

Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização (*Ni-Zn ferrites: combustion reaction synthesis and sintering*)

A. C. F. M. Costa¹, M. R. Morelli², R. H. G. A. Kiminami²

¹Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal da Paraíba
Campina Grande, PB, 58970-000

²Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13.565-905
anacristina@dema.ufpb.br

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da síntese por reação de combustão e sinterização de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn. O efeito da concentração de Zn^{2+} no sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foi investigado. Os pós resultantes da combustão foram caracterizados por DRX, BET, MEV, picnometria de hélio e sedimentação (Horiba). Em seguida foram prensados uniaxialmente e sinterizados com taxa constante de aquecimento (TCA) de 5,0 °C/min de 600 °C até a temperatura de 1200 °C, em um dilatômetro horizontal. Os compactos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostram que foi possível obter pós de ferritas Ni-Zn com tamanho de partícula entre 18 – 27 nm usando a síntese por reação de combustão. Durante sinterização dos pós nanométricos observou-se três estágios distintos, os quais foram identificados através da Teoria de Bannister. A adição do Zn^{2+} não modificou o mecanismo de sinterização nos três estágios. Para os estágios inicial e final o mecanismo predominante foi por fluxo viscoso, atribuído ao rearranjo estrutural das nanopartículas e para o estágio intermediário foi difusão volumétrica.

Palavras-chave: sinterização, ferritas Ni-Zn, reação por combustão.

Abstract

This work presents the study of the synthesis for combustion reaction and sintering of Ni-Zn nanometric ferrite powders. The effect of the concentration of Zn^{2+} in the system $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ was investigated. The resulting powders of the combustion were characterized by DRX, BET, MEV, picnometry of helium and sedimentation (Horiba). Uniaxially pressed samples were sintered with constant heating rate (TCA) of 5.0 °C/min from 600 °C to the temperature of 1200 °C, in a horizontal dilatometer. The compact ones were characterized by scanning electron microscopy. The results show that was possible to obtain Ni-Zn ferrite powders with particle size among 18 - 27 nm using combustion reaction synthesis. During sintering of the nanometric powders it was observed three different stages, which were identified through the Theory of Bannister. The addition of Zn^{2+} didn't modify the sintering mechanism in the three stages. For the initial and final stages the predominant mechanism was for viscous flow, attributed to the structural rearrangement of the nanoparticles and for the intermediate stage the mechanism was volumetric diffusion.

Keywords: sintering, Ni-Zn ferrites Ni-Zn, combustion reaction.

INTRODUÇÃO

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos ferrimagnéticos com estrutura cristalina tipo do mineral espinélio. Estes materiais são geralmente produzidos pelo método cerâmico de mistura de óxidos, que envolve a mistura mecânica de pós-precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (> 1200 °C) entre os óxidos ou carbonatos constituintes. Embora este seja o método mais comum de preparação e o mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui algumas desvantagens inerentes tais como: (1) pobre controle composicional, (2) não homogeneidade química, (3) tamanho de partícula grosseiro e (4) introdução de impurezas durante a moagem em moinho de bolas. Além disso, as partículas grosseiras e não uniformes provocam a formação de vazios durante a compactação ou áreas de baixa densidade nos compactos a verde. Na sinterização, os

produtos não são necessariamente sempre estequiométricos e homogêneos em uma escala microscópica e por isso suas propriedades finais são, muitas vezes, não reprodutíveis [1, 2].

Com o intuito de minimizar as dificuldades apresentadas pelo método de mistura de óxidos, diversos métodos químicos de síntese [3-10] têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de ferritas visando, principalmente, o controle da microestrutura e das propriedades magnéticas e elétricas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, forma e tamanho médio das partículas. Entre os vários métodos de síntese, a síntese por reação de combustão tem se destacado como um método alternativo e bastante promissor para a preparação de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn.

A condição em que a síntese pela reação de combustão é realizada, interfere de forma decisiva nas características finais do pó. Por meio do controle dos parâmetros (teor de combustível, tempo e temperatura de combustão) em que a

síntese é realizada, se garante a obtenção de pós puros, cristalinos e com formação de aglomerados friáveis (fáceis de desaglomeração) adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades [11, 12].

Parte dos estudos relacionados com a tecnologia cerâmica das ferritas por reações de estado sólido tem sido sobre o estudo científico do comportamento destes materiais durante a sinterização, por meio do entendimento dos mecanismos e fenômenos envolvidos na densificação e crescimento de grão. Esse entendimento é fundamental para que se possam promover alterações na composição e processamento desses materiais, visando à obtenção de microestruturas que confirmam ao material sinterizado propriedades e características adequadas à sua aplicação [12]. Desta forma, o estudo dos mecanismos e fenômenos decorrentes de pós nanométricos preparados por reação de combustão vem sendo objeto de interesse neste trabalho. Para tanto, utilizou-se o método não isotérmico com taxa constante de aquecimento (TCA). Este método vem sendo usado com sucesso no estudo da sinterização de pós nanométricos dos sistemas cerâmicos de Al_2O_3 [13], ZnO [14], ferritas Mn-Zn [9, 15-18] e ferrita Ni-Zn preparadas por síntese hidrotérmica [19, 20]. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo o estudo da síntese por reação de combustão e a sinterização dos pós nanométricos de ferritas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,3; 0,5$ e $0,7\%$ em mol de Zn^{2+} por meio do método não isotérmico com taxa constante de aquecimento (TCA).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para sintetizar os pós por reação de combustão foram utilizados $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como reagentes precursores (oxidantes) e fonte dos cátions. Como agente redutor foi utilizada a uréia [$CO(NH_2)_2$]. O procedimento para a obtenção do pó por reação de combustão encontra-se descrito detalhadamente em trabalhos anteriores [10, 11]. Com os pós resultantes da reação de combustão foram compactadas amostras na forma de pastilha com 9,8 mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de altura, por prensagem uniaxial de 385 MPa (densidade a verde de $59,10 \pm 0,98\%$ da densidade teórica). As amostras foram designadas Z3, Z5 e Z7 para os sistemas com $x = 0,3; 0,5$ e $0,7$ em mol de Zn^{2+} , respectivamente. As amostras foram submetidas a calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ para eliminação do ligante (5% PVAL) e em seguida submetidas a sinterização na temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ em um dilatômetro NETZSCH 402E com taxa constante de aquecimento de $5,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{mim}$. Com os valores de retração linear ($\Delta L/L_0$) e velocidade de retração $d(\Delta L/L_0)/dt$ em função do tempo e da temperatura foram construídos gráficos de $T^2 d(\Delta L/L_0)/dt$ em função de $(\Delta L/L_0)$ de acordo a teoria de Woolfrey e Bannister [21, 22], os quais deverão ser uma reta de coeficiente angular $Q/(n+1)R$, de onde $Q/(n+1)$ pode ser avaliado. A energia de ativação foi determinada pelo método de Dorn [23].

