

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E MICROESTRUTURAIS DE FERRITAS Ni-Zn SINTETIZADAS E SINTERIZADAS POR ENERGIA DE MICROONDAS

D. A. Vieira¹, V. C. S. Diniz¹, J-P. L. M. L. Sousa¹, R. H. G. A. Kiminami², D. R. Cornejo³, A. C. F. M. Costa¹
deboradeliv@yahoo.com.br

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP 58109-970 – Campina Grande – Paraíba.

²Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

³Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

Resumo

As ferritas moles (ou soft) como as Ni-Zn são compostos do tipo espinélio, com estrutura cúbica, que exibem uma magnetização permanente, denominada de ferrimagnetismo. Assim, neste trabalho será avaliado a estrutura e propriedades magnéticas de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ preparadas por reação de combustão usando a energia de microondas como fonte de aquecimento e uréia como combustível e após sinterização por energia de microondas. Os pós sintetizados foram compactados por prensagem uniaxial de 260 MPa e sinterizados por energia de microondas a 1200°C/2h. Os pós sintetizados e as amostras após sinterização foram caracterizadas por DRX, MEV e medidas magnéticas. Os difratogramas de raios X do pó e da amostra sinterizada mostraram a presença da fase desejada $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ em ambos os casos. O pó e amostra sinterizada resultaram em valor de M_s de 8,1 emu/g e 67,7 emu/g, respectivamente.

Palavra-chaves: Ferritas Ni-Zn, energia de microondas, reação de combustão, sinterização.

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais tem sido continuamente direcionada para o melhoramento das propriedades físicas dos materiais visando atender a demanda da indústria moderna por materiais avançados que sejam “mais resistentes, leves, rígidos e eficazes” do que os materiais tradicionais. Entre os materiais avançados mais estudados recentemente destacam-se os nanomateriais. Nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões físicas na escala de algumas dezenas de nanômetros ⁽¹⁾.

A redução do tamanho da partícula que constituem a morfologia (tamanho de cristalito) ou tamanho de grão que constitui a microestrutura a dimensões comparáveis aos comprimentos críticos de alguns fenômenos físicos, tais como: comprimento de coerência, livre caminho médio para elétrons e fônons, comprimentos de separação, etc; implica em modificações das propriedades físicas (mecânicas e ópticas, por exemplo) dos sólidos. Assim, os nanomateriais podem ser vistos como verdadeiros laboratórios de física quântica e promissora matéria-prima no desenvolvimento de dispositivos magnéticos, optoeletrônicos, bem como nas áreas de micro-fabricação e bioengenharia ⁽¹⁻³⁾. Melhoramentos significativos nas propriedades físicas dos materiais, como aquelas observadas quando estes se encontram na forma nanométrica, vêm sendo alcançados através de modificações nos seus métodos de fabricação ⁽⁴⁾. Desta forma, a pesquisa científica tem-se voltado para a obtenção de materiais como, por exemplo, as ferritas que fazem parte de um grande grupo de materiais magnéticos em estudo, os quais, devido a suas muitas aplicações, despertam o interesse de inúmeros pesquisadores em estudos de novas técnicas para preparação desses materiais visando a melhoria de suas propriedades.

Dentre as diferentes classes de ferritas, as macias (moles ou soft) como as de níquel e zinco (Ni-Zn) são óxidos do tipo espinélio inverso, isomórficos ao mineral $MgAl_2O_4$, que exibem uma magnetização permanente, denominada de ferrimagnetismo ⁽⁵⁻⁷⁾. Tem-se utilizado uma grande variedade de métodos para preparar nanopartículas de ferritas tais como: a reação de estado sólido convencional ⁽⁸⁾, sol-gel ⁽⁹⁾, co-precipitação ⁽¹⁰⁾, reação de combustão ⁽¹¹⁾, entre outros.

Dentre uma variedade de métodos químicos por via úmida reportados como alternativa para a geração de pós cerâmicos ultra-finos e homogêneos o método de síntese por combustão é um método fácil, seguro e rápido para produção de pós cerâmicos, e possui como vantagens requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos. A alta temperatura da chama de combustão também favorece a eliminação de substâncias voláteis, promovendo pureza aos produtos. O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos ⁽¹²⁾.

