finais dos pós também foi investigado..

2. Materiais e métodos

Para a síntese dos pós por reação de combustão foram utilizados como reagentes oxidantes os nitratos $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$,

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, como fonte de cátions, e como agente redutor (combustível), a uréia. Todos os reagentes usados possuem grau de pureza de 98%, sendo produzidos pela Vetec. A composição estequiométrica foi calculada de acordo com os conceitos da química dos propelentes [14]. Os reagentes, juntamente com o combustível, foram pesados, colocados em uma cápsula de porcelana e submetidos ao aquecimento direto em uma placa aquecedora, previamente aquecido em torno de 500°C, onde ocorreu a evaporação da água, liberação de gases e a conseqüente combustão (ignição). Após a combustão, a cápsula foi levada a uma mufla pré-aquecida a 550°C por dez minutos, a fim de volatilizar qualquer resíduo de matéria orgânica que ainda poderia estar presente nos produtos. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X para identificação da fase. A partir dos dados de difração de raios-X utilizou-se o método de Rietveld para determinação do tamanho de cristalito, microdeformação da rede e parâmetro da cela unitária. Foram utilizadas ainda as técnicas de adsorção de nitrogênio (BET) para determinação da área superficial e medida do tamanho de partícula, sedimentação para determinação do tamanho médio de aglomerado e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia das partículas. Os dados de difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro de anodo rotatório Rigaku® RINT2000 (42kV X 120mA) com anodo de cobre ($\lambda_{\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$, $I_{k_{\alpha 1}}/I_{k_{\alpha 2}} = 0,5$), com 2θ entre 20° e 80°, tamanho de passo de 0,02°(2 θ), 4,5s por ponto, fendas de divergência = 0,5 mm e de recepção = 0,3 mm. Refinamentos foram realizados com o pacote de programas GSAS [15]. Foi usada a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [16]. A assimetria foi corrigida pelo formalismo de Finger, Cox & Jephcoat [17]. Tamanho de cristalito e microdeformação de rede foram determinados de acordo com o formalismo definido no manual do GSAS [15]. Os três sistemas estudados foram designados FCu0, FCu3 e FCu5 para $x = 0,0; 0,3$ e $0,5$ mol de cobre, respectivamente. As medições experimentais da temperatura e do tempo de chama da combustão foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ($\pm 2^\circ\text{C}$), e um cronômetro digital marca “CONDOR”, respectivamente.

3. Resultados e discussão

Segundo Zhang [18], o tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e é primariamente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. O tempo e a temperatura de chama podem ser otimizados por meio de variações nas condições ambientais do local onde se processa a reação. O controle de ambos os parâmetros é importante, visto que as características finais dos pós, como fases formadas, grau de cristalinidade,

tamanho de partícula e grau de aglomeração depende diretamente destes dois fatores. Durante o desenvolvimento experimental das reações de combustão para os sistemas em estudo, observou-se mudança na coloração e na intensidade da chama de combustão do amarelo-avermelhado do sistema FCu0 (sem cobre) para a cor esverdeada, para o sistema FCu5 (0,5 mol de cobre), tornando-se mais intensa a medida que elevou-se a concentração de cobre. A tabela I mostra os resultados destes parâmetros tempo e temperatura de chama da combustão para os sistemas estudados medidos experimentalmente.

Tabela I – Tempo e temperatura de chama de combustão

Sistemas	Tempo Médio da Chama de Combustão (segundos)	Temperatura da Chama de Combustão (°C)
FCu0	7,625	578
FCu3	8,000	589
FCu5	9,600	580

Pelos resultados da Tabela I é possível verificar que o tempo de chama foi levemente afetado pela adição do cobre no sistema. A temperatura da chama de combustão não apresentou variação significativa com a elevação da quantidade de cobre no sistema, ou seja, houve um aumento discreto de 11 C, considerando a elevação da temperatura da chama do sistema FCu0 da ferrita Ni-Zn pura que foi de 578°C para a temperatura da chama do sistema com adição de 0,3 mol de Cu que atingiu o valor de 589°C. O valor de temperatura de chama de combustão para o sistema ferrita Ni-Zn pura (sem adição do cobre) é inferior ao reportado por Costa [13] que foi 703°C quando estudou a obtenção deste mesmo sistema por reação de combustão usando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. Então, isto mostra que a utilização da cápsula de porcelana como recipiente para síntese, absorve menor calor da fonte externa (placa de aquecimento) o que leva a obtenção de valores baixo de temperatura de combustão.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os gráficos de Rietveld refinados a partir dos dados de difração de raios-X para os sistemas estudados neste trabalho.