Os pós resultantes da reação de combustão foram caracterizados por difratometria de raios X (difratômetro Siemens, modelo D5000, radiação Cu $K\alpha$) para determinação

das fases formadas; tamanho médio do cristalito, calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (padrão) usando a equação de Scherrer [24], densidade por picnometria de hélio (Picnômetro Micromeritics, marca ACCUPYC 1330) e a morfologia das partículas e a microestrutura após sinterização foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, Philips, modelo XL30 FEG. As medições experimentais da temperatura e do tempo de combustão das reações foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ($\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) e um cronômetro digital "CONDOR", respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das características dos pós obtidos por reação de combustão e o estudo de cinética de sinterização para o estágio inicial, intermediário e final foram realizados em função da concentração do íon Zn^{2+} sobre o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,3; 0,5$ e $0,7\%$ em mol. Inicialmente será discutido a síntese dos pós de ferritas Ni-Zn e em uma segunda etapa o estudo da sinterização destes pós.

Síntese por reação de combustão

A Tabela I mostra as características dos pós Z3, Z5 e Z7 obtidos pela reação de combustão, os quais correspondem às concentrações de Zn^{2+} de $0,3; 0,5$ e $0,7\%$ em mol, respectivamente. Observou-se que a área superficial (BET) e o tamanho das partículas calculado a partir do BET para os pós Z3, Z5 e Z7 foram $64, 44$ e $42\text{ m}^2/\text{g}$ e $18, 26$ e 27 nm , respectivamente. Esses resultados revelam que os pós preparados por reação de combustão resultam em partículas nanométricas. Os valores de área superficial reduziram-se com o aumento da concentração de Zn^{2+} .

A Fig. 1 mostra a variação da temperatura e do tempo da reação de combustão em função da concentração de Zn^{2+} no

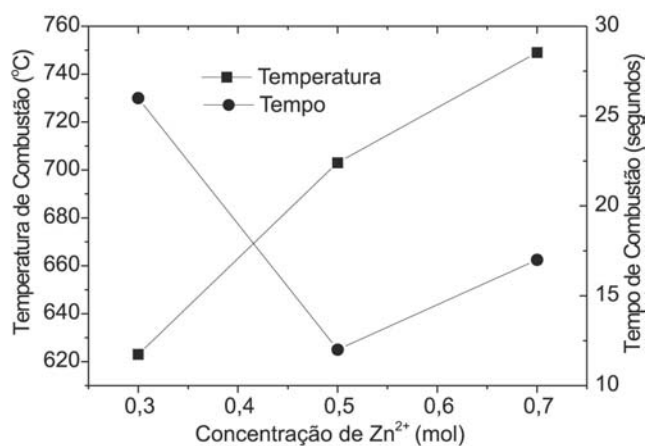


Figura 1: Tempo e temperatura de combustão em função de concentração de Zn^{2+} .

[Figure 1: Combustion time and temperature as a function of Zn^{2+} concentration.]

Tabela I – Características dos pós dos sistemas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,3; 0,5$ e $0,7\%$ em mol preparado por reação de combustão.

[Table I - Characteristics of the powders of the systems $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ with $x = 0.3; 0.5$ and 0.7 mol % prepared for combustion reaction.]

Sistemas	Z3	Z5	Z7
	$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$
Tamanho de Aglomerados [μm]	4,0	4,5	5,0
Área Superficial (BET) [m^2/g]	64	44	42
Tamanho de Partícula* [nm]	18	26	27
Tamanho de Cristalito** [nm]	18	22	24
Densidade Real do Pó [g/cm^3]	4,95	5,03	5,09
Densidade Relativa (%)	94	96	97

*Calculado a partir da área superficial

**Calculado a partir da equação de Scherrer [24]

sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. O aumento na temperatura e a redução no tempo de combustão observados com o aumento da concentração de Zn^{2+} na mistura redutora podem ser atribuídos ao menor calor de formação do nitrato de zinco ($\Delta H_f^\circ = -551,30$ kcal/mol) comparado ao calor de formação do nitrato de níquel ($\Delta H_f^\circ = -528,60$ kcal/mol) [25]. Além disso, a temperatura e o tempo de combustão da reação são determinados primariamente pela transição de fase, que é uma característica intrínseca de cada sistema e varia de material para material [26].