Na reação de combustão diferentes formas de aquecimento podem ser utilizadas, como por exemplo, um forno microondas. O processamento por microondas tem diversas vantagens sobre os métodos convencionais, tais como, aquecimento rápido e uniforme, temperaturas mais baixas de sinterização e redução de custos em termos de energia e tempo ⁽¹³⁾.

O aquecimento de um material por irradiação com microondas se dá devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Um importante atributo do aquecimento por microondas é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido, ao contrário do que ocorre quando o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do recipiente de reação para a solução. Assim, o aquecimento por microondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material ⁽¹⁴⁾. Diferente do forno elétrico ou de combustão, onde todos os corpos que estão no interior do forno sofrem aquecimento, no forno de microondas o aquecimento dependerá do material presente no seu interior ⁽¹⁵⁾.

Com base no exposto, o presente trabalho propõe a síntese e sinterização de ferritas de Ni-Zn por reação de combustão usando a energia de microondas e análise da microestrutura, morfologia e propriedades magnéticas dos pós sintetizados e após a sinterização.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados para a síntese dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram o nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH), nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH) e uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (VETEC). Todos os reagentes possuem pureza igual a 98%. A proporção dos reagentes foi calculada de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo a teoria dos propelentes e explosivos ⁽¹⁶⁾ para $\phi = 1$ (relação estequiométrica). Os reagentes (nitratos + combustível) foram misturados em um cadinho tipo sílica vítrea, aquecidos em uma resistência em forma de espiral (temperatura máxima $\approx 600^\circ\text{C}$), em seguida induzido em forno microondas modelo ME27S, marca Eletrolux pré-programado na potência de 450 W e tempo de exposição de 5 minutos até a combustão. Os pós obtidos foram desaglomerados em peneira ABNT nº 325 para posterior caracterização. As amostras de ferritas foram compactadas na forma de pastilhas por prensagem uniaxial em molde de aço com diâmetro de 10 mm, usando uma carga de compactação de 260 MPa, e sinterizadas em forno microondas modelo MFLO1200P, Provecto Analítica – ADA na temperatura de $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. Os pós obtidos e as amostras após a sinterização foram nomeados PA e PS respectivamente. Os dados de difração de raios X dos pós foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo 6000, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, enquanto as amostras de ferrita Ni-Zn após a sinterização foram caracterizadas usando um difratômetro Siemens, modelo D5000, radiação $\text{Cu K}\alpha$. Os aspectos morfológicos dos pós e a microestrutura das amostras sinterizadas, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG. Os parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese, a qual dá um indicativo da energia dissipada pelo material ou simplesmente perdas por histerese) foram obtidos a partir das curvas ou laço de histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese são determinadas pela área da curva *M-H*. O ciclo de histerese magnética dos pós e das amostras após a sinterização de ferrita Ni-Zn foram obtidos por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados

do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha / H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 representa os difratogramas dos pós de ferrita Ni-Zn (PA), e das amostras após a sinterização (PS), ambos em forno microondas.

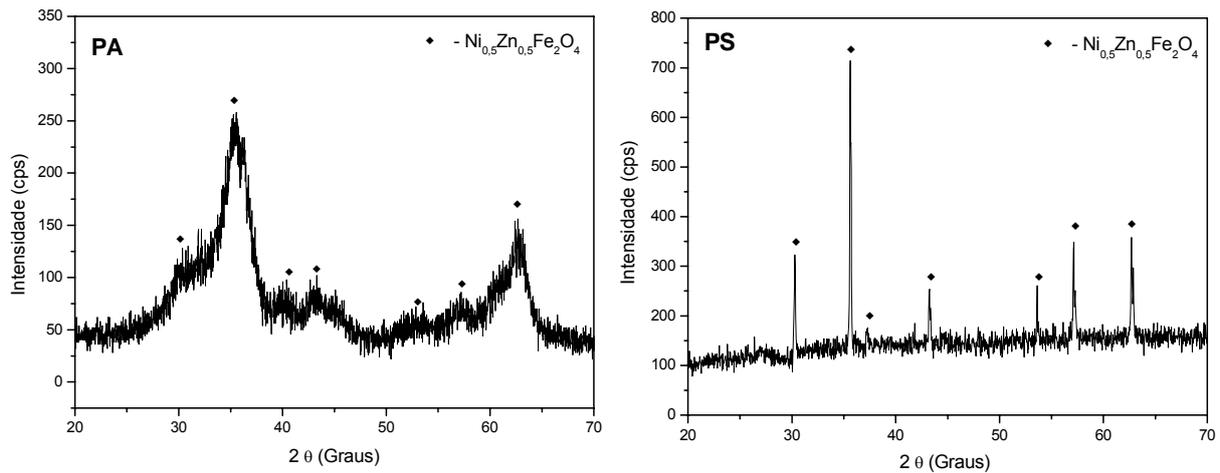


Figura 1 – Difratogramas de raios X do pó obtido após a síntese (PA) e da amostra após sinterização (PS).

