

## Estudo microestrutural e magnético de ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas por energia de micro-ondas

V. C. S. Diniz<sup>1</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>2</sup>, D. R. Cornejo<sup>3</sup>, A. C. F.M Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande  
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos,  
CEP 13565-905, São Carlos – SP.

<sup>3</sup>Instituto de Física - USP, CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

(Recebido em 15/09/2014; revisado em 27/09/2014; aceito em 18/10/2014)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O estudo do processamento das ferritas Ni-Zn é de extrema importância para melhoria de suas propriedades magnéticas, pois as mesmas são diretamente influenciadas pela microestrutura final do material. Neste trabalho foi avaliado a influência do tempo de exposição na etapa de sinterização de ferritas Ni-Zn por energia de micro-ondas, e sua subsequente caracterização microestrutural e magnética. As amostras de ferrita Ni-Zn foram sinterizadas utilizando a energia de micro-ondas na temperatura de 1200°C e tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente. Em seguida foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas. Diante dos resultados observou-se que todas as amostras obtiveram a formação da fase  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com todos os picos com alta intensidade. Foi possível a obtenção de uma nanoestrutura com magnetização de saturação máxima de 71 emu/g para a amostra sinterizada no maior tempo de exposição.

**Palavras-chave:** Ferrita Ni-Zn; sinterização; energia de micro-ondas.

### Abstract:

The study of the processing of Ni-Zn ferrite is of extreme importance to improve its magnetic properties, as they are directly influenced by the final microstructure of the material. This study evaluated the influence of exposure time in the sintering of Ni-Zn ferrite phase by microwave energy, and its subsequent microstructural characterization, and magnetic. The samples of Ni-Zn ferrite were sintered using microwave energy at a temperature of 1200 °C and an exposure time of 10, 20 and 30 minutes, respectively. Then were characterized by X-ray diffraction spectroscopy, scanning electron microscopy and magnetic measurements. With the results, it was observed that all samples obtained from the formation  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  phase with all high intensity peaks. It was possible to obtain a nanostructure with maximum saturation magnetization of 71 emu / g for the sample sintered in longer exposure time.

**Keywords:** Ni-Zn ferrite; sintering; microwave energy.

### 1. Introdução

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, também conhecidos como materiais magnéticos moles, por apresentarem uma facilidade em magnetização e desmagnetização sem grandes perdas magnéticas. Possuem configuração cúbica do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO, e  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  [1,2].

Esses materiais apresentam excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica (105  $\Omega\text{m}$ ), permeabilidade magnética relativa [3], baixa coercividade magnética, 30 A/m, [3], baixas perdas por histerese e corrente parasita ( $38 \times 10^{-4}$ )

na frequência de 10kHz [4], dureza mecânica, estabilidade química, e alta resistência à corrosão.

Com isso, estes materiais vêm despertando muito interesse nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos ramos de telecomunicações, dispositivos de micro-ondas, barras para antenas, bem como em cabeças de leitura e gravação magnética de alta velocidade, filtros para eliminação de ruídos e como materiais absorvedores de radiação eletromagnética [5]. Além destas aplicações, também são encontrados potencialmente útil na catálise [6], aparelhos eletrônicos [7], transformadores de alta frequências [8]. Essas aplicações envolvem milhões de dólares/ano com a comercialização desses produtos.

\*Email: [veronicacristhina@hotmail.com](mailto:veronicacristhina@hotmail.com) (V. C. S. Diniz)

Contudo as propriedades magnéticas das ferritas, dependem fortemente de sua microestrutura. Logo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final é formada.

Dentre as etapas de processamento, a sinterização é uma que merece destaque, por ser responsável pela complexidade de mecanismos envolvidos durante o processo de densificação dos materiais cerâmicos. Entre as técnicas de aquecimento utilizada na sinterização dos materiais, uma que vem se destacando nos últimos anos é o aquecimento do material por irradiação com, micro-ondas. O processamento utilizando a tecnologia de micro-ondas é mais eficiente energeticamente do que métodos convencionais e até 10 vezes mais rápido [9].

A sinterização por micro-ondas proporciona muitas vantagens em termos de aumento de cinética dos processos de difusão melhoradas, redução do consumo de energia e custo de processamento, elevadas taxas de aquecimento e os tempos de processamento significativamente reduzidos [10].

Com base neste contexto este trabalho propõe avaliar a influência do tempo de exposição na etapa de sinterização de ferritas Ni-Zn por energia de micro-ondas, e sua subsequente caracterização microestrutural, e magnética, visando aplicação para materiais magnéticos moles.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras de ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas por reação de combustão utilizando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento e a uréia (agente redutor) como combustível, possuiu área superficial de  $66\text{m}^2/\text{g}$  e tamanho de partícula de 17nm. A metodologia detalhada se encontra descrita por Vieira [11]. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos [12]. As amostras foram compactadas isostaticamente na forma de pastilhas com diâmetro de 10 mm e espessura em torno de 5 mm, utilizando uma carga de 200 MPa. Em seguida foram sinterizadas utilizando energia de micro-ondas em um forno de modelo Cober Electronics, MS6K, a 2,45 GHz e temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 10, 20, 30 minutos, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente.

