AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE FERRITAS NI-ZN SINTERIZADAS POR ENERGIA DE MICROONDAS

Verônica Cristhina S. Diniz¹, Débora A. Vieira^{1,} R. H. G. A. Kiminami², Daniel Reinaldo Cornejo³, Ana Cristina F. M. Costa^{1.} <u>veronicacristhina@hotmail.com</u>

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de

Materiais - UFCG, Av. Prof. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109 -970,

Campina Grande, PB – Telefone: 55-83 33101182.

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de

Materiais, São Carlos - SP, Brasil.

³Universidade de São Paulo, Instituto de Física - USP, 05508-900, São Paulo,

SP, Brasil

RESUMO

As ferritas Ni-Zn apresentam propriedades magnéticas sensíveis à microestrutura e obter uma ferrita com uma microestrutura uniforme é o maior desafio no avanço de novas tecnologias. Assim, este trabalho propõe avaliar a microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn sinterizadas por energia de microondas. As amostras foram sintetizadas previamente por reação de combustão usando uréia e glicina, sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min, e caracterizadas por: densidade, DRX, MEV e medidas magnéticas. Os resultados evidenciam que a amostra sintetizada com glicina apresentou a formação da fase ferrita e traços da fase secundária hematita, com grãos com formato indefinido, e uma elevada porosidade inter e intraganular A amostra sintetizada com uréia apresentou apenas da fase ferrita, com grãos hexagonais, e pouca porosidade intergranular. A amostra sintetizada com uréia apresentou melhores características magnéticas, quando comparado com as amostras sintetizadas com glicina.

Palavras-chave: Ferrita Ni-Zn, sinterização, propriedades.

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 ⁽¹⁾.

Melhoramentos significativos nas propriedades físicas dos materiais, como algumas observadas quando estes se encontram na forma nanométrica, vêm sendo alcançados mediante modificações nos seus métodos de processamento ⁽²⁾.

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 os interesses de inúmeros pesquisadores em estudos de novas técnicas para preparação desses materiais visando à melhoria de suas propriedades.

Dentre as diversas ferritas existentes, quando classificamos com relação a sua estrutura e composição química, as ferritas de níquel e zinco (NiZn)Fe₂O₄, que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso são tecnologicamente importantes devido a sua aplicação em freqüências da ordem de 50kHz, representando cerca de 90% em aplicações nesta ordem de freqüência ⁽³⁾. Contudo estas cerâmicas apresentam propriedades magnéticas muito sensíveis à microestrutura, além disso, obter uma ferrita de alta densidade com uma microestrutura uniforme e controlada tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias. Assim, a busca por melhoria nos métodos de processamento existentes ou desenvolvimento de novos métodos que possam controlar a microestruturas destes materiais e conseqüentemente aperfeiçoar suas propriedades tem sido alvo de inúmeras pesquisas ^(4;5;6).

Durante o processamento usual de materiais cerâmicos, materiais cristalinos ou não cristalinos, estes são compactados e então sinterizados a uma temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência suficiente para desenvolver propriedades adequadas a uma determinada aplicação tecnológica. Dentre as etapas de processamento, a sinterização é uma das mais importantes etapas no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica, visto que ela é determinante nas propriedades e na estrutura do material ⁽¹⁰⁾.

As técnicas de sinterização são usualmente divididas em técnicas tradicionais e técnicas inovadoras. Inovadoras no sentido que elas são recentes e, aparentemente, vêm acompanhadas de efeitos não vistos nas técnicas tradicionais. Como exemplo de técnicas consideradas inovadoras, que

1964

têm dado resultados interessantes, se podem citar a sinterização por microondas, a sinterização por laser e a sinterização por plasma. Como técnica tradicional se pode citar a sinterização em forno resistivo, a sinterização com auxílio de pressão, e a sinterização reativa ⁽¹¹⁾.

