

SINTERIZAÇÃO DE FERRITAS $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS: AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA

Diniz, V. C. S.¹; Vieira, D. A.²; Kiminami, R. H. G. A.³; Cornejo, D. R.⁴;
Costa, A. C. F. M.¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande – Departamento de Engenharia de Materiais - Av. Aprígio Veloso, 882; Campina Grande – PB.

²Universidade Federal da Paraíba – Departamento de Engenharia de Materiais - Cidade Universitária - João Pessoa - PB

³Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais - Rod. Washington Luís, km 235, São Carlos – SP.

⁴Instituto de Física - USP, São Paulo, SP, Brasil.

veronicacristhina@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho propõe avaliar o efeito da sinterização em micro-ondas nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas Ni-Zn. As amostras foram sinterizadas a 1000 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de 50°C/minutos e caracterizadas por densidade e porosidade aparente, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas. Os resultados indicam que os valores de densidade e porosidade aparente foram de 4,5 e 4,7 g/cm³ e 3,5 e 1,9%, para as temperaturas de sinterização de 1000 e 1200°C respectivamente. A formação da fase ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi identificada para todas as condições de sinterização, cujos valores de magnetização de saturação foram de 60 e 68 emu/g para as temperaturas de sinterização de 1000 e 1200°C respectivamente.

Palavras-Chave: sinterização, energia de micro-ondas, ferrita Ni-Zn.

INTRODUÇÃO

As ferritas Ni-Zn são uma classe de materiais cerâmicos ferrimagnéticos, muito promissoras em virtude de sua estrutura possuir estabilidade termodinâmica, atividade eletrocatalítica e resistência à corrosão. Esta cerâmica magnética é de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais de dimensões nanométricas, uma vez que permite controlar suas propriedades como, por exemplo, a anisotropia magnética e a magnetização de saturação ⁽¹⁾, podendo serem utilizados nas mais diversas aplicações como: gravação magnética ⁽²⁾; catálise ⁽³⁾; separação magnética ⁽⁴⁾; ferrofluidos ⁽⁵⁾, absorvedores de radiação eletromagnética ⁽⁶⁾, e aplicações biomédicas, tais como, hipertemia ⁽⁷⁾.

Com isso o interesse pelo estudo do processamento dessas cerâmicas magnéticas tem sido alvo de inúmeras pesquisas científicas, uma vez que a forma de processamento influencia diretamente nas propriedades finais dos materiais. Dentro das técnicas de processamento, uma das etapas que vem sendo bastante estudada é a sinterização por energia de micro-ondas. Esta técnica tem sido reconhecida mundialmente como um novo método para o aquecimento e sinterização de uma variedade de materiais, o qual proporciona vantagens que não são observadas em processos convencionais de sinterização. Como exemplo, temos o maior processo de difusão dos íons metálicos; taxas de aquecimento muito rápidas, o que reduz o tempo de processamento, além de proporcionar a formação de nanoestruturas; e reduzido consumo de energia e custo de processamento ^(8; 9).

Com base neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da sinterização em micro-ondas nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas Ni-Zn.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada neste estudo foi uma ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ previamente sintetizada por reação de combustão utilizando energia de micro-

ondas fornecida pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da UFCG, apresentando área de superfície de $66 \text{ m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula de 17 nm ⁽¹⁰⁾. A metodologia detalhada se encontra descrita por Vieira (2009).

A ferrita como recebida (granulometria passada na malha 325 mesh, $44 \mu\text{m}$) foi compactada com 200 MPa, em uma prensa isostática modelo CP 360 na forma de disco de 10 mm de diâmetro e espessura de 5 mm. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas por energia de micro-ondas em um forno de modelo Cober Eletronics, MS6K, a 2,45 GHz nas temperaturas de 1000 (M1000) e 1200°C (M1200), por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de $50^\circ\text{C}/\text{minutos}$.

A densidade geométrica antes e após sinterização (g/cm^3) das amostras foi determinada pelo método geométrico por medida da massa (g) por volume (cm^3). De acordo com a Equação:

$$D = m / V \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: m é a massa em gramas da amostra e V é o volume em g/cm^3 .