De acordo com os difratogramas de raios X, pode-se observar que ocorreu apenas a formação dos cinco principais picos do espinélio $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$, bastante largos, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica das partículas dos pós. Após a sinterização os difratogramas ilustram a formação dos picos bem definidos da ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$, e o conseqüente aumento da cristalinidade da amostra devido ao aumento na intensidade dos picos e diminuição da largura das linhas de difração.

A Figura 2 ilustra as micrografias do pó obtido por reação de combustão (PA) e da amostra após a sinterização (PS).

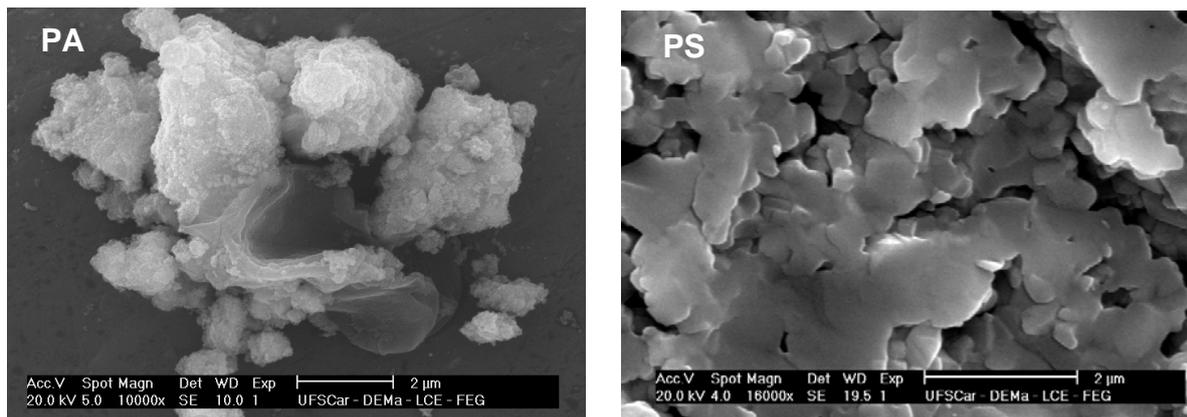


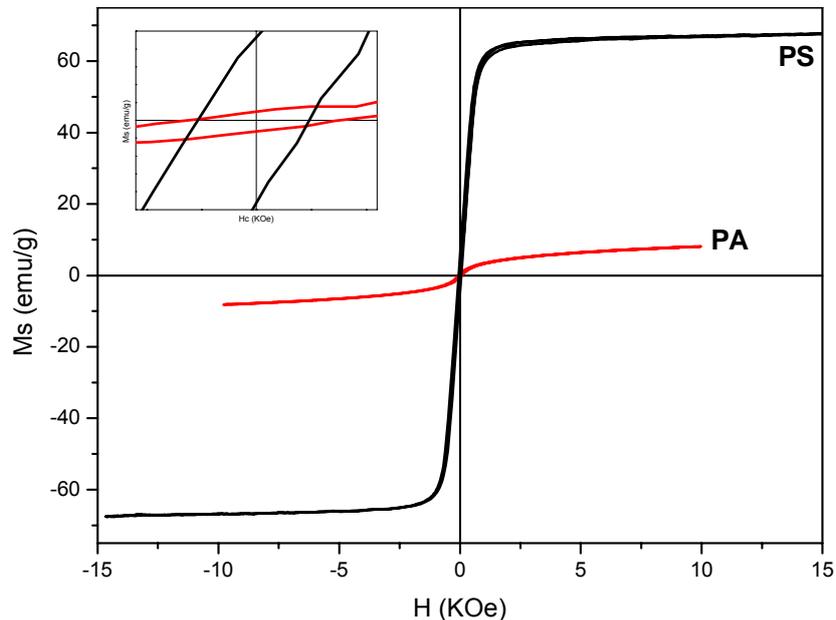
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura do pó obtido (PA) e da amostra após a sinterização (PS).

