



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 (II)

Alina MOLDOVAN, Elena-Simina LAKATOS

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

This paper presents a research regarding the procedure of obtaining the zinc ferrite in nanocrystalline/nanometer state through the standard procedure as ceramic method and then applying the mechanical milling. 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 nano crystalline and nanometer status.

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

4. Caracterizarea feritei nanocristaline/nanometrice

4.1. Studiul feritei nanocristaline prin difracție de raze X

În continuare vom prezenta rezultatele analizelor asupra probelor obținute prin măcinare mecanică. Prin analiza difractogramei de raze X, dorim să determinăm, ce anume s-a format în urma procesului de măcinare mecanică și totodată să determinăm dimensiunea de grăunți pentru ferită de zinc. Figura 5 prezintă

difractograma de raze X obținută pe proba de ferită de zinc, supusă măcinării mecanice timp de o oră în mediul uscat.

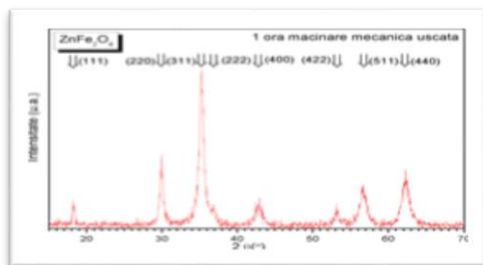


Fig. 5
Difractograma de raze X, obținută pentru proba măcinată mecanic timp de 1 oră în mediul uscat

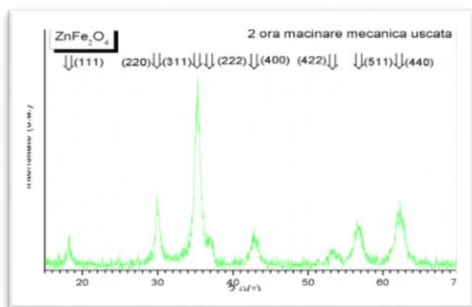


Fig.6
Difractograma de raze X a probei măcinată mecanic timp de 2 h în mediul uscat

Comparând difractograma obținută pe proba măcinată mecanic timp de o oră în mediul uscat (figura 5) cu difractograma de raze X obținută după tratamentul termic aplicat componentelor inițiale (oxizi de start), timp de 8h la o temperatură de 1000 °C, (figura 2), putem afirma că în cazul analizei pe proba măcinată mecanic timp de o oră se observă că maximele difractogramei sunt lărgite, ceea ce semnifică faptul că s-a redus dimensiunea de cristalit. Pe difractograme nu se remarcă alte maxime, reprezentând faptul că nu s-au format alte faze în timpul procesului de măcinare mecanică, totodată ferita de zinc nu s-a impurificat cu alte elemente.

Figura 6 prezintă difractograma de raze X obținută pe proba de ferită de zinc, supusă măcinării mecanice timp de 2h în mediul uscat. Maximele obținute pe proba măcinată timp de 2h în mediul uscat sunt intense și mult lărgite, ceea ce demonstrează că dimensiunea de cristalit s-a diminuat mai mult comparativ cu proba măcinată timp de 1h în mediul uscat (figura 5)

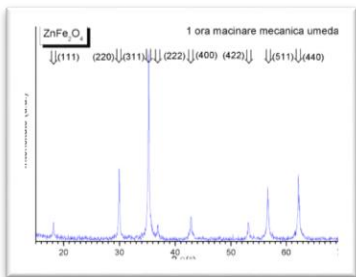


Fig.7 Difractograma de raze X, obținută pentru proba măcinată mecanic timp de 1 oră în mediul umed

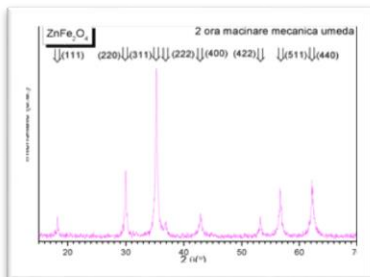


Fig.8 Difractograma de raze X, obținută pentru proba măcinată mecanic timp de 2h în mediul umed

Comparând difractograma obținută pe proba după 1h de măcinare mecanică în mediul umed (figura 7) cu difractograma obținută după tratament termic (figura 2) putem observa faptul că în cazul probei măcinate mecanic, maximele de difracție sunt mai largi decât după aplicarea tratamentului termic, arătând astfel o micșorare a grăunților cristalini. Însă în comparație cu proba măcinată mecanic la același interval de timp însă în mediul umed, maximele de difracție sunt mai înguste, astfel în cazul măcinării mecanice în mediul uscat dimensiunea de cristalit este mai mică.

Figura 8 prezintă maximele înregistrate pentru proba măcinată mecanic timp de 2h în mediul umed. Se poate observa din nou o lărgire a maximelor de difracție comparativ cu proba măcinată în aceleași condiții timp de 1h.