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 2:

$$D_a = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} D \quad \text{Equação (2)}$$

Onde, m_s foi à massa seca da amostra (g); m_u foi à massa úmida da amostra (g) após a amostra ter permanecido imersa em água durante 24 horas; m_i foi à massa da amostra (g) imersa em água; e D foi a densidade ($1,0 \text{ g}/\text{cm}^3$) da água na temperatura em que foi realizada a medição. Mediante este método, foi possível calcular a porosidade aparente (p_a) a partir da Equação 3:

$$p_a = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100\% \quad \text{Equação (3)}$$

A caracterização das amostras foi feita por difração de Raios X (DRX) em um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando fonte de radiação monocromática (Cu-K α de $\lambda = 1,5418$) com varredura de 15 a 85 graus. Os

aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG. Os parâmetros magnéticos foram obtidos a partir do ciclo de histerese magnética usando de um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 exibe os resultados de densidade geométrica antes (D_V) e após sinterização (D_g), densidade aparente (D_a), porosidade aparente (P_a) e suas respectivas densidades relativas (D_V/D_t ; D_g/D_t ; D_a/D_t) para as amostras referentes ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizada em micro-ondas nas temperaturas de 1000 (M1000) e 1200°C (M1200) por um tempo de exposição de 20 minutos, respectivamente, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

TABELA 1: Características físicas das amostras sinterizadas em forno micro-ondas.

| | D_V | D_V/D_t | D_g | D_g/D_t | D_a | D_a/D_t | P_a |
|---------------------------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|-------|
| $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ | (g/cm ³) | (%) | (g/cm ³) | (%) | (g/cm ³) | (%) | (%) |
| M1000 | 2,45 | 46 | 4,13 | 77 | 4,52 | 79 | 3,5 |
| M1200 | 2,36 | 44 | 4,35 | 81 | 4,79 | 89 | 1,9 |

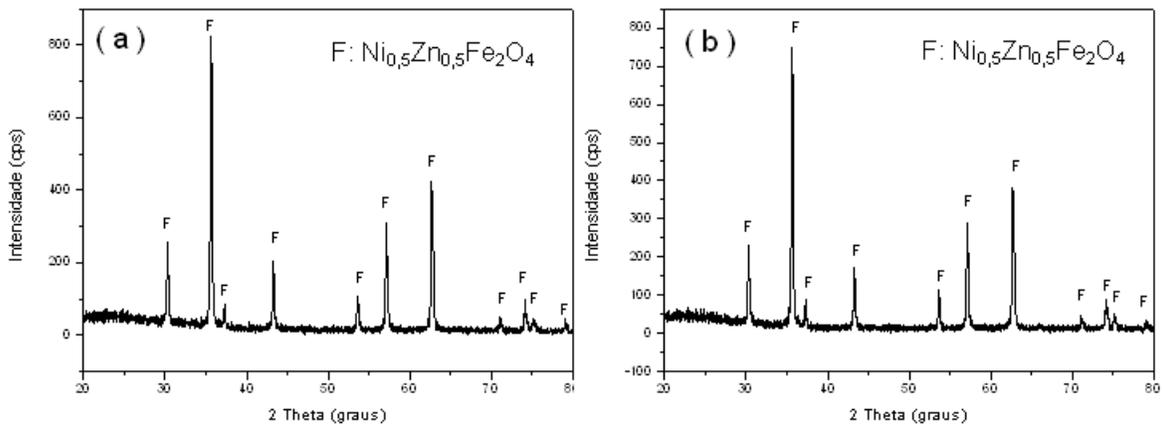
Densidade Teórica (D_t) = 5,361 g/cm³ (JCPDS 52-0278)

De acordo com os resultados da Tabela 1, pode-se verificar que as densidades das amostras antes da sinterização (D_V) indicaram uma uniformidade na compactação, uma vez que ambas apresentaram valores de densidade a verde relativa de aproximadamente 50%, ou seja, não apresentaram mudanças significativas. Com relação à densidade das amostras após sinterização (D_g) e densidade aparente (D_a), observa-se que o aumento da temperatura de sinterização não provocou uma variação significativa nos valores da densidade, pois esse aumento proporcionou apenas uma leve variação no valor da densidade de 4 e 10%, respectivamente. De uma forma geral, a sinterização em micro-ondas

proporcionou a obtenção de amostras com altos valores de densificação, obtidas em um curto tempo de processamento.

A Figura 1 exibe os difratogramas de raios-X das amostras de ferrita com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 1000 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min. Pode-se observar, que todas as amostras apresentam a formação da fase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ identificada mediante a ficha padrão JCPDF 52-0278, com todos os picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a possível cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais, não observando portanto significativa diferença nos resultados estruturais com a variação da temperatura de exposição.

