



A XV-a Conferință internațională – multidisciplinară
„Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii românești”
SEBEȘ, 2015

CERCETĂRI PRIVIND OBTINEREA FERITEI DE ZINC ÎN STARE NANOCRISTALINĂ/NANOMETRICĂ FOLOSIND METODA CERAMICĂ ȘI MĂCINARE MECANICĂ (I)

Alina MOLDOVAN, Elena-Simina LAKATOS

RESEARCH REGARDING OBTAINING ZINC FERRITE IN NANOCRYSTALLINE/NANOMETRIC STATUS USING THE CERAMIC METHOD AND MECHANICAL MILLING

This paper present a research regarding the procedure of obtaining the zinc ferrite in nanocrystalline/nanometer state throw the standard procedure-ceramic method (first step) and after applying the mechanical milling (second step). As a start material we use zinc ferrite. We apply the ceramic method and then we mill the material in two types of environment (dry and with solution). For analysing the results we use SEM, DSC and X-ray diffraction. In the end we obtain zinc ferrite in nanocrystalline and nonometer status.

Keywords: nanocrystalline, nanometric, zinc ferrite, SEM, DSC, EDX
Cuvinte cheie: nanocrystalin, nanometric, ferita de zinc, SEM, DSC, EDX

1. Introducere

Între materialele feromagnetice, feritele sunt cele mai utilizate și cunoscute ca materiale cu permeabilitate magnetică mare, obținute la costuri accesibile.

Feritele utilizate industrial (a nu se confunda cu ferită – soluția solidă de carbon în fierul α) sunt materiale sintetice, ceramic policristaline, obținute prin sinterizare. Dintre sistemele oxidice magnetic moi cele mai multe utilizări le au: [1]

- CoFe_2O_4 : ferită de cobalt cu proprietăți magnetostrictive;
- $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: feritele de mangan-zinc (franklinit ca mineral natural) utilizate în aplicații electronice de putere, la frecvențe de max. 1MHz (ex. Miezuri pentru transformatoare tip chopper în surse);
- $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: feritele de nichel-zinc utilizate în aplicații electronice de înaltă frecvență, până la 800 MHz (ex. Miezuri pentru bobine în radiocomunicații și telecomunicații).

1.1 Ferite nanocristaline

Materiale magnetice nanocristaline/nanostructurate prezintă proprietăți magnetice interesante și diferite de proprietățile aceluiași materiale în stare policristalină. Aceste proprietăți se relevă doar în anumite condiții, și anume: anumită dimensiune de grăunți cristalini/dimensiune de particule. În general, materialele sunt considerate a fi domeniul *nano* când au dimensiunea particulelor și/sau cristalitelor sub 100 nm [1]. Feritele nanocristaline pot fi sintetizate în stare nanocristalină/nanometrică utilizând procedeul măcinării mecanice.

Sinteza feritelor magnetice moi în stare nanocristalină/nanostructurată duce la obținerea unor proprietăți magnetice speciale. De exemplu, ferită de zinc în stare policristalină la temperatura mediului ambiant este paramagnetică, iar în stare nanocristalină capătă proprietăți magnetice, ea devenind ferimagnetică [2].

Cercetările din domeniul materialelor magnetice nanocristaline a cunoscut o dezvoltare considerabilă în ultimii ani. Acest fapt se datorează proprietăților similare ale materialelor amorfice și nanocristaline, precum și capacitatea acestor aliaje de a concura cu omologii lor, materialele cristaline.

Beneficiile aliajelor nanocristaline provin din compoziția lor chimică și variațiile structurale pe scara nanometrică, care sunt importante pentru o dezvoltare optimă a proprietăților magnetice. Microstructura, în special dimensiunea cristalitelor, determină, bucla locală de histerezis a materialelor feromagnetice moi [3]. Reducerea dimensiunii cristalitelor la dimensiunile din lățimea peretelui domeniului duce la creșterea coercitivității⁹ față de o valoare extremă controlată de anizotropie. Cu toate acestea, cea mai mică coercitivitate este regăsită pentru cristalitelor mai mici decât lungimi de corespondență ca în aliaje

⁹ **Coercivitate.** Reprezintă intensitatea H_c a câmpului magnetic la care magnetizarea unui material feromagnetic, inițial magnetizat până la saturația completă, revine la zero. Trebuie remarcată diferența dintre coercivitatea H_{CJ} și H_{CB} , pentru care J și B corespund unității 0, respectiv: kA/m or A/cm.

amorphe și nanocristaline. Un astfel de comportament a fost explicat de către modelul de anizotropie aleatoare [2].