O processamento utilizando energia de microondas possibilita acelerar a cinética do processo de sinterização sem conduzir a formação de heterogeneidades microestruturais como crescimento abnormal de grãos ou o desenvolvimento de microestruturas com distribuição de tamanho de grãos multimodais ⁽¹²⁾. Com base nesse contexto, este trabalho propõe realizar um estudo sobre ferritas Ni-Zn sinterizadas por energia de microondas. Objetivando desenvolver materiais com nano ou microestruturas e propriedades magnéticas adequadas para desenvolvimento de materiais magnéticos moles.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais envolvidos na obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn foram: nitrato de níquel hexahidratado (Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$, nitrato de zinco hexahidratado (Zn $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de ferro nonohidratado (Fe $(NO_3)_3$ \cdot 9H₂O), uréia (CO $(NH_2)_2$) e glicina (C₂H₂NO₂). Todos os reagentes químicos utilizados apresentam grau de pureza de 98%. Para realização da síntese foi utilizado um cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os pós de ferrita Ni-Zn foram sintetizados por reação de combustão utilizando energia de microondas como fonte de aquecimento e a glicina e uréia (agente redutor) como combustíveis. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos ⁽¹³⁾. A metodologia detalhada se encontra descrita por VIEIRA (2009). Após a obtenção dos pós, os produtos da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 44 µm) e submetidos à compactação. As amostra foram compactadas em uma prensa uniaxial, na forma de pastilhas com diâmetro de 10 mm e espessura em torno de 5 mm e carga de 260 MPa. As amostras em forma de pastilhas foram sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min, utilizando

energia de microondas num forno modelo MFLO1200P. Esta temperatura foi definida com base nos estudos realizados por Costa ⁽¹⁵⁾.

2.2. Caracterização

A densidade geométrica a verde (g/cm^3) das amostras foi determinada pelo método geométrico por medida da massa (g) por volume (cm³). De acordo com a Equação: D = m / V Equação (1)

Onde: m é a massa em gramas da amostra e V é o volume em g/cm³.

O volume foi calculado usando a área da secção transversal (A) em cm² da amostra multiplicada por sua espessura (e) em cm.

$$V = A x e = \pi R^2 x e$$
 Equação (2)

Onde, R é o raio em cm da amostra.

As medidas de densidade aparente e porosidade aparente foram determinadas pelo método de imersão, de acordo com o princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Utilizou-se uma balança de precisão (marca) de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. A seguinte relação foi empregada de acordo com a Equação 3:

$$Da = \frac{ms}{(mu - mi)} D \qquad \qquad Equação (3)$$

Onde, *ms* foi à massa seca da amostra (g); *mu* foi à massa úmida da amostra (g) após a amostra ter permanecido imersa em água durante 24 horas; *mi* foi à massa da amostra (g) imersa em água; e D foi a densidade (1,0 g/cm³) da água na temperatura em que foi realizada a medição. Mediante este método, foi possível calcular a porosidade aparente (pa) a partir da Equação 4:

pa =
$$\frac{(mu - ms)}{(mu - mi)}$$
x100% Equação (4)

As determinações das fases presentes das amostras sinterizadas foram determinadas utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). A varredura para a obtenção dos difratogramas foi obtida na faixa de 20 a 85°. Para identificação das fases foi utilizado o programa (Pmgr) da Shimadzu com banco de dados JCP2.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise da morfologia das amostras utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips.

Os parâmetros magnéticos das amostras sinterizadas (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 foram determinadas pela área da curva *M-H.* O ciclo de histerese magnética das amostras foi obtido 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 de saturação, α é o parâmetro do ajuste e *H* é o campo aplicado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 exibe os resultados de densidade geométrica a verde (D_V), densidade geométrica após sinterização (D_g), densidade aparente (D_a), porosidade aparente (P_a) e suas respectivas densidades relativas (D_V/D_t) para as amostras referentes aos sistemas Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sinterizadas em forno microondas sintetizados com glicina (G1) e uréia (U1).