Por meio das micrografias, verifica-se de maneira geral, que o pó obtido por reação de combustão em microondas, apresenta a formação de aglomerados de formato aproximadamente esférico, com aspecto de novelos (flocos porosos), não densos e com uma distribuição larga de tamanho, ou seja, observa-se a formação de aglomerados menores que $0,1\mu\text{m}$, constituídos de nanopartículas ligadas fracamente, o que os caracteriza como aglomerados como moles, ou seja, de fácil desaglomeração. Esta morfologia é semelhante a morfologia do pó ferrita Ni-Zn sintetizado usando com fonte de aquecimento a resistência espiral e placa de aquecimento ^(17, 18).

A amostra após a sinterização (Figura 2b) apresenta uma microestrutura com início de densificação (formação de pescoço entre partículas, redução da porosidade interpartícula) com formação de grãos aproximadamente hexagonais e uma considerável porosidade intergranular. Esta microestrutura obtida com a sinterização usando energia de microondas mostra que o aquecimento é muito rápido, o que não permite a completa densificação do material (aumento da densidade), necessitando possivelmente de uma menor taxa de aquecimento e um maior tempo de permanência na temperatura de 1200°C . Esta suposição é confirmada quando comparada com a microestrutura deste mesmo sistema sinterizado em forno convencional a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que foi observado uma microestrutura homogênea com grão hexagonais, sem porosidade intergranular e elevada densificação ⁽¹⁸⁾.

A Figura 3 ilustra o laço de histerese do pó e amostra sinterizada da ferrita Ni-Zn, onde se tem o comportamento da magnetização (M_s) em função do campo

magnético aplicado (H), mostrando também a ampliação da região próxima aos eixos cartesianos.



Por meio da curva do pó observa-se um comportamento típico de material superparamagnético, devido os valores de magnetização remanente (M_r) ser desprezível, ou seja, praticamente zero. Em partículas magnéticas muito pequenas, que é o caso das partículas do pó obtido neste trabalho, a direção de magnetização pode atuar por excitação térmica: as partículas têm então um comportamento superparamagnético. Isto, porque as nanopartículas saturadas são espontaneamente desmagnetizadas, ou seja, não existe formação de nenhuma histerese ⁽¹⁹⁾. No entanto, para a amostra após sinterização observou-se característica de material magnético mole, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores magnetização remanente (M_r) ser pequeno, porém diferente de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética, com área interna estreita.

Na Tabela I estão expressos os parâmetros magnéticos do pó obtido e da amostra após sinterizada.

Tabela I – Parâmetros de histerese do pó e da amostra após a sinterização de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

	H (KOe)	Hc (KOe)	Ms (emu/g)	Mr (meu/g)	Mr/Ms	Wb (emu/g x kOe)
PA	9,9	0,06	8,1	0,5	0,06	55,6
PS	14,9	0,05	67,7	4,7	0,06	940,3

Avaliando os parâmetros magnéticos do pó obtido (PA) e da amostra após a sinterização (PS), pode-se observar um grande aumento na magnetização de saturação de aproximadamente 8,37 vezes maior que a magnetização de saturação do pó. Enquanto, a magnetização remanente da amostra foi 88,2% maior que a do pó de ferrita Ni-Zn. O aumento da magnetização de saturação como consequência do aumento do tamanho de cristalito também foi observado por Caizer ⁽²⁰⁾, quando avaliou as propriedades estruturais e magnéticas de pós de $\text{Zn}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que a magnetização de saturação e o campo coercivo para os pós sinterizados a 900, 1100 e 1300°C foram de 47,9; 63,0 e 68,6 meu/g e 34,0; 4,5 e 1,6 Oe.

De uma forma geral, os pós sintetizados por energia de microondas apresentaram promissores para diferentes aplicações, em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e para serem submetidos a sinterização na fabricação de dispositivos, visto a grande probabilidade de se obterem materiais com elevada densidade e boas propriedades em baixa temperaturas de sinterização, por consequência da elevada reatividade das partículas (alta área de superfície).