Os símbolos “+” representam o difratograma observado, a linha contínua representa o difratograma calculado, e a linha contínua abaixo do difratograma calculado e observado representa a diferença entre eles. As linhas verticais menores são as posições dos picos de Bragg. Podemos observar para os sistemas FCu0 e FCu3, os picos principais característicos da fase majoritária da ferrita Ni-Zn pura e dopada com cobre (JCPDS 52-0278) com estrutura tipo espinélio inverso e picos correspondentes a pequenas quantidades das fases secundárias Fe₂O₃ (JCPDS 89-8103) e ZnO (JCPDS 89-0510). Para o sistema FCu5 observou-se a presença da fase majoritária do espinélio da ferrita e traços apenas da fase secundária ZnO. A presença das segundas fases nos sistemas estudados foi consequência da baixa temperatura de chama de combustão alcançada para os três sistemas estudados. Costa [13] reportou apenas a presença de traços discretos da fase hematita quando avaliou o sistema ferrita Ni-Zn pura obtido por reação de combustão usando o cadinho de sílica vítrea como recipiente.

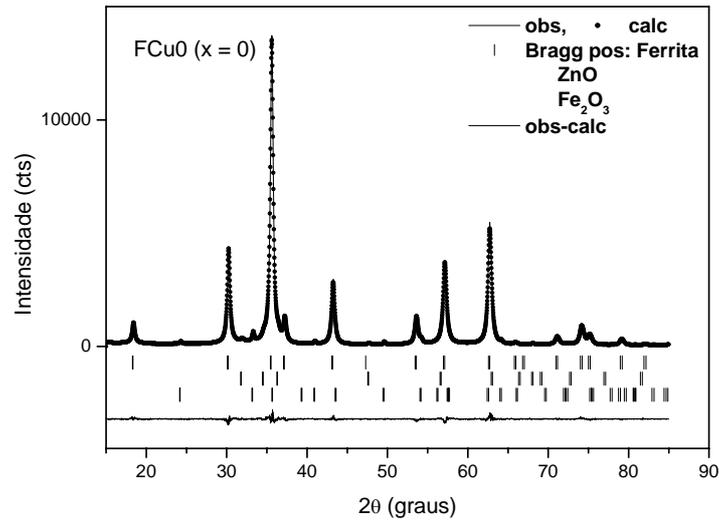


Figura 1 - Método de Rietveld para os pós de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCu0) obtidos por reação de combustão.

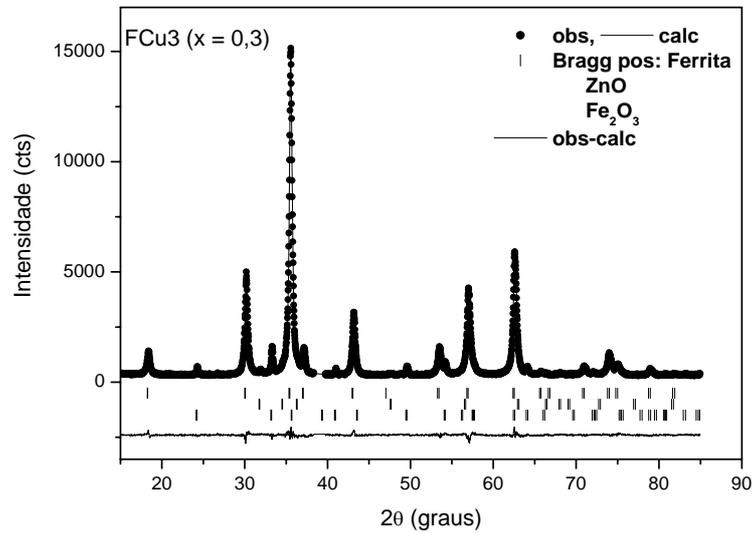


Figura 2 - Método de Rietveld para os pós de ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCu3) obtidos por reação de combustão.