De acordo com os resultados da Tabela 1, pode-se verificar que os valores de densidade a verde não apresentaram mudanças significativas para as amostras compactadas a partir dos pós sintetizados com glicina e uréia como combustível. Os valores de densidade a verde relativa para as amostras foram em torno de 50%, o que indicou uma boa compactação das amostras. Este bom resultado pode ser justificado pelo fato que para ambas as amostras

estudadas são compostas por aglomerados moles (facilmente quebrados) de partículas nanométricas ligadas fracamente por forças fracas de Van Der Waals, como relatado por Viera (2009). Tais aglomerados moles de nanopartículas são de tamanhos variados menores que 5 µm e durante a compactação consegue se arranjar de forma adequada dando uma boa densidade a verde.

Tabela 1: Características físicas das amostras sinterizadas a 1200°C/2h, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	Dv	D_V/D_t	Dg	Dg/Dt	Da	D_a/D_t	P_a
	(g/cm³)	(%)	(g/cm³)	(%)	(g/cm³)	(%)	(%)
U1	2,67	50	3,47	65	3,90	73	10,00
G1	3,04	57	3,10	58	3,01	55	38,3
			3				

Densidade Teórica (Dt) = $5,361 \text{ g/cm}^3$ (JCPDS 52-0278)

Com relação à densidade das amostras após sinterização, tanto a densidade geométrica, como a densidade aparente, pode-se observar que para amostra U1 ocorreu um aumento de 15 e 23%, respectivamente. Enquanto, para a amostra G1 estes valores foram baixos, isto é, foi observado apenas uma diferença de 1 e 2%, respectivamente, quando comparado os valores de densidade após sinterização com a densidade a verde das amostras.

Comparando as amostras entre si, U1 e G1, pode-se observar que as amostras sintetizadas com uréia (U1) possibilitaram a formação de amostras após sinterização com uma maior densidade geométrica e densidade aparente, o que conduziu a uma redução da porosidade aparente. Provavelmente, a energia de microondas na temperatura de 1200°C/2h foi suficiente para promover a completa densificação das amostras (U1), sendo necessário apenas mais tempo de exposição para favorecer ao crescimento de grãos, para eliminar toda porosidade intergranular e atingindo a densidade máxima que é em torno de 5,0 g/cm³.

Para as amostras sintetizadas com glicina (G1), o comportamento foi diferenciado, pois provavelmente as amostras devem ter iniciado a formação de pescoço pela difusão interpartícula, formando crescimento de grão sem

retração, ou seja, não eliminado a porosidade intergranular. Este comportamento, pode ser explicado pela diferença na morfologia dos pós sintetizados. Apesar de ambos serem constituídos por aglomerados moles menores que 5 μ m, as amostras apresentaram área superficial bastante diferenciadas, ou seja, 1,65 e 66 m²/g para as amostras sintetizadas com glicina e uréia, respectivamente (14). A amostra com maior área superficial, é mais reativa, favorecendo, assim, uma maior densificação e sinterização.

A Figura 1 exibem os difratogramas de raios-X das amostras de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{4,0}O_4$ sinterizadas a 1200° C/2h em forno microondas sintetizada com glicina (G1) e uréia (U1) respectivamente. Podese observar, que a amostra G1, apresentou a formação da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_3O_4$ (ficha padrão JCPDF 52-0278) e traços da fase secundária hematita (ficha padrão JCPDF 89-8104). Enquanto a amostra U1, apresentou apenas a formação da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_3O_4$ (ficha padrão JCPDF 52-0278). Todos os picos apresentam-se com elevada intensidade o que caracteriza as amostras como cristalinas.



Figura 1- Difratogramas de raios-X das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas em forno microondas, sintetizada (a) com glicina e (b) com uréia.

Vieira (2009), quando estudou a obtenção de pós de ferritas Ni-Zn por reação de combustão utilizando a energia de microondas como fonte de aquecimento, reportou apenas a formação discreta dos picos do espinélio Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ bastante alargados, no caso da ferrita sintetizada com uréia e para a composição sintetizada com glicina reportou a formação majoritária da fase Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ e das fases hematita (Fe₂O₃) e níquel (Ni).