Os resultados da área superficial obtidos podem ser atribuídos, principalmente, à temperatura e ao tempo de combustão da reação medida experimentalmente, cujos valores apresentados na Fig. 1 foram 623, 703, 749 °C e 26, 12, 17 segundos para os sistemas Z3, Z5 e Z7, respectivamente.

Isso mostrou que a mudança na composição dos sistemas por meio do aumento da concentração de Zn^{2+} levou a uma maior temperatura e menor tempo de combustão, propiciando pré-sinterização das nanopartículas.

Observa-se, também, na Tabela I que a densidade para os pós dos três sistemas foram de 94; 96 e 97% da densidade teórica. O valor da densidade teórica utilizada foi de 5,255 g/cm^3 . Tal valor foi obtido no banco de dados JCPDS padrão de raios X para ferrita $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ preparada por mistura de óxidos e sinterizada a 1250 °C. Os resultados de densidade mostraram que o pó Z3 foi menos denso quando comparado aos pós Z5 e Z7, possivelmente devido à menor temperatura necessária para a cristalização da fase (temperatura de combustão).

A Fig. 2 mostra os valores de diâmetro esférico equivalente, em função da massa cumulativa, para os pós dos sistemas Z3, Z5 e Z7. Esses valores sugerem a formação de aglomerados moles de nanopartículas e que o tamanho médio dos aglomerados aumenta com o aumento da concentração de Zn^{2+} no sistema ferrita. Assim, de acordo com os resultados da Tabela I e da Fig. 2, os pós dos sistemas Z3, Z5 e Z7 apresentaram aglomerados com diâmetro médio de 4,0; 4,5 e 5,0 μm , respectivamente. Foi observado, ainda, que a mudança

na concentração de Zn^{2+} no sistema não alterou o comportamento das curvas, ou seja, para todos os três sistemas, a distribuição de tamanho de aglomerados foi estreita, com apenas um pequeno aumento no tamanho médio de aglomerados.

As Figs. 3a e b apresentam os difratogramas de raios X dos pós como preparados e após sinterização a 1200 °C para os sistemas Z3, Z5 e Z7.

Os pós Z5 e Z7 resultantes da combustão apresentaram a fase cristalina majoritária ferrita Ni-Zn e traços de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) como fase secundária. Enquanto, o pó Z3 apresentou

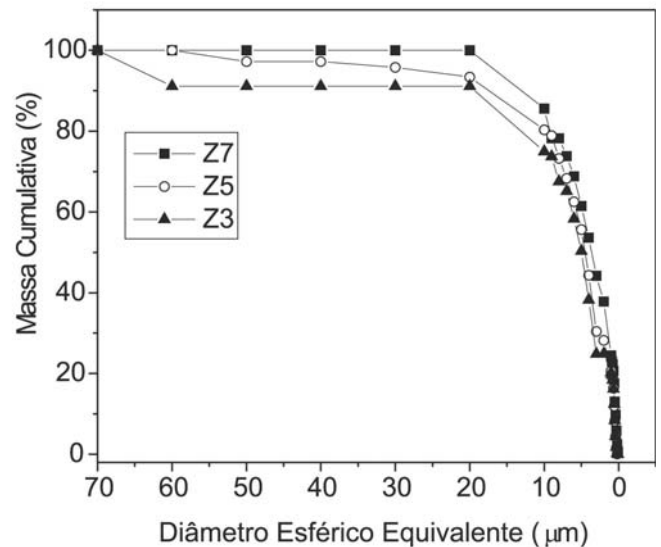


Figura 2: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós Z3 ($Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$), Z5 ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) e Z7 ($Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$). [Figure 2: Size distribution of the agglomerates of the powders Z3 ($Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$), Z5 ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) and Z7 ($Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$).]

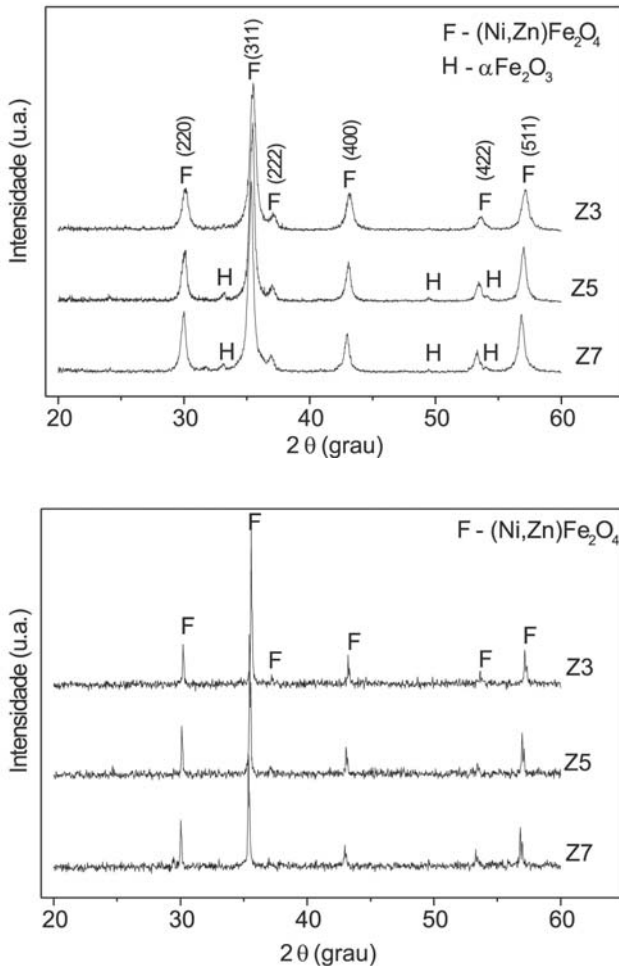


Figura 3: Difratoograma padrão de raios X para os sistemas Z3 ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), Z5 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e Z7 ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) preparados por reação de combustão: (a) como preparados e (b) após sinterização a 1200 °C.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of the systems Z3 ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), Z5 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) and Z7 ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) prepared by combustion reaction: (a) as prepared and (b) after sintering at 1200 °C.]