As amostras sinterizadas foram caracterizados por difração de raios-X (difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA) para determinação das fases formadas, tamanho de cristalito e cristalinidade. O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do alargamento de raios-X (d311), através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) usando-se a equação de Scherrer [16]. As medidas de densidade aparente foram determinadas pelo método de imersão, valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Os aspectos morfológicos das microestruturas das amostras de ferritas foram analisados pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca

SHIMADZU, modelo Superscan SS-500. Os parâmetros magnéticos (coercividade ( $H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e área da curva de histerese ( $W_A$ )) foram obtidos a partir das curvas de histerese magnetização ( $M$ ) em função do campo externo aplicado ( $H$ ) (ciclo de histerese  $M \times H$ ), observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. O ciclo de histerese magnética da ferrita Ni-Zn foi obtido utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EG&G PAR 4300. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com campo máximo aplicado de 20 kOe. A taxa de varredura do campo foi de  $33\text{Oe}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 exibe a curva de densificação 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  $1200^\circ\text{C}$  por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ .

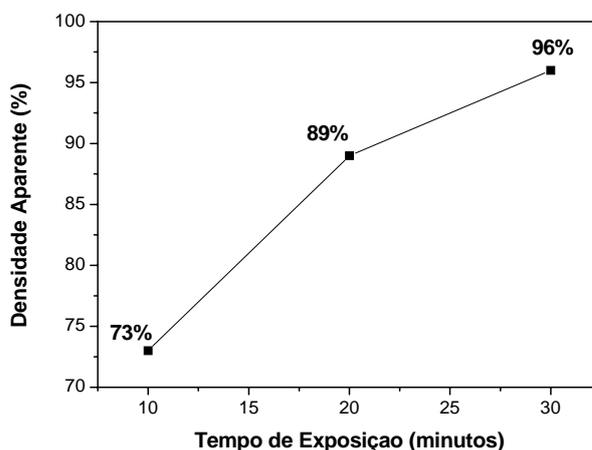


Figura 1. Curva de densificação das amostras sinterizadas por energia de micro-ondas a  $1200^\circ\text{C}$  por um tempo de exposição de 10 (a), 20 (b) e 30 (c) minutos, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$

Pode-se observar a partir da Figura 1, um aumento da densidade aparente com o tempo de exposição. Todas as amostras apresentaram uma densidade superior a 70%, com um valor máximo de 96% para amostra sinterizada por 30 minutos de exposição e mínimo de 73% para amostra sinterizada por 10 minutos de exposição. O valor da amostra sinterizada no tempo de exposição de 30 minutos é semelhante ao valor de densidade aparente reportado por Hoyos et al. [17] quando foi sinterizada a ferrita de níquel por energia de micro-ondas a  $1150^\circ\text{C}$  por 60 minutos, sendo o valor obtido de 92%.

A Figura 2 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  $1200^\circ\text{C}$  por um tempo de

exposição de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ .

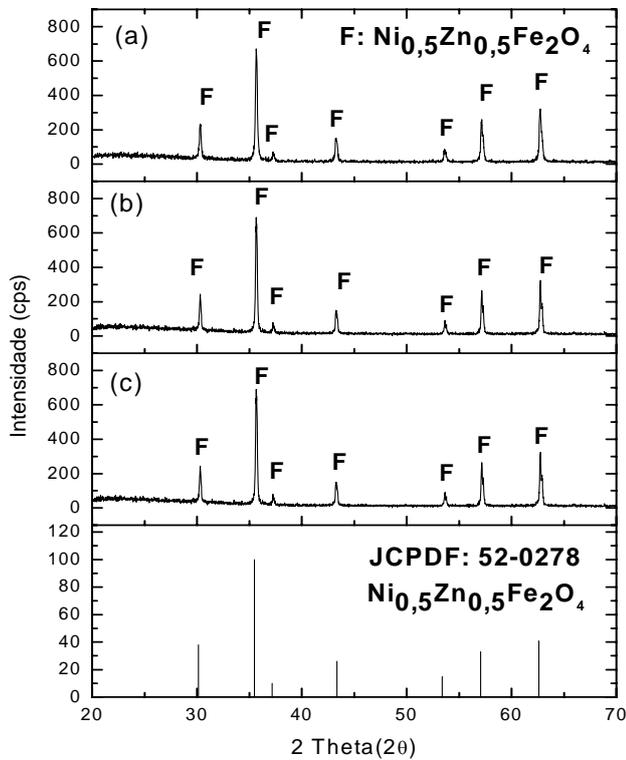


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas por energia de micro-ondas a  $1200^\circ\text{C}$  por um tempo de exposição de 10 (a), 20 (b) e 30 (c) minutos, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$

Pode-se observar a partir da Figura 1, que todas as amostras apresentam a formação da fase  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  identificada mediante a ficha padrão JCPDF 52-0278, não foi observado significativa diferença nos resultados estruturais com a variação do tempo de exposição.