Sinteza de ferite moi în nanocristaline/nanometrice produce modificări ale proprietăților magnetice ale acestora. Unul dintre cele mai folosite procedee de obținere a feritelor în stare nanocristalină este măcinarea mecanică [5]. Măcinarea mecanică (MM) se referă la procesul de măcinare a metalelor pure sau compuși care sunt în echilibru termodinamic înainte de măcinare. Măcinarea mecanică și alierea mecanică ale materialelor sunt procese complexe, iar factorii de influență sunt următorii: *parametri fizico-chimici; temperatura; natura atmosferei de măcinare; compoziția chimică a amestecurilor pulberi; natura chimică a unelte de măcinat.*

Prin măcinare mecanică se induce inversia cationilor ceea ce duce la obținerea de proprietăți magnetice la ferita de zinc [6].

2. Metodica experimentală

2.1 Materiale de start

Pentru obținerea feritei de zinc în stare policristalină utilizând metoda ceramică s-a pornit de la pulberi comerciale de oxid de zinc-zincite (ZnO) și oxid de fier-hematit (Fe₂O₃). Cele două tipuri de oxizi sunt oxizi comerciali produși de către ALFA-AESAR. Pulberile de oxizi au avut următoarele purități: hematit > 99,5 %, și oxidul de zinc > 99,9 %. Granulația pulberilor de oxizi a fost mai mică de 4 μm.

2.2 Obținerea feritei policristaline

Pentru obținerea feritei de zinc s-a pornit de la doi oxizi, oxidul de fier (Fe₂O₃) și oxid de zinc (ZnO). S-a dorit obținerea a 10 g de ferită de Zn (ZnFe₂O₄). Pentru obținerea a 10 g de ferită de zinc stoichiometrică am utilizat 6,49 g Fe₂O₃ și 3,31 g ZnO.

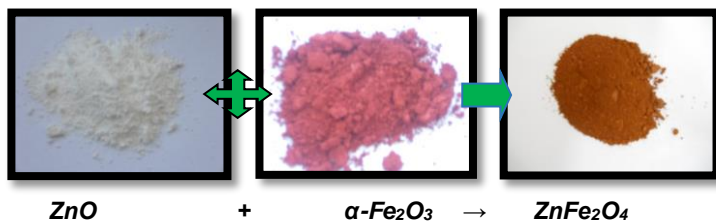


Fig. 1 Poze ale oxizilor folosiți pentru a obține ferita de zinc

În figura 1 este prezentată reacția ce am obținut-o în urma tratamentului termic însoțită de imaginile pulberilor de oxid utilizate precum și de imaginea feritei de zinc obținute după tratament termic.

Metodologie de lucru:

Primul pas a fost determinarea prin cântărire a cantităților de pulberi din cei doi oxizi conform cu calculele prezentate anterior. Cele două cantități de pulbere au fost apoi omogenizate timp de 15 minute în aparatul de tip turbula (omogenizator de pulberi tip TURBULA). După faza de omogenizare în turbula a urmat o mojarare. Scopul acestei mojarări a fost obținerea unei mai bune omogenități ca urmare a faptului că în urma omogenizării în turbula mai existau zone mai bogate într-o fază sau alta (se distingeau după culoare).

Amestecul celor doi oxizi folosiți după etapa de mojarare a fost introdus într-un suport ceramic, iar mai apoi în cuptor. Am utilizat cuptorul din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului, din laboratorul de sudură. În momentul introducerii probei în cuptor acesta se afla la temperatura mediului ambiant. Viteza de încălzire a cuptorului a fost de 240 °C/h. După efectuarea tratamentului termic, proba s-a răcit în liber odată cu cuptorul.

2.3 Obținerea feritei nanocristaline/nanometrice

Condiții experimentale

După obținerea feritei de zinc, prin metoda ceramică s-a trecut la măcinarea mecanică a acesteia, în moară planetară cu bile, *PULVERISETTE 4 (FRITCH)*.

Condițiile experimentale au fost următoarele: Containerele de măcinare sunt confecționate din oțel inoxidabil, și au un volum de 250 ml. S-au folosit un număr de 50 de bile de măcinare, iar masa unei bile a fost de 11,9 g.

Gradul de umplere a containerului a fost de 2/3 din înălțimea incintei de măcinare.