apenas a fase cristalina ferrita Ni-Zn. Estes resultados confirmam a forte influência do próprio sistema sobre a temperatura e o tempo de combustão, indicando que, apesar de o sistema Z3 ter apresentado menor temperatura de combustão (623 ± 2 °C) comparada com os valores de temperatura obtidos para os sistemas Z5 e Z7, que foram de 703 ± 2 °C e 749 ± 2 °C, o maior tempo de chama de combustão do sistema Z3 contribuiu fortemente para a completa formação da fase cristalina ferrita Ni-Zn, sem presença de traços da fase hematita.

A análise de difração de raios X para os sistemas após sinterização a 1200 °C/2 h (Fig. 3b), mostrou que em todos os sistemas, houve a formação completa da fase cristalina ferrita Ni-Zn, sem presença da fase hematita (observada nos difratogramas dos pós, Fig. 3a).

Por meio dos difratogramas da Fig. 3a, pode-se também observar que os picos de difração de raios X mostram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas dos pós dos sistemas. O tamanho

de cristalito médio calculado a partir do alargamento do pico das reflexões basais de raios X (d_{220} , d_{311} , d_{222} e d_{400}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [24], foi de 18, 26 e 27 nm para os pós dos sistemas Z3, Z5 e Z7, respectivamente. Esses resultados estão em concordância com os calculados a partir da área superficial por BET, conforme apresentados na Tabela I e são mais um argumento para confirmar a característica nanométrica das partículas dos sistemas estudados.

As Figs. 4a, b e c apresentam a morfologia dos pós dos sistemas Z3, Z5 e Z7 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio das micrografias, pode-se observar

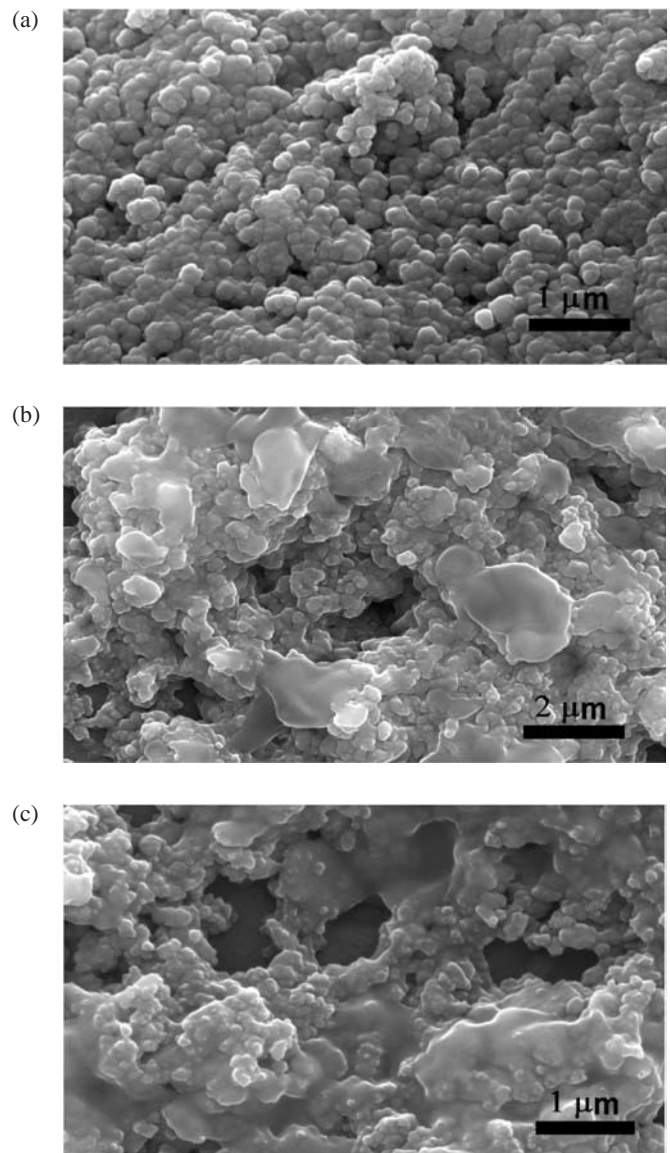


Figura 4: Micrografias obtidas por MEV mostrando a morfologia dos pós, x20k: (a) sistema Z3 ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), (b) sistema Z5 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e (c) sistema Z7 ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

[Figure 4: SEM micrographs showing the morphology of the powders, x20k: (a) system Z3 ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), (b) system Z5 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) and (c) system Z7 ($\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$).]

que as nanopartículas resultantes dos três sistemas são muito pequenas < 500 nm, o que levou à formação de aglomerados moles de nanopartículas. Isso confirma os resultados observados por meio da curva de distribuição de aglomerados para esses pós. Para o sistema Z3, observou-se que as nanopartículas apresentam morfologia regular, constituída apenas por nanopartículas primárias (sem pré-sinterização), com menor tamanho de partícula, conforme pode ser visto na Fig. 4a.

Para os sistemas Z5 (Fig. 4b) e Z7 (Fig. 4c), observaram-se nanopartículas primárias (sem pré-sinterização) e secundárias (com pré-sinterização). Para esses sistemas (Z5 e Z7), as nanopartículas primárias apresentaram morfologia regular e as secundárias, morfologias um tanto irregulares, possivelmente devido à maior temperatura de combustão alcançada e agregação nestas reações, que foram de $703\pm^{\circ}\text{C}$ e $749\pm^{\circ}\text{C}$ para os sistemas Z5 e Z7, respectivamente. Observou-se, também, que o sistema Z7 apresentou maior concentração de partículas secundárias (com pré-sinterização) do que o sistema Z5.