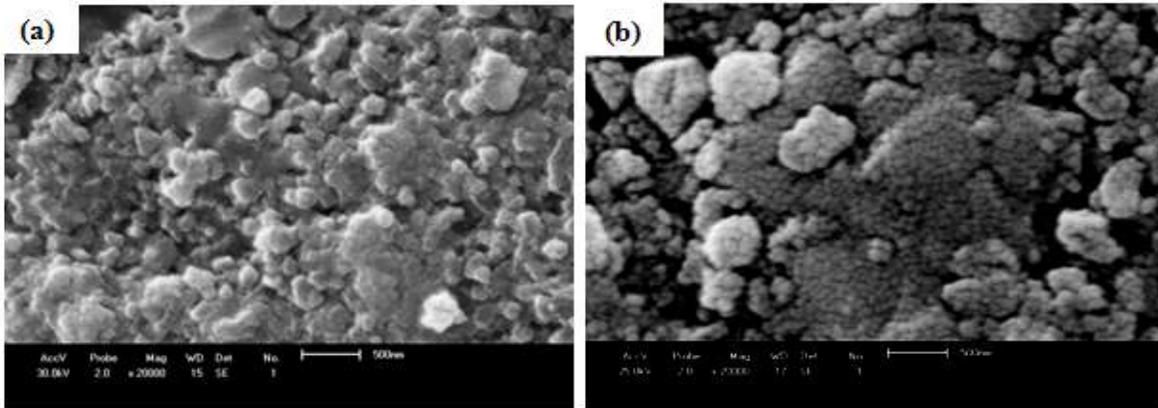
FIGURA 1: Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 1000 e 1200°C, fixando o tempo de 20 minutos.



A Figura 2 exibe as micrografias das amostras de ferrita com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 1000 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos. Em relação à amostra sinterizada 1000 observa-se de uma forma geral uma microestrutura heterogênea de formato irregular, com a presença de poros intergranulares, com tamanho médio de grãos de aproximadamente 64nm. Com relação à microestrutura da amostra sinterizada a 1200°C, apresenta-se de forma diferenciada quando comparada com a amostra

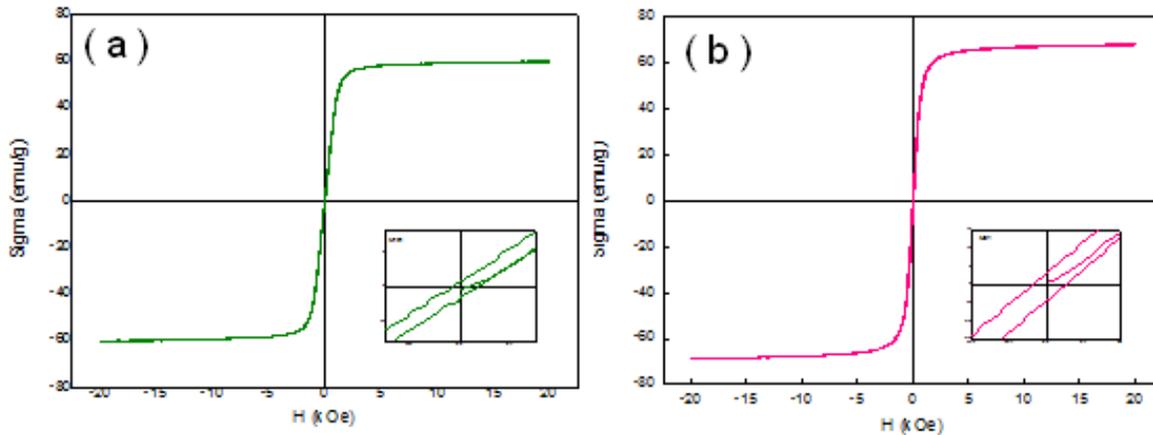
sinterizada a 1000°C, observa-se de uma forma geral uma microestrutura homogênea com grãos de formato arredondado, e a presença de poros intergranulares, com tamanho médio de grão de 65nm.

Figura 2: Micrografias das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 1000 (a) e 1200°C (b), fixando o tempo de 20 minutos.



A Figura 3 exibe as curvas de histereses das amostras de ferrita com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 1000 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos. As histereses referentes às amostras sinterizadas nas temperaturas de 1000 e 1200°C ilustradas na Figura 3, apresentaram curvas bastante estreita com baixos valores de magnetização remanescente (M_r) e de campo coercivo (H_c) e esse comportamento é característico de um material magnético mole, ou seja, materiais que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade.

Figura 3: Histereses das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 1000 (a) e 1200°C (d), fixando o tempo de 20 minutos.



Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir das curvas de histerese encontram-se dispostos na Tabela 2, para a amostra de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada em forno micro-ondas a 1000°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABELA 2: Parâmetros de histerese de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada em forno micro-ondas a 1000°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

| | M_s | M_r | H_c | M_r/M_s | W_b |
|---|---------|---------|-------|-----------|---------------|
| $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | (emu/g) | (emu/g) | (kOe) | | (emu/g x kOe) |
| M1000 | 60 | 0,78 | 0,036 | 0,013 | 1278 |
| M1200 | 68 | 2,54 | 0,015 | 0,047 | 1117 |

Mediante os parâmetros obtidos nas histereses, em relação à magnetização de saturação, observa-se que as amostras sinterizadas na temperatura de 1000°C e 1200°C apresentaram valores aproximados não havendo mudanças significativas, obtendo um aumento de 11% no valor da magnetização de saturação com o aumento da temperatura. Sujatha et al. (2012), avaliaram o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades eletromagnéticas de ferritas $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e observaram que o aumento da temperatura de

sinterização de 900 à 1030 por 1 hora também acarretou na elevação da magnetização de saturação com o valor máximo de 76 emu / g.

Em relação ao campo coercivo (H_c) observou-se que com a variação do tempo de exposição não ocorreram mudanças significativas, porém com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu uma diminuição nos valores do campo coercivo. Esse comportamento também foi observado por Ahmad et al. (2012), quando avaliaram o efeito da temperatura de sinterização em uma hexaferrita ($BaCo_2Fe_{16}O_{27}$), os autores analisaram que com o aumento da temperatura ocorreu a diminuição da coercividade.

CONCLUSÕES

De acordo com os dados expostos no trabalho, pode-se concluir que o aumento da temperatura de sinterização provocou uma leve variação no valor da densidade e porosidade aparente. As amostras apresentaram a formação da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, independente do aumento da temperatura de sinterização. A sinterização utilizando a energia de micro-ondas proporcionou a retenção da microestrutura, favorecendo a formação de amostras com nanogrãos, em um rápido tempo de processamento. As amostras apresentaram comportamento de um material magnético mole, com magnetização de saturação de 60 e 68 emu/g para as temperaturas de sinterização de 1000 e 1200°C respectivamente.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010-2022. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. Disponível em: <http://www.cgee.org.br> acesso em 11 de setembro de 2012.
- (2) LI, Y.Q., HUANG, Y., N, QI, S.H., NIU,F.F. NIU,L. Preparation, and magnetic and electromagnetic properties of La-doped strontium ferrite films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.323, p. 2224–2232, 2011.
- (3) LIN, KUEN-SONG; ADHIKARI, A. K., ZONG-YAN TSAI, YU-PEI CHEN, TZU-TING CHIEN, HUNG-BIN TSAI. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanocatalysts for CO₂ decomposition . *Catalysis Today*, v. 174, p. 88-96, 2011.
- (4) AZIZ, A. A.; YONG, K. S.; IBRAHIM, S.; PICHIAH, S. Enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of nitrogen doped titania photocatalyst supported on strontium ferrite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199 – 200, p. 143 - 150, 2012.
- (5) CABUIL V.; DUPUIS V.; TALBOT D.; NEVEU S. Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 1238-1241, 2011.
- (6) WEI, C., SHEN, X., A, SONG, F. A ,ZHU, Y. B, WANG, Y. C. Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄/a-Fe microfibers. *Materials and Design* V.35, p. 363–368, 2012.
- (7) KUMAR, C. S.S.R., MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 63, p. 789–808. 2011
- (8) HINES J., NICKELS L. Hot topic the growth of high temperature microwave technology. *Metal Powder.Report*, v.66, p.7-9, 2011.
- (9) MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, v. 53, p. 1-10, 2007.

- (10) 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.
- (11) SUJATHAA, CH.; REDDY, K. V.; SOWRIBABUA, K.; REDDY, A. R. C.; RAO, K.H. Effect of sintering temperature on electromagnetic properties of NiCuZn ferrite. *Ceramics International*. doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.087; 2012.
- (12) AHMAD, M.; ALI, I.; AEN, F.; ISLAM, M.U.; ASHIQ, M. N.; ATIQ, S. W.; RANA, M.U. Effect of sintering temperature on magnetic and electrical properties of nano-sized Co₂W hexaferritas. *Ceramics International*, v. 38, p. 1267-1273, 2012.

**SINTERING FERRITE Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ FOR ENERGY
MICROWAVE: EVALUATION MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC**

This study proposes to evaluate the effect of microwave sintering on the microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite. The samples were sintered at 1000 and 1200°C for an exposure time of 20 minutes, with rate 50°C/minutes and characterized by apparent density and porosity, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and magnetic measurements. The results indicate that the values of density and apparent porosity were 4,5 and 4,7 g/cm³ and 3,5 to 1,9% for sintering temperatures of 1000 and 1200°C respectively. The formation of the ferrite phase Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ been identified for all conditions of sintering, whose saturation magnetization values were 60 and 68 emu / g for sintering temperatures of 1000 and 1200°C respectively.

Keywords: sintering, microwave energy, Ni-Zn ferrite.