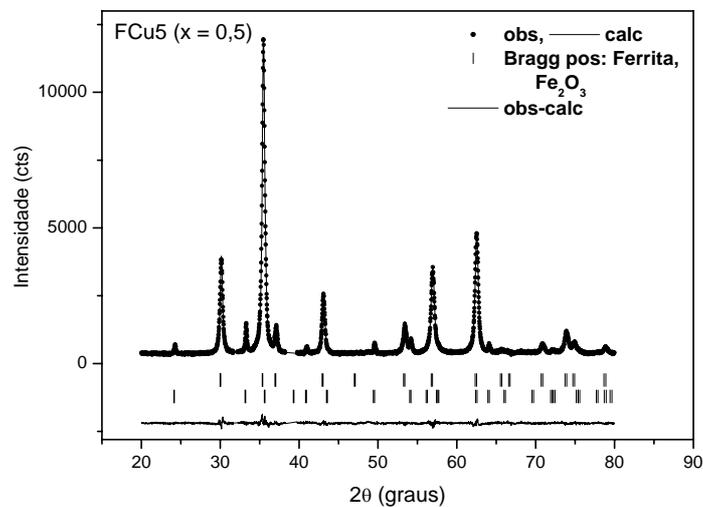


Figura 3 - Método de Rietveld para os pós de ferrita $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCu5) obtidos por reação de combustão.

A Tabela II apresenta os resultados da análise quantitativa de fases para as fases cristalinas identificadas. Podemos observar que para $x = 0,3$ (FCu3) houve um aumento da fase hematita e diminuição da fase ZnO. O aumento da concentração do cobre em 0,5 mol (FCu5) no sistema puro favoreceu a redução na formação da

fase deletéria Fe_2O_3 e não se observou presença da fase ZnO. A substituição do níquel por cobre causou um leve aumento no parâmetro de rede, o que está de acordo com o esperado, uma vez que o raio iônico do Cu^{2+} é maior do que o raio iônico do Ni^{2+} , tanto para a coordenação IV, quanto para a coordenação VI.

Tabela II - Percentagem de fases identificadas pela difração de raios-X.

Sistemas	$Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$	Fe_2O_3	ZnO	a (Å)
FCu0	92.88(3)	4.5(1)	2.6(1)	8,3915
FCu3	92.02(3)	8.9(1)	1.1(1)	8,4068
FCu5	92.04(3)	8,0(1)	---	8,4188

As partículas primárias dos pós cerâmicos com tamanho inferior a $1 \mu m$ tendem facilmente a se aglomerarem. Estes aglomerados, ou partículas secundárias podem ser classificadas como duros (pré-sinterizados, formados por ligações fortes) ou moles, ligadas fracamente por forças de Van der Waals, facilmente desaglomeradas [19]. Entretanto, a obtenção de partículas nanométricas é essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade [20]. A Figura 4 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa, para os sistemas estudados. Estes valores sugerem a formação de aglomerados

bastante moles de nanopartículas. Os sistemas apresentaram uma distribuição estreita de tamanho médio de aglomerado e o tamanho médio (50%) aumentou com a elevação da concentração de Cu^{2+} no sistema da ferrita Ni-Zn. Isto mostra que as partículas são bastante finas (elevada energia superficial), o que as tornam altamente reativas, favorecendo assim, a formação de aglomerados moles. Estes aglomerados por serem formados por forças fracas são facilmente destruídos não prejudicando dessa forma, o processo de sinterização posterior.