Para os três sistemas citados acima, as partículas nanométricas tenderam a se aglomerar, porém o estado de aglomeração de mole para duro (agregado) aumentou de acordo com o aumento na concentração de Zn^{2+} . O aumento na concentração de Zn^{2+} resultou em uma maior temperatura de combustão, o que levou a um aumento na agregação das nanopartículas, comprometendo, desta forma, as características dos pós dos sistemas Z5 e Z7. Para o pó resultante do sistema Z3 (Fig. 4a), cuja temperatura de combustão foi $623\pm^{\circ}\text{C}$, observou-se nitidamente um estado de aglomeração apenas de nanopartículas primárias (sem pré-sinterização).

Estudo da sinterização dos pós nanométricos

A Fig. 5 e a Tabela II mostram os resultados obtidos da taxa de retração linear [$d(\Delta L/L_0)/dt$] em função da temperatura para os sistemas Z3, Z5 e Z7. Pode-se observar que o aumento da concentração de Zn^{2+} influenciou a sinterização dos pós, diminuindo a retração linear no ponto de máxima taxa de retração linear e a densidade final das amostras. Os sistemas Z3 e Z5 apresentaram valores semelhantes de temperatura no

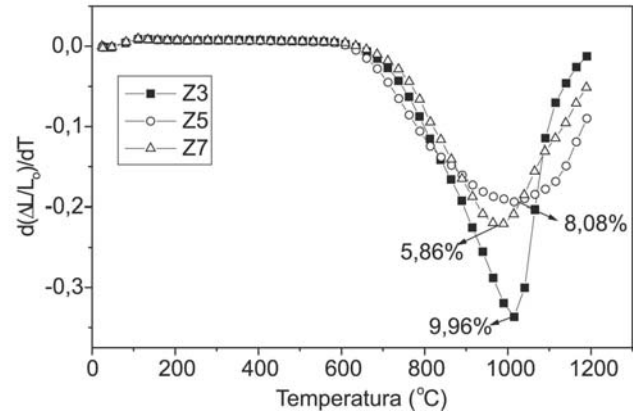


Figura 5: Resultados da taxa de retração linear em função da temperatura para os sistemas $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z3), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z5) e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z7).

[Figure 5: Results of the rate of linear shrinkage in function of the temperature for the systems $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z3), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z5) and $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z7).]

ponto de máxima taxa de retração linear (1016 °C), porém o sistema Z5 apresentou máxima taxa de retração linear ($1,9\text{E}-1$ 1/min) inferior ao sistema Z3 ($3,3\text{E}-1$ 1/min).

Observou-se para o sistema Z7 que a temperatura de início de retração (814 °C) foi superior aos valores de temperatura de início de retração obtidos para os sistemas Z3 e Z5 (787 e 763 °C). Por outro lado, a temperatura no ponto de máxima taxa de retração linear (978 °C) foi inferior a dos sistemas Z3 e Z5 (1016 °C). A retração no ponto de máxima taxa de retração linear decresceu em função da concentração de Zn^{2+} no sistema, ou seja, para o sistema Z7 (0,7% em mol de Zn^{2+}) a retração foi de 5,86% (73% da densidade teórica). Enquanto para os sistemas Z5 a retração foi de 8,08% (72% da densidade teórica) e para o sistema Z3 a retração foi de 9,96% (82% da densidade teórica). O mesmo comportamento foi observado para a retração na temperatura final de ensaio (1200 °C). Isto é, 11,88% (89% da densidade teórica), 13,68% (93% da densidade teórica) e 14,48% (95% da densidade teórica) para

Tabela II – Resultados obtidos da sinterização a 1200 °C dos sistemas $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z3), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z5) e $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z7) com taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min.

[Table II - Results of the sintering at 1200 °C of the systems $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z3), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z5) and $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Z7) with constant heating rate of 5.0 °C/min.]

Sistemas	Z3	Z5	Z7
Temperatura de início de retração (°C)	787	763	814
Temperatura no ponto de máxima taxa de retração linear (°C)	1016	1016	978
Taxa de retração no ponto máximo da taxa de retração linear (1/min)	3,35E-1	1,93E-1	2,22E-1
Retração relativa no ponto máximo da taxa de retração linear (%)	9,9	8,1	5,9
Retração linear no ponto máximo da taxa de retração linear (%)	82,0	77,0	73,0
Retração linear à 1200 °C (%)	14,5	13,8	11,9
Densidade relativa à 1200 °C (%)	95	93	89

os sistemas Z7, Z5 e Z3, respectivamente.

Na Fig. 6 tem-se ilustrada as curvas obtidas pelo método de Woolfrey e Bannister [21, 22], para a determinação dos coeficientes de sinterização com taxa constante de aquecimento (TCA) de 5,0 °C/mim para os estágios inicial, intermediário e final. A energia de ativação foi determinada pelo método de Dorn [23]. A Tabela III apresenta os valores da energia de ativação e dos coeficientes de sinterização para os estágios de sinterização. Os segmentos lineares representam os estágios onde provavelmente apenas um mecanismo de sinterização domina o processo e os não lineares representam uma transição de um mecanismo para outro.