4. CONCLUSÕES

O método de síntese por reação de combustão em microondas pode ser recomendado como um método promissor visto que a ferrita Ni-Zn foi obtida com sucesso, na forma de pós nanométricos e cristalinos, significativamente mais rápido e possibilitando a obtenção de partículas com estreita distribuição no tamanho. Os pós produzidos por reação de combustão induzida no forno microondas, utilizando uréia como combustíveis foram monofásicos com a presença de fase ferrita Ni-Zn. Os pós obtidos da síntese, mostrou –se de natureza superparamagnética, sendo um material atrativo para uso em catálise, ferrofluidos, sensores magnéticos e após a sinterização, serem utilizados na fabricação de dispositivos magnéticos. Após a

sinterização as amostras demonstraram um elevado aumento na magnetização de saturação em 88,2%.

5. AGRADECIMENTOS

A RENAMI, CNPq, CAPES e PROCAD pelo apoio financeiro da pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- [1]. GLEITER, H. **Progress in Materials Sci.** v. 33, p. 223-315, 1989.
- [2]. TJONG, S. C.; CHEN, H. **Mater Sci. and Engng R-Reports.** v. 45, p. 1-88, 2004.
- [3]. WILLIAM, L.; JOHNSON. *Solid State and Mater. Sci.* v. 1, p. 383-386, 1996.
- [4]. CAMPOS C. E. M. **Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica.** 2005, 190f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- [5]. GRÜNBERGER, W.; SPRINGMANN, B.; BRUSBERG, M.; SCHMIDT, M.; JAHNKE, R. Rubber bonded ferrite layer as a microwave resonant absorber in a frequency range from 3 up to 16 GHz. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 101, p. 173 -174, 1991.
- [6]. GUPTA, S. C.; AGRAWA, N. L. Broad band thin sheet absorbers for S-, C-, X- and Ku- bands. **J. IETE** v. 39, p. 197-200, 1993.
- [7]. PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrites, **J. Magn. Magn. Mater.** v. 215, p. 171-183, 2000.
- [8]. LEE, J.-G.; MINLEE, H.; KIM, C. S. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 900, p. 177-181, 1998.
- [9]. CHEN, D.-H.; HE, X.-R. **Materials Research Bulletin.** v. 36, p. 1369, 2001.
- [10]. DING, J. X.; LIU, Y.; WANG, J.; SHI, Y. **Materials Letters.** v. 44, p. 19, 2000.
- [11]. COSTA A. C. F. M., MORELLI M. R; KIMINAMI R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, vol. 49, p. 133-140, 2003.
- [12]. PAULO E. G. Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico Absorvedor de Microondas, 92 p. (Dissertação - Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [13]. VASCONCELOS, N. S. L. S.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BERNARDI, M. I.; PERRIN, A.; GUILLOUX-VIRY, M.; VARELA, J. A. **Sinterização de filmes finos e LiNbO₃ em forno microondas - estudo da influência da direção do fluxo de calor.** **Cerâmica.** v. 50, p. 128-133, 2004.
- [14]. ROSINI, F.; NASCENTES, C. C.; NÓBREGA, J. A. Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas. **Quim. Nova**, v. 27, n^o. 6, p. 1012-1015, 2004
- [15]. BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Quim. Nova**, v. 24, n^o. 6, p. 901-904, 2001.

- [16]. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture **Combustion. Flame**, v.40, p. 71-79, 1981.
- [17]. BARROS, T. S., **Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. UFCG. Campina Grande, PB.
- [18]. COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn**. 2002. 221f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.
- [19]. GUIMARÃES A. P. Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000.
- [20]. CAIZER C. Structural and magnetic properties of nanocrystalline $Zn_{0.65}Ni_{0.35}Fe_2O_4$ powder obtained from heteropolynuclear complex combination. **Materials Science and Engineering B100**. p. 63-68, 2003

Abstract

The soft ferrites (or soft) and the Ni-Zn type are composed of spinel with cubic structure, which exhibit a permanent magnetization, called ferrimagnetism. Thus, this work will be assessed the structure and magnetic properties of ferrites $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ prepared by combustion reaction using microwave energy as a source of heat and urea as fuel and after sintering by microwave energy. The synthesized powders were compacted by uniaxial pressing. The synthesized powders and the samples after sintering were characterized by XRD, SEM and magnetic measures. The difratogramas X-ray powder and the sintered samples showed the presence of the desired phase $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ in both cases. The powders and sintered samples resulted in the M_s value of 8.09 emu/g and 67.73 emu/g, respectively.

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