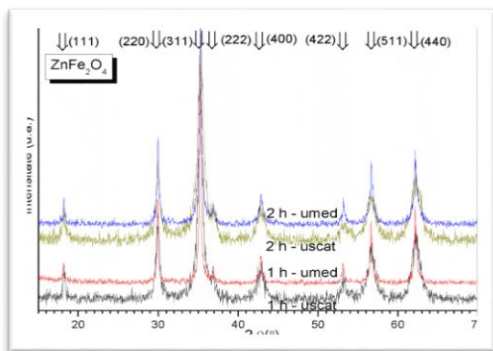


Fig. 9 Difractogramele de raza X obținute pentru probele măcinate timp de 1h, 2h atât în mediul uscat cât și mediul umed

impurificarea probei cu alte elemente.

Nu se observă apariția altor maxime pe difractogramă și nici

Figura 9 ilustrează o viziune de ansamblu a difractogramei de raze X înregistrate pentru probele măcinate atât uscat cât și umed timp de 1 și respectiv 2 ore.

Maximele de difracție se largesc, odată cu creșterea timpului de măcinare, acest fapt indicând reducerea dimensiunii de cristalit. În acest caz dimensiunea medie de cristalite este de 71 nm

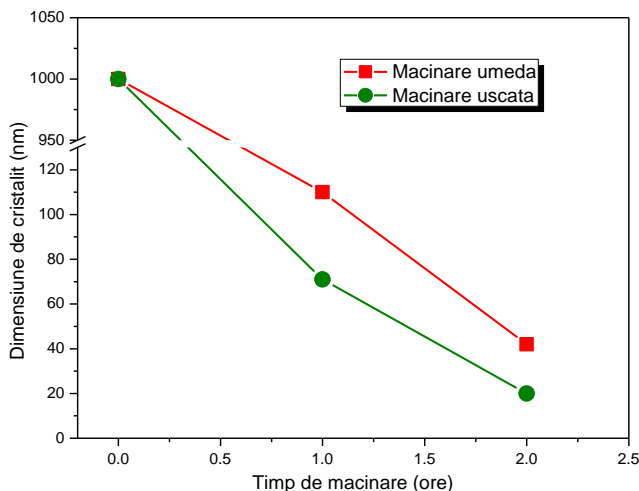


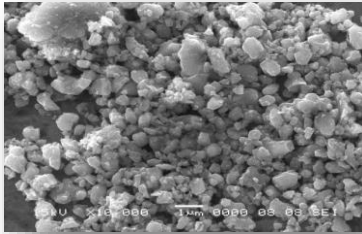
Fig.10 Evoluția dimensiunii de cristalit în funcție de timpul de măcinare

Odată cu creșterea timpului de măcinare dimensiunea de cristalit se reduce în ambele moduri de măcinare, uscată și umedă.

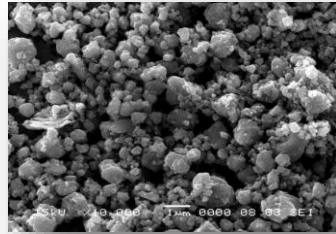
Scăderea dimensiunii de cristalit este mai pronunțată în cazul măcinării uscate. Dimensiunea de cristalit în cazul măcinării uscate ajunge la 20 nm după 2h de măcinare. În cazul măcinării umede dimensiunea de cristalit este mai mult mare, 71 nm. În ambele moduri de măcinare s-a obținut ferită de zinc în stare nanocristalină.

Figura 11 ilustrează imagini obținute la microscopul electronic de baleiaj la mărimi de $\times 10000$ și $\times 50000$, pentru probele măcinate timp de 2 h în mediul umed (a) și (c), și în mediul uscat (b) și (d).

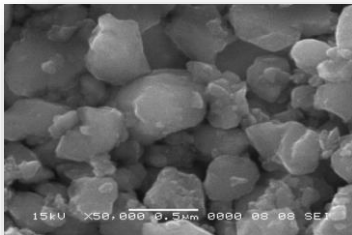
Morfologia pulberilor după 2h de măcinare indică faptul că dimensiunea grăunților s-au micșorat, grăunții au formă neregulată și poliedrică. În cazul probei măcinate în mediul uscat se pot observa unele aglomerări de particule, comparativ cu pulberea măcinată în mediul umed unde aspectul pulberii este mai fin.



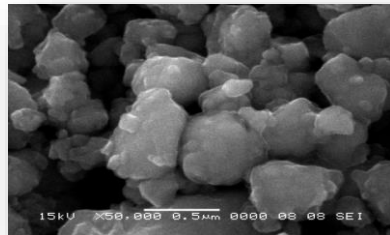
a)



b)



c)



d)

Fig.11 Imagini realizate cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj la mărimi de x10000 și x50000 pe :a) și c) probe măcinate mecanic timp de 2h în mediul umed, b) și d) probe măcinate mecanic timp de 2h, în mediul uscat

Pentru probele măcinate timp de două ore atât umed cât și uscat se pot identifica în imaginile SEM particule ale căror dimensiuni sunt mai mici decât 100 de nanometri. Coroborând aceste rezultate cu cele furnizate de către difractometria de raze X rezultă că ferita obținută prin măcinare în ambele moduri este nanocritalină/nanometrică.