O segundo estágio corresponde de 3,0% até 10,0% para o sistema Z3, de 3,0% até 8,0% para o sistema Z5 e de 3,0% até 6,0% para o sistema Z7. Verifica-se neste estágio que as nanopartículas também simularam a ocorrência do mecanismo por fluxo viscoso, da mesma forma que observado para o estágio inicial, devido às partículas nanométricas. Porém acredita-se que neste estágio esteja ocorrendo difusão via contorno de grão. Quanto aos valores de energia de ativação estão coerentes para o estágio intermediário. Para os sistemas Z5 e Z3 estes valores estão abaixo do valor (130 kJ/mol) determinado por Jain e colaboradores [15] para sinterização de ferritas Mn-Zn, porém, para o sistema Z7 os valores são aproximadamente equivalentes.

O terceiro estágio corresponde desde o ponto máximo da retração linear, ponto onde tem início o crescimento de grão (coarsening) e diminuição da taxa de retração linear devido à diminuição da energia livre superficial termina com o final da sinterização a 1200 °C. Verifica-se que neste estágio para os três sistemas o mecanismo predominante foi por difusão volumétrica ($n = 1,0$), isto provavelmente devido as partículas serem nanométricas. A retração linear de 9,9; 8,1 e 5,9% correspondem ao ponto máximo da taxa de retração linear para o sistema Z3, Z5 e Z7, respectivamente (Tabela II). A energia

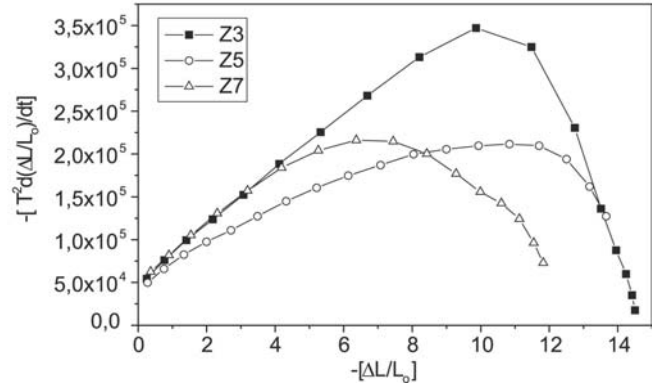


Figura 6: Curvas de $T^2(\Delta L/L_0)/dt$ versus $\Delta L/L_0$ determinadas a partir da equação de Bannister para os sistemas $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) e $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7) com taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min.

[Figure 6: Curves of $T^2(\Delta L/L_0)/dt$ versus $\Delta L/L_0$ determined starting from the equation of Bannister for the systems $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) and $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7) with constant heating rate of 5.0 °C/min.]

de ativação apresentou valores coerente para este estágio de sinterização variando entre 35, 22 a 45,06 kJ/mol.

As Figs. 7, 8 e 9 ilustram o processo de sinterização dos sistemas Z3, Z5 e Z7. A micrografia 8a, b e c mostra a retração linear ($\Delta L/L_0$) na temperatura de 800 °C (estágio inicial) para os sistemas Z3, Z5 e Z7, cujos valores corresponde à retração linear de 0,6; 1,2; e 0,2%, respectivamente. Nesta condição de ensaio observa-se a formação dos primeiros pescoços entre uma partícula e outra. Esta etapa corresponde ao estágio inicial, onde predomina o mecanismo de rearranjo estrutural das nanopartículas com característica de fluxo viscoso.

As Figs. 8a, b e c mostram as microestruturas dos sistemas na temperatura de 1000 °C que corresponde aproximadamente à

Tabela III - Valores dos parâmetros de sinterização com taxas constantes de aquecimento (TCA) de 5,0 °C/min para os sistemas $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) e $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7) sinterizados a 1200 °C, onde: Q = energia de ativação e n = coeficiente de sinterização.

[Table III – Sintering parameter values with constant heating rates (TCA) of 5.0 °C/min for the systems $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) and $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7) sintered at 1200 °C, where: Q = activation energy and n = sintering coefficient.]

Sistemas	Estágios	Q [kJ/mol]	n
Z3	Inicial	242,70	-0,188
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	Intermediário	106,65	-0,566
	Final	35,44	-1,417
Z5	Inicial	214,61	-0,102
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	Intermediário	74,45	-0,310
	Final	35,22	-1,088
Z7	Inicial	224,39	-0,258
$Ni_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	Intermediário	136,45	-0,208
	Final	45,06	-1,181