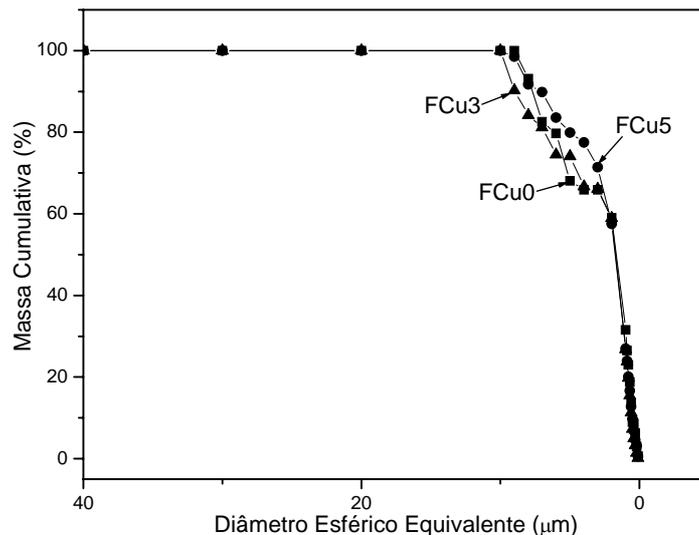


Figura 4 – Tamanho de aglomerados e distribuição dos pós

A Tabela III mostra os resultados de tamanho médio de aglomerado calculado a partir da sedimentação das partículas, área superficial específica, tamanho de partícula calculados a partir de análises de BET, tamanho de cristalito e microdeformação de rede calculados a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld, usando as equações descritas no manual do GSAS [15] e a relação entre o tamanho de partícula por BET e o tamanho de cristalito pelo DRX (D_{BET}/t). Nota-se que a microdeformação e o tamanho médio do cristalito aumentaram levemente de 15 para 24 e de

30 para 36 nm, respectivamente. Pode-se também observar no gráfico de Rietveld, que para $x = 0,0$ (FCu0) a radiação de fundo apresentou uma discreta banda proveniente do material na fase amorfa. Os resultados de tamanho de cristalitos determinados neste trabalho, para todos os sistemas estudados, foram inferiores aos determinados por Zhang et al. (~60 nm) para ferritas de $N_{0,15}Cu_{0,25}Zn_{0,60}Fe_{1,96}O_4$ preparadas pelo método sol-gel [20].

Tabela III – Características dos pós de ferrita Ni-Cu-Zn obtidas por reação de combustão. $\langle ta \rangle$ = tamanho médio de aglomerados, A = área superficial específica (m^2/g), D_{BET} = tamanho de partícula (nm) calculada para a área superficial determinada por BET, $\langle t \rangle$ e $\langle \Delta d/d \rangle$ é, respectivamente, o tamanho médio de cristalito (nm) e a microdeformação média determinada usando o método de Rietveld.

Sistemas	$\langle ta \rangle$	A	D_{BET}	$\langle t \rangle$ (nm)	$\langle \Delta d/d \rangle$ (x100)	$D_{BET}/\langle t \rangle$
FCu0	1,62	36,55	31,41	30	16	1,04
FCu3	1,68	19,60	58,41	36	15	1,60
FCu5	1,74	17,83	64,40	36	24	1,78

Densidade teórica = $5,361 \text{ g/cm}^3$ [JCPDF 52-0278]

Os resultados de área superficial específica, na Tabela III, mostram que esses valores diminuem com a adição do cobre no sistema ferrita Ni-Zn levando ao aumento no tamanho das partículas. Porém, podemos observar por meio dos valores de D_{BET}/t apresentados que os sistemas são constituídos por aglomerados de nanopartículas aproximadamente monocristalinas. Podemos observar que está relação aumenta para maiores concentrações de cobre, o que indica que o estado de aglomeração torna-se maior a medida que aumenta-se a concentração de cobre no sistema ferrita Ni-Zn. Estes resultados estão em concordância com o tamanho médio de aglomerados.