4.2. Caracterizarea stabilității termice a pulberilor tratate termic și măcinate mecanic

Curbele DSC obținute pentru proba tratată termic sunt prezentate în figura 12. Pentru această probă nu este identificat nici un maxim endo sau exoterm în intervalul de temperaturi analizat. În figura

13 sunt prezentate curbele DSC, pentru proba măcinată mecanic timp de 2 h, în mediul uscat.

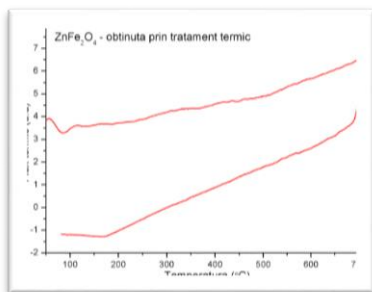


Fig.12 Curbele DSC pentru proba tratată termic timp de 8 h la 1000 °C, înregistrate în timpul încălzirii probei până la 700 °C, în atmosferă de argon

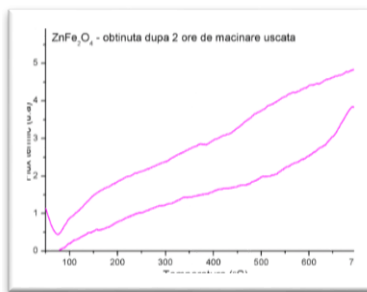


Fig.13 Curbele DSC pentru proba măcinată mecanic timp de 2 h în mediul uscat la 1000 °C, înregistrate în timpul încălzirii probei până la 700 °C, în atmosferă de argon

Rezultatele analizei DSC sunt similare cu cele înregistrate pentru proba tratată termic.

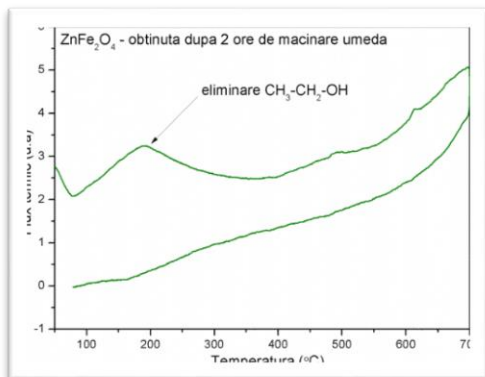


Fig. 14 Curbele DSC pentru proba măcinată mecanic timp de 2 h în mediul umed la 1000 °C, înregistrate în timpul încălzirii probei până la 700 °C, în atmosferă de argon

Curbele DSC pentru proba măcinată mecanic timp de 2 h în mediul umed sunt prezentate în figura 14. Pentru această probă se

observă un maxim exoterm ce începe în jurul temperaturii de 100 °C și se termină după 300 °C. Acest maxim este atribuit eliminării alcoolului etilic din pulberea de ferită de zinc supusă acestui tratament termic.

5. Concluziile cercetării

Rezultate privind studiul pulberilor de ferită de zinc în stare policristalină

- Pulberea de ferită de zinc a fost obținută în stare policristalină în urma unui tratament termic efectuat la 1000 °C timp de 8h, pornind de la doi oxizi;
- Conform analizelor structurale (difracție de raze X) putem afirma că s-a obținut ferită de zinc-ZnFe₂O₄;
- Conform analizelor morfologice și compoziționale efectuate pe proba obținută se observă particule de dimensiuni microne, omogenitatea elementelor chimice și distribuția lor uniformă în probă. De asemenea raportul stoichiometric este respectat;
- Analiza DSC efectuată nu relevă modificări pe intervalul de temperatură analizat.

Rezultate privind studiul pulberilor de ferită de zinc în stare nanocristalină/nanometrică

- În ambele moduri de măcinare s-a obținut după două ore de măcinare ferită de zinc în stare nanocristalină.
- Măcinarea mecanică uscată este mai eficientă în comparație cu măcinarea mecanică umedă, dimensiunea de cristalit a feritei de zinc măcinate uscat fiind mai mică comparativ cu cea obținută prin măcinare umedă pentru același timp de măcinare.
- Din analizele morfologice și compoziționale efectuate pe microzone din probe reiese faptul că particulele au o formă neregulată, poliedrică. Distribuția elementelor chimice, Fe, Zn, O este una uniformă și omogenă.
- Din analiza imaginilor SEM reiese că pulberile măcinate sunt formate din particule ale căror dimensiuni sunt de ordinul nanometrilor și sutelor de nanometri. Acest lucru sugerează faptul că ferita obținută prin măcinare, este în parte nanometrică.
- Analizele DSC nu au pus în evidență nici o modificare termică relevantă a probelor, singura modificare s-a produs în cazul probei măcinate mecanic în mediu umed, unde are loc degajarea alcoolului etilic introdus în etapa de măcinare mecanică.
- Ferita de zinc obținută în ambele moduri de măcinare este nanocristalină/nanometrică.

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