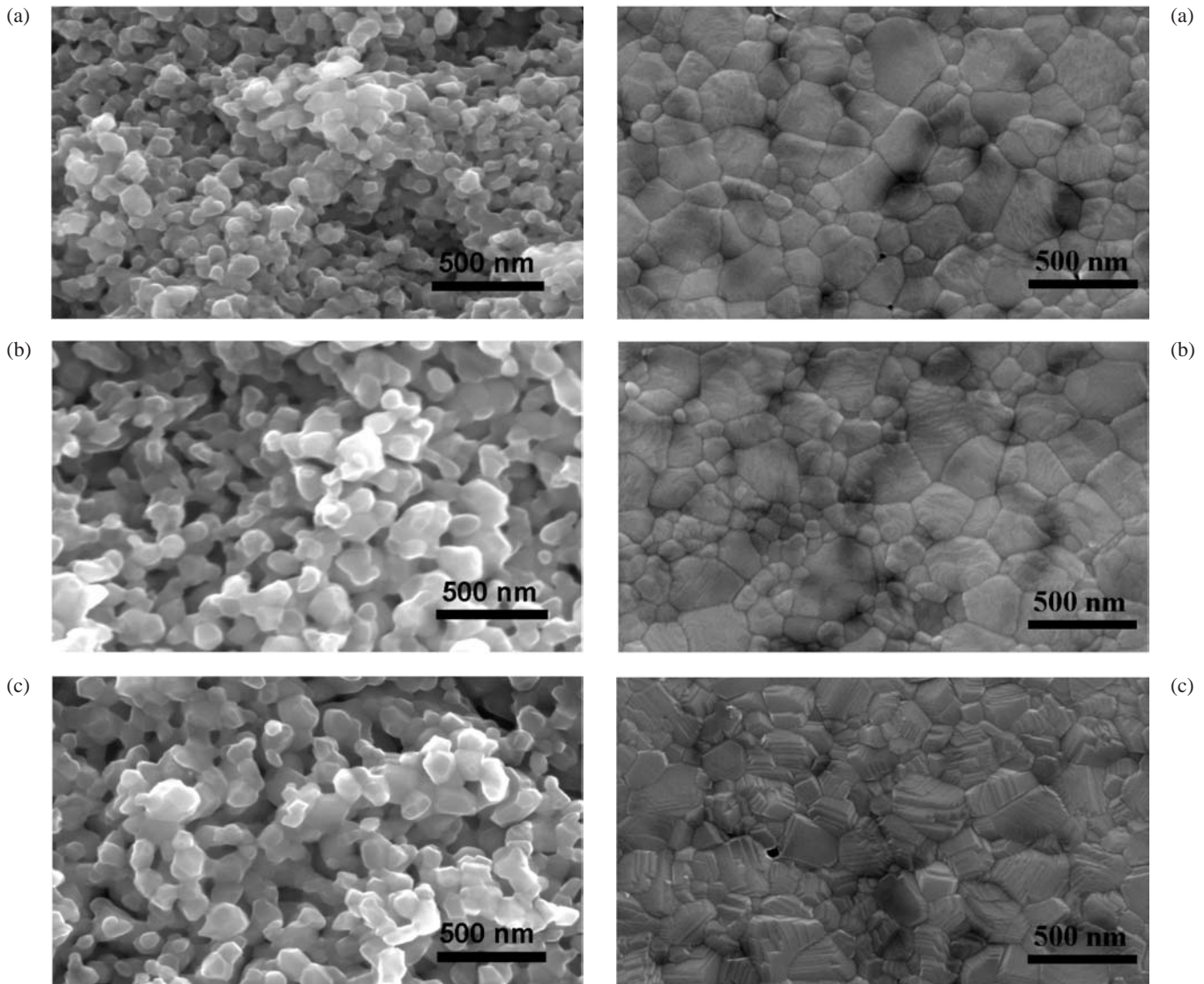


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100k na temperatura de 800 °C com taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min. (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) e (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).

[Figure 7: Scanning electron microscopy micrographs (100 k) in the temperature of 800 °C with constant heating rate of 5.0 °C/min.: (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) and (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).]

temperatura onde ocorre à máxima taxa de retração linear (fim do estágio intermediário), a partir deste ponto observa-se o início de crescimento de grão, devido à diminuição da energia livre superficial. A retração linear e o tamanho médio de grão verificado nesta temperatura foram de 9,2; 7,5 e 6,9% e 0,17 μm , 0,18 μm e 0,19 μm para os sistemas Z3, Z5 e Z7, respectivamente.

As Figs. 9a, b e c mostram as microestruturas dos sistemas Z3, Z5 e Z7 na temperatura de 1100 °C. Nesta temperatura observa-se a evolução do crescimento de grão (coarsening) no estágio final de sinterização. A retração linear e o tamanho médio de grão determinado foi 13,9; 11,4 e 10,5% e 0,44 μm ; 0,35 μm e 0,41 μm para os sistemas Z3, Z5 e Z7, respectivamente.

Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100k na temperatura de 1000 °C com taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min: (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) e (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).

[Figure 8: Scanning electron microscopy micrographs (100 k) in the temperature of 1000 °C with constant heating rate 5.0 °C/min.: (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) and (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).]

CONCLUSÕES

Com base nos resultados do estudo da síntese e sinterização por taxa de aquecimento constante (TCA) para os pós de ferrita Ni-Zn preparados por reação de combustão, concluiu-se que:

1. A síntese por reação de combustão é um processo favorável para a obtenção de pós cristalinos com tamanho de nanopartículas de 18 - 27 nm de ferrita Ni-Zn. A redução na concentração de Zn^{2+} levou a uma menor temperatura e um maior tempo de ignição, aumentando a área superficial específica.

2. O aumento do tempo de combustão contribuiu fortemente para formação da fase cristalina ferrita Ni-Zn, sem presença da fase hematita no sistema Z3.