1969

Comparando os difratogramas da Figura 1 com os difratogramas de raios-X das amostras de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ reportados por Vieira (2009), verifica-se que a temperatura de 1200°C/2h favoreceu na formação da fase ferrita apresentando picos bem intensos e o aumento da cristalinidade desta fase para a amostra U1, enquanto para a amostra G1 observou-se que a temperatura de 1200°C/2h possibilitou a introdução do Ni na rede da ferrita e aumento da cristalinidade tanto da fase ferrita como da hematita.

As Figuras 2 (a) e (b) exibem a microestrutura da ferrita Ni-Zn, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras U1 e G1 respectivamente.



Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas: (a) U1 e (b) G1.

Por meio da micrografia da amostra U1 verifica-se de maneira geral, que apresentou uma boa densificação, mostrando a formação de grãos de formato hexagonal e esférico e pouca porosidade intergranular. Comparando com a micrografia da amostra G1 verifica-se de maneira geral, que amostra apresentou a formação de grão com formato não definido, com presença de uma elevada porosidade inter e intraganular. Observa-se que ocorreu crescimento de grão sem eliminação da porosidade interpartícula, o que resultou nos baixos valores de densidade reportados anteriormente.

As Figuras 3 (a) e (b) ilustram a dependência da magnetização de saturação (Ms) em função do campo magnético aplicado (H) para as amostras provenientes dos pós sintetizados com uréia e glicina, respectivamente, após a sinterização em forno microondas a 1200°C/2h. Por meio das curvas M x H, foi

possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (Hc), magnetização remanescente (Mr) e magnetização de saturação (Ms).



Figura 3 (a) e (b) - Curvas de histereses das amostras sinterizadas a 1200°C/2h em energia de microondas, sintetizados (a) com uréia e (b).glicina

Por meio das curvas de histereses observa-se que, a amostra U1 apresentou melhor comportamento e mais promissor com relação à magnetização de saturação e ao campo desmagnetizante Hc, quando comparado com a amostra G1. Este comportamento foi atribuído à característica extrínseca ocorrida durante o processamento, ou seja, a amostra U1 levou a formação de uma microestrutura homogênea, com grãos hexagonais definidos e baixa porosidade intergranular. Além disso, a amostra mostrou a formação apenas da fase ferrita Ni-Zn. Para a amostra G1 à microestrutura mostrou a formação de grãos grandes, porém a elevada porosidade inter e intragranular associada à presença da segunda fase hematita resultaram nos baixos valores dos parâmetros magnéticos comparados com a amostra U1.

Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na Tabela 2 para as amostras após sinterização em forno microondas a 1200°C/2h.

Ao analisar os resultados dos parâmetros magnéticos observa-se que ambas as amostras apresentaram valores coerentes para aplicação em dispositivos magnéticos moles. Porém, foi observado um aumento de 38.6 %

1971

na magnetização de saturação e uma redução de 64,7 % no campo coercivo quando comparados às amostras U1 com G1. Indicando, assim, que a amostra U1 foi mais promissora para fabricação de dispositivos magnéticos moles.

Tabela 2 - Parâmetros de histerese dos pós de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizados em forno microondas a 1200°C/2h.

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms
U1	70	13	0,06	0,3
G1	43	15	0,17	0,3

4. CONCLUSÕES

A amostra sintetizada com uréia possibilitou a formação de amostra com uma maior densidade geométrica e densidade aparente, o que conduziu a uma redução da porosidade aparente, quando comparado com a amostra sintetizada com glicina. A amostra sintetizada com glicina apresentou a formação da fase Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄ e traços da fase secundária hematita, com formação de grão de formato não definido, com presença de uma elevada porosidade inter e intragranular A amostra sintetizada com uréia, após sinterização apresentou apenas a formação da fase Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₃O₄, com boa densificação, mostrando a formação de grãos de formato hexagonal e esférico e pouca porosidade intergranular As medidas magnéticas mostraram que, a amostra sintetizada com uréia apresentou melhor comportamento magnético após sinterização, e mais promissor com relação a magnetização de saturação e ao campo desmagnetizante Hc, quando comparado com a amostra sintetizada utilizando glicina..