Masa de pulbere folosită a fost de 40 g, iar raportul BPR a fost de 15:1. Viteza discului morii cu bile a fost de 300 turații/minut, iar viteza containerului a fost de 600 turații/minut. Măcinarea mecanică a avut loc în două containere.

Într-un container măcinarea a fost uscată, iar în al doilea container a fost introdus alcool etilic ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, min 96 %), cantitatea inițială de alcool introdusă a fost de 5 ml. Timpul total de măcinare a fost de 2h.

2.4 Caracterizarea probelor realizate

Pentru a putea caracteriza și analiza din punct de vedere morfologic, termic și structural probele obținute în urma proceselor de tratament termic și măcinare mecanică s-a recurs la folosirea următoarelor tehnici: microscopia electronică de baleiaj cuplată cu microanaliza de raze X, difractometria de raze X și analiza termică diferențială.

2.4.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) și microanaliză cu raze X (EDX)

Studiile prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și microanaliză de raze X (EDX) au fost efectuate cu ajutorul unui microscop JEOL-JSM 5600 LV echipat cu un spectrometru EDX (OXFORD INSTRUMENTS, softul de analiza INCA 200. Pentru SEM și EDX probele sub formă de pulbere au fost prinse pe suport cu bandă dublu adezivă cu strat conductor din carbon. Prin analiză SEM-EDX a materialului s-a studiat morfologia particulelor de pulbere, atât obținute prin tratament termic cât și prin măcinare mecanică. S-a utilizat ca semnal de analiză semnalul de electroni secundari (contrast topografic). S-a lucrat la măririi cuprinse între 5000x-100000x.

Distribuția componentelor compozitului a fost studiat prin EDX prin ridicarea hărților de distribuție ale elementelor cu softul INCA 200 la timpuri mari de achiziție (peste 10 minute), analizând în principal trei elemente Fe, O, Zn.

2.4.2 Analiză prin difracție de raze X

Pentru caracterizarea structurală a probelor s-a utilizat difracția de raze X. Aceste difracții au fost realizate cu un Difractometru Bruker D8, utilizându-se radiație de Cu, și lungimea de unda $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$, pasul de 2 grade și montaj bragg-brentano $\Theta - 2 \Theta$. Aceste difracții au fost realizate în cadrul Universității Babeș-Bolyai, la Facultatea de Fizică.

Analiza structurală a pulberilor elaborate prin tratament termic s-a făcut prin difracție de raze X cu un difractometru DRON 3, îmbunătățit cu modul de achiziții de date, operând cu radiație de Co- K_{α} ($\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$), din cadrul Facultății de Ingineria Materialelor și a Mediului.

Din datele RX au fost estimate diametrul mediu al nanocristalitelor obținute, de asemenea a fost urmărită evoluția fazelor

cristaline. S-au analizat difractogramele urmărind dacă au apărut sau nu faze cristalografice noi în cursul procesului de măcinare mecanică.

2.4.3 DSC

Pentru analiza termică a probelor s-a utilizat Setarom Labsys. Atmosfera de lucru a fost argon iar temperatura maximă de 700 C. Viteza de încălzire a fost de 10 C/min; la fel i la răcire.

3. Rezultate i discuii

3.1 Caracterizarea feritei policristaline

După aplicarea tratamentului termic asupra celor doi componeni iniiali pot să apară mai mult fenomene, cum ar fi descompunerea acestora în faze diferite i să nu se formeze ferită de zinc, lucru care nu este de dorit. Pentru a evidenia dacă după tratamentul termic aplicat apar sau nu faze noi în sistem, difractogramele de raze X au fost obtinite pe un domeniu de unghi 2 care să acopere maximele fazelor posibile care apar în urma tratamentului termic.

n figura 2, este prezentată difractograma de raze X obtinut pe proba de ferită de zinc tratată termic timp de 8 h la o temperatură de 1000 C.

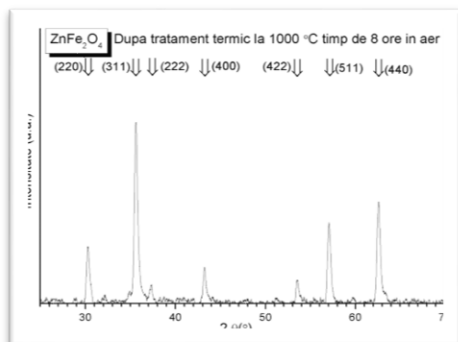


Fig. 2 Difractograma probei dupa tratament termic de 8h la 1000 C, ZnFe₂O₄

Din această difractogramă se poate constata că toate maximele de difracie sunt caracteristice structurii cubice spinel. Deci în urma tratamentului termic s-a reuit obtinerea în întreaga masă a

materialului a reacției în faza solidă între amestecul stoichiometric de oxizi. Maximele sunt intense și înguste caracteristice structurilor policristaline.