A Figura 5A, B e C apresenta a morfologia dos pós resultantes da reação de combustão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias mostram que para os três sistemas estudados a morfologia é constituída por aglomerados moles de nanopartículas inferiores a 100 nm. Isso confirma os resultados discutidos anteriormente da curva de distribuição de aglomerados e dos resultados obtidos para o tamanho de partícula por BET para esses pós.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

1. O aumento da concentração de cobre no sistema ferrita Ni-Zn aumentou levemente a temperatura e o tempo de chama de combustão. Esse pequeno aumento foi suficiente para causar mudanças nas características finais dos pós dos três sistemas em estudo.

2. Os difratogramas de raios-X mostram a presença da fase majoritária da ferrita Ni-Cu-Zn com estrutura do espinélio inverso para os sistemas estudados. Pequenas quantidades de fases secundárias de Fe_2O_3 e ZnO foi observada para o sistema com 0,3 mol de cobre (FCu3). Para o sistema com 0,5 mol de cobre (FCu5) observou-se apenas a fase secundária da hematita (Fe_2O_3). De uma forma geral o aumento da concentração de cobre favoreceu a um aumento na formação das fases deletérias em detrimento da fase espinélio.

3. A síntese por reação de combustão foi eficiente na preparação de ferritas Ni-Cu-Zn, cristalinas com tamanho de cristalito entre 30 e 36 nm, constituídas por aglomerados moles de nanopartículas (31,41 – 64,40 nm).