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI-CNPq, INAMI-CNPq, ao PROCAD/NF-CAPES, pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) GLEITER, H. Nanocrystalline materials, Progress in Materials Sci. v. 33, p. 223-315, 1989.

(2) CAMPOS, C. E. M. Estudo de propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, SC. 2005

(3) TSAY, C. Y. et al. **Microwave sintering of NiCuZi ferrites and multiplayer chip inductors.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 209, p. 189-192, 2000.

(4) LIMA, U. R; BEZERRA, M. J. O. S; PESSOA, R. C; NASAR, M. C; NASAR, R. S; RESENDE, M. C. **Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo método dos Citratos Precursores**. 17 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais XVII, Foz do Iguaçu-PR, 2006.

(5) BEZERRA, M. J. O. S; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; REZENDE, M. C.;
LIMA, U. R.; RODRIGUES, M. K. C. Síntese da Ferrita de MnZn na composição Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ pelo método dos citratos precursores.
17°Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais: XVII, Foz do Iguaçu-PR, 2006.

(6) REDDY, M. P.; MADHURI, W.; RAMANA, M. V.; REDDY, N.R.; KUMAR, K.V.S.; MURTHY, V.R.K.; REDDY, R.R. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of NiCuZn and MgCuZn ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials; v.322, p.2819-2823, 2010.

(7) COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G.
A.. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 256, p. 174–182, 2003.

(8) BARROS T. S.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Preparação de Zno Via Reação de Combustão Utilizando Diferentes Condições de Aquecimento. 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. p. 2241-2250.2006

(9) COSTA, A. C. F. M., LULA, R. T., KIMINAMI, R. H.G. A., GAMA, L., F. V., DE JESUS, A. A., ANDRADE, H. M. C. Preparation of nanoestructure

NiFe₂O₄ Catalysis combustion reaction. Journal Materials of Scienc. v.41, p 4871-4875, 2006.

(10) GROENOU, A. B. V.; BONGERS, P. F.; STUIJITS, A. L. Magnetism microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. Materials Science and Engineering, v. 3, p. 317, 1969.

(11) BRITO F. I.G; MEDEIROS K. F. LOURENÇO, J. M. **Um estudo teórico** sobre a sinterização na metarlugia do pó. Holos. Ano 23, v.3; 204.2007

(12) JANNEY, M. A.; CALHON, C.L.; KIMREY, H.D. **Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, zirconia-8 mol% yttria**. Journal of the American Ceramic Society, v. 75, n. 2, p. 341-346, 1992.

(13) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. Combustiom Flame, 40 1981.

(14) VIEIRA, D. A. **Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn.** Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina grande, PB. 2009.

(15) 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.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL EVALUATION AND MAGNETIC Ni-Zn FERRITE SINTERED BY MICROWAVE ENERGY

The present Ni-Zn ferrite magnetic properties sensitive to microstructure and obtain a ferrite with a uniform microstructure is the biggest challenge in the advancement of new technologies. This study proposes to evaluate the microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite sintered by microwave energy. The samples were previously synthesized by combustion reaction using urea and glycine, with 1200°C/2h sintered at a heating rate of 5°C/min, and characterized by density, XRD, SEM and magnetic measurements. The results show that the sample synthesized with glycine showed the formation of ferrite phase and traces of secondary phase hematite, grains with undefined format, and a high porosity and inter intraganular. The sample synthesized with urea gave only the ferrite phase, with hexagonal grains, and low intergranular porosity. The sample synthesized with urea showed better magnetic characteristics when compared with the samples synthesized with glycine.

Keywords: Ni-Zn ferrite, sintering, properties.