3.2 Studiul feritei policristaline prin microscopie electronică de baleaj (SEM) și microanaliză cu raze X (EDX)

Ferită obținută prin tratament termic a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj pentru a se evidențiază morfologia particulelor iar pentru a evidenția obținerea lui sunt determinate hărțile de distribuție a elementelor component Fe, O, Zn.

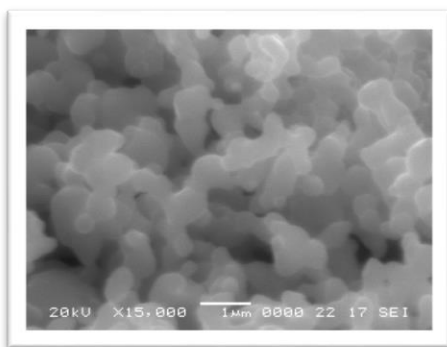
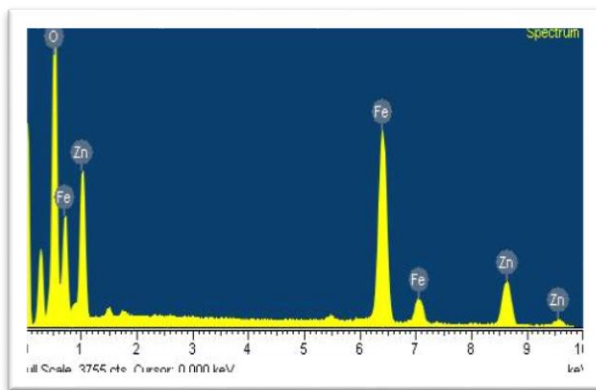


Fig. 3
Analiza SEM după
tratament termic de
8h, la 1000 °C
ZnFe₂O₄

Din analiza SEM, efectuată la o mărire de 15.000, putem observa o structură neregulată a particulelor și o dimensiune a acestora de ordinul micrometrilor și submicronilor.

Fig. 4
Analiza EDX a ZnFe₂O₄,
menținută 8h
la 1000 °C



Tabelul 1. Procentul atomic obținut în urma microanalizei compoziționale

ELEMENT	MASA ATOMICĂ (%)
O K	73,63
Fe K	17,56
Zn K	8,82
TOTAL	100

Din analiza EDX s-a confirmat stoichiometria probelor după cum se observă în tabelul 1 unde raportul Zn: Fe este de aproximativ 1:2. Harta de distribuție a elementelor chimice realizată pe proba tratată termic la 1000 °C prezintă o distribuție omogenă a Zn și a Fe.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Bid, S., Pradhan, S.K., *Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis*, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 27–37.
- [2]. Gubin, S.P., Koksharov, Yu A., Khomutov, G.B., Yurkov, G.Yu., *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*, Russian Chemical Reviews 74 (6) 489 ± 520 (2005).
- [3] Pal, M., Chakravort, D., *Nanocrystalline magnetic alloys and ceramics*, *Sadhana* a Vol. 28, Parts 1 & 2, February/April 2003.
- [4] Chicinaș, I., *Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes*, Journal of optoelectronics and advanced materials Vol. 8, No. 2, April 2006, p. 439 – 448.
- [5] Popescu, Simona A., Vlăzan, Paulina, Novaconi, Șt., Grozescu, I., Noțingher, P.V., *Electromagnetic behavior of zinc ferrites obtained by a coprecipitation technique*, u.p.b. Sci. Bull., Series C, Vol. 73, Iss. 4., 2011.
- [6] Marinca, T.F., Chicinaș, I., Isnard, O., Pop, V., *Structural and magnetic properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ powder synthesized by reactive ball milling*, Optoelectronics and advanced materials – rapid communications Vol. 5, No. 1, January 2011, p. 39 – 43.

Drd. Ing. Alina MOLDOVAN
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca,
 membru AGIR
 e-mail: aalina.moldovan@gmail.com

Dr.Ing., Ec. Elena-Simina LAKATOS
 Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca,
 membru AGIR
 e-mail: simina.lakatos@mis.utcluj.ro