3. As linhas de alargamento de DRX confirmaram a

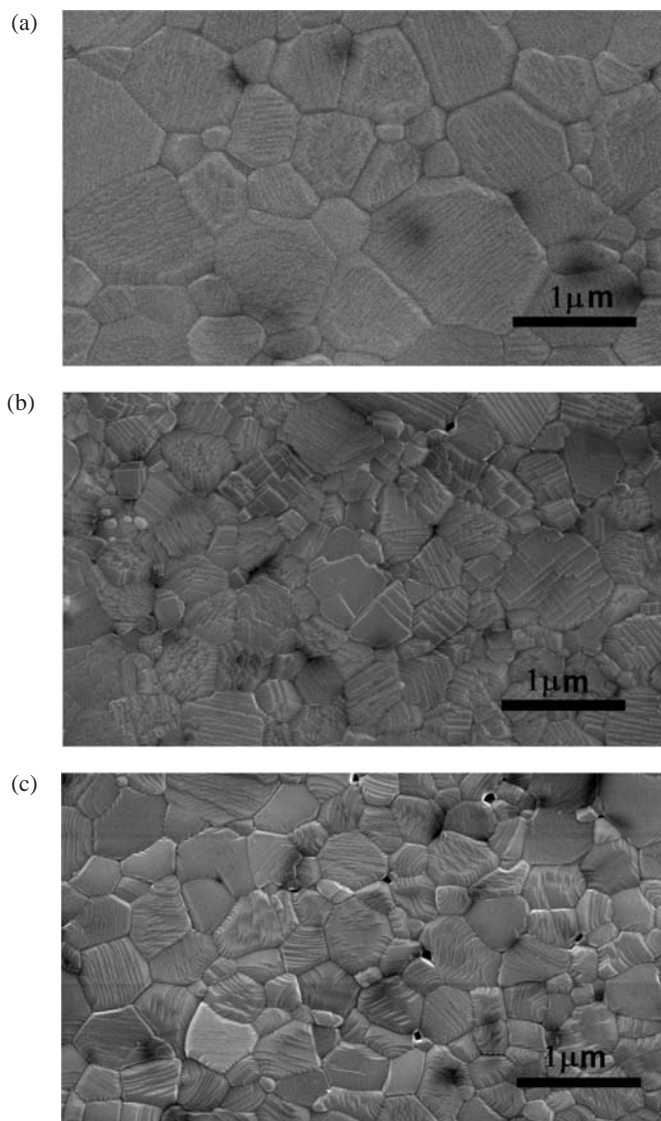


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100k na temperatura de 1100 °C com taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min: (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) e (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).

[Figure 9: Scanning electron microscopy micrographs (100 k) in the temperature of 1100 °C with constant heating rate 5.0 °C/min.: (a) $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (Z3), (b) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Z5) and (c) $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ (Z7).]

natureza das nanopartículas dos pós obtidos por reação de combustão que foram de 18, 22 e 24 nm para os pós do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para $x = 0,3; 0,5$ e $0,7$ mol, respectivamente.

4. O aumento da concentração de Zn^{2+} influenciou a cinética de sinterização dos pós de ferrita Ni-Zn, pois houve uma redução na máxima taxa de densificação e na densidade final das amostras, porém não modificou o mecanismo de sinterização.

5. Para todos os sistemas o coeficiente de sinterização determinado no estágio inicial e intermediário de sinterização foi $n \cong 0$, o que indicou que o mecanismo predominante nestes estágios foi o rearranjo estrutural das partículas nanométricas, com característica de fluxo viscoso; para o estágio final os pós nanométricos dos três sistemas apresentaram o mecanismo

predominante de difusão volumétrica ($n \cong 1$).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, pela bolsa de doutorado PICDT.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan, J. Magn. Mater. **208** (2000) 13-19.
- [2] P. S. Anil Kumar, Mater. Lett. **27** (1996) 293-296.
- [3] Y. Shi, J. Ding, H. Yin, J. All. Comp. **308** (2000) 290-295.
- [4] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Magn. Mater. **203** (1999) 141-142.
- [5] A. Dias, Mater. Res. Bull. **35** (2000) 1439-1446.
- [6] Hongguo Zhang, Zhenwei Ma, Ji Zhou, Zhenxing Yue, Longtu Li, Zhilun Gui, J. Magn. Mater. **213** (2000) 304-308.
- [7] Dong-Hwang Chen, Xin-Rong He, Mater. Res. Bull. **36** (2001) 1369-1377.
- [8] Yong S. Cho, D. Schaffer, V. L. Burdick, V. R. W. Amarakoon, Mater. Res. Bull. **34**, 14-15 (1999) 2361-2368.
- [9] Z. Yue et al., Mater. Sci. Eng. **B64** (1999) 68-72.
- [10] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli e R. H. G. A. Kiminami, Anais 45° Cong. Bras. Ceram. (2001) 0301201-0301212.
- [11] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli e R. H. G. A. Kiminami, J. Metastable and Nanocryst. Mater. **14** (2002) 57-63.
- [12] A. C. F. M. Costa, Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos (2002).
- [13] F. F. Lange, Approach to reliable powder processing. In: G. L. Messing, E. R. Fuller Jr., H. Hausner (Eds.), Ceramic Powder Science II, The Am. Ceram. Soc., Westerville, v. 1 (1989) p. 1069-1083.
- [14] M.Y. Chu, M. N. Rahaman, L. C. Dejonghe, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 6 (1991) 1217-1225.
- [15] G. C. Jain, B. K. Das, N. C. Goel, Ind. J. Pure Appl. Phys. **14** (1976) 87-92.
- [16] P. Levesque, L. Gerlach, J. E. Zneimer, J. Am. Ceram. Soc. **39**, 3 (1956) 19-20.
- [17] M. Paulus, Phys. Status Solidi **2**, 9 (1962) 1181-1196.
- [18] M. Paulus, Phys. Status Solidi **2**, 10 (1962) 1325-1341.
- [19] A. Dias, N. D. S. Mohallem, R. L. Moreira, Mater. Res. Bull. **33**, 3 (1998) 475-486.
- [20] B. Parvatheeswara Rao, P. S. V. Subba Rao, K. H. Rao, J. Phys. **7** (1997) C1-241-242.
- [21] J. L. Woolfrey, M. J. Bannister, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 12 (1972) 390-394.
- [22] J. L. Woolfrey, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 8 (1972) 383-388.
- [23] J. J. Bacmann, G. Cizeron, J. Am. Ceram. Soc. **51**, 4 (1968) 209-212.
- [24] H. Klug, L. Alexander, X-ray diffraction procedures. New York: Wiley, 1962.
- [25] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry. 12 Ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
- [26] Y. Zhang, G. C. Stangle, J. Mater. Res. **9**, 8 (1994) 1997-2004. (Rec. 12/02/03, Ac. 09/05/03)