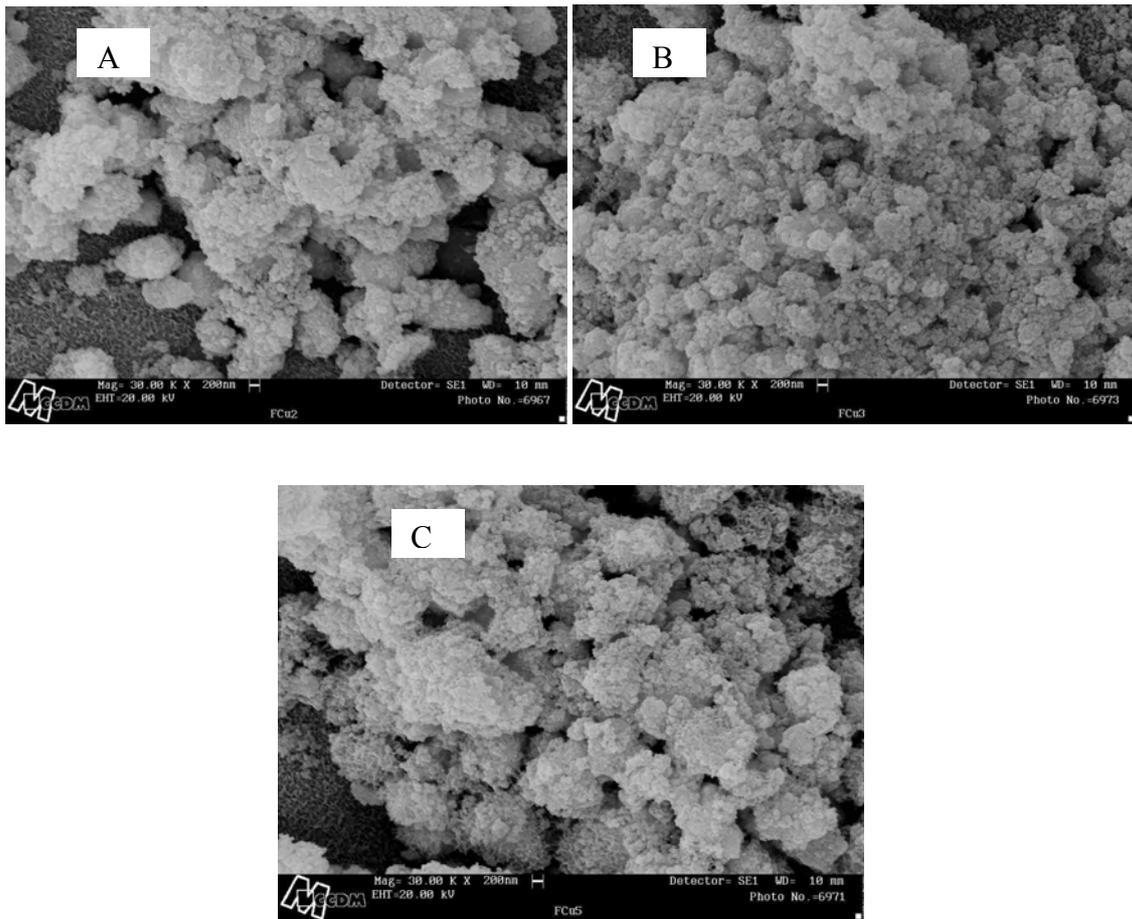


Figura 5 – Aspectos morfológicos dos pós do sistema: (a) FCu0; (b) FCu3 e (c) FCu5.

Referências

- [1] Rane, K. S.; Verenkar, V. M. S.; Sawant, P. Y., Hydrazine method of synthesis of Fe_2O_3 useful in ferrites preparation; *Journal of Materials Science Materials Eletronics*, v. 10, p. 133-140; (1999).
- [2] Kato, Y.; Takei, T., Characteristics of metallic oxide magnetic, *Journal of the Institute Eletronic Engineering of Japan*, v. 53, p.408-412, (1933).
- [3] Rezende, S. M., *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Recife-PE, Editora da UFPE, (1996).
- [4] Mohan, G. R.; Ravinder, D.; Ramana, A.V. R.; Boyanov, B. S., Dielectric properties of polycrystalline mixed nickel-zinc ferrites, *Materials Letters*, v.40, p.39-45, (1999).
- [5] Tsay, C. Y.; Liu, K. S.; Nan Lin, I., Co-firing process using conventional and microwave sintering technologies for MnZn and NiZn ferrites, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p.1937-1940, (2001).
- [6] Kondo, K.; Chiba, T.; Yamada, S., Effect of microstructure on magnetic properties of Ni-Zn ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 254-255, p.541-543, (2003).
- [7] Mangalaraja, R. V.; Ananthakumar, S.; Manohar, P.; Gnanam, F. D., Magnetic, electrical and dielectric behaviour of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared through ash combustion technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 253, p.56-64, (2002).
- [8] Yue, Z.; Li, L.; Zhou, J.; Zhang, H.; Gui, Z., Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gels, *Materials Science and Engineering B*, v. 64, p.68-72, (1999).

- [9] Rezlescu, N.; Rezlescu, E.; Popa, P. D.; Craus, M. L.; Rezlescu, L., Copper ions influence on the physical properties of a magnesium-zinc ferrite; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.182, p.199-206, (1998).
- [10] Yue, Z.; Zhou, J.; Li, L.; Zhang, H.; Gui, Z., Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* v. 208, p.55-60, (2000).
- [11] Yue, Z.; Zhou, J.; Li, L.; Wang, X.; Gui, Z., Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method, *Materials Science and Engineering B*, v. 86, p.64-69, (2001).
- [12] Kiminami, R. H. A. G.; Combustion synthesis of nanopowder ceramic powder, *KONA Powder and Particle*, v. 19, p.156-165, (2001).
- [13] Costa, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [14] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p 71-79, (1981).
- [15] Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000).
- [16] Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B., Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.*, 20,79-83, 1987
- [17] Finger, L. W. Cox, D. E., Jephcoat, A. P. , A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Cryst.*, 27,892-900 (1994).
- [18] Zhang, Y; Stangle, G. C.; Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process.; *Journal Materials Research*; v. 9; p.1997-2004; (1994).
- [19] Lange, F. F., Rockwell International Science Center, Am. Ceram. Soc. 67 (1989), p. 83-89.
- [20] Zhang, H.; Ma, Z.; Zhou, J.; Yue, Z.; Li, L.; Gui, Z.; Preparation and investigation of $(Ni_{0.15}Cu_{0.25}Zn_{0.60})Fe_{1.96}O_4$ ferrite with very high initial permeability from self-propagated powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 213, p 304 – 308, (2000).