As Figuras 3 e 4 apresentam a variação da cristalinidade e do tamanho de cristalito com o tempo de exposição, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, observa-se de um modo geral, uma tendência ao aumento tanto da cristalinidade quanto do tamanho de cristalito com o tempo de exposição. Todas as amostras apresentaram cristalinidade com um valor máximo de 80% para amostra sinterizada por 30 minutos de exposição e mínimo de 68% para amostra sinterizada por 10 minutos de exposição. Em relação ao tamanho de cristalito os valores obtidos neste trabalho variaram de 68 nm à 79 nm.

Na Figura 5 (a – c) encontra-se ilustrados a caracterização morfológica das amostras  $1200^\circ\text{C}$  por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, com taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ .

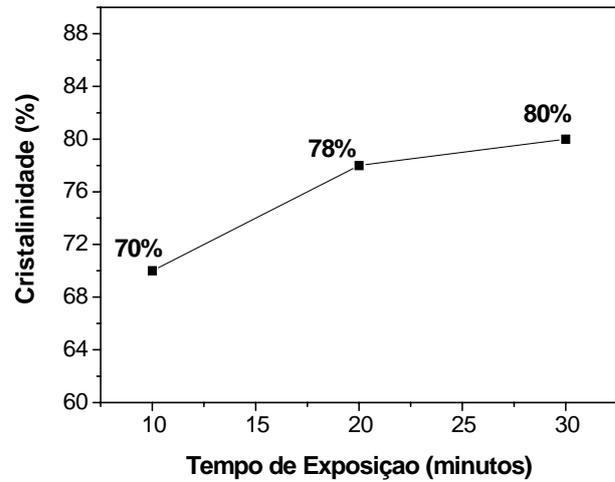


Figura 3. Variação da cristalinidade das amostras sinterizadas por energia de micro-ondas

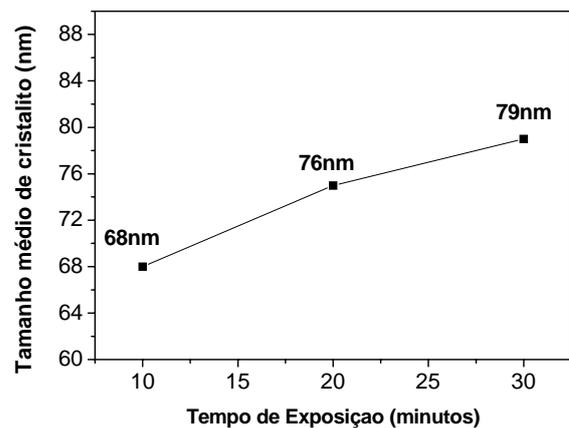


Figura 4. Variação do tamanho de cristalito das amostras sinterizadas por energia de micro-ondas

Em relação as microestruturas ilustradas na Figura 5 observa-se de uma forma geral uma microestrutura heterogênea de formato irregular, com tamanho médio de grãos de  $0,17 \pm 0,3$ ;  $0,19 \pm 0,4$  e  $0,34 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , para as amostras sinterizadas por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente. Idza et al. [13], analisaram a relação entre as temperaturas de sinterização em forno convencional na temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  durante 10 horas de exposição da microestrutura de  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ , e verificaram um tamanho de grão em torno de  $1,23 \mu\text{m}$ . Hoyos et al. [17] investigaram a sinterização da ferrita de níquel por energia de micro-ondas a  $1150^\circ\text{C}$  por 60 minutos com uma taxa de aquecimento de  $100^\circ\text{C}$  por minuto e em forno convencional a  $1150^\circ\text{C}$  por 60 minutos com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto, e foi obtido tamanho de grãos de  $1,8 \pm 0,6$  e  $3,9 \pm 0,9 \mu\text{m}$  para as amostras sinterizadas por energia de micro-ondas e em forno convencional, respectivamente. Ou seja, mesmo para períodos totais de queima bem menores, a

sinterização por micro-ondas permite obter microestruturas com tamanho médio de grãos, embora um pouco menores, na mesma ordem de grandeza daquelas obtidas no forno convencional. Provavelmente a elevada taxa de aquecimento inibiu parcialmente o crescimento de grãos, pelo menor período (comparativamente ao do caso convencional) que o material fica em temperaturas inferiores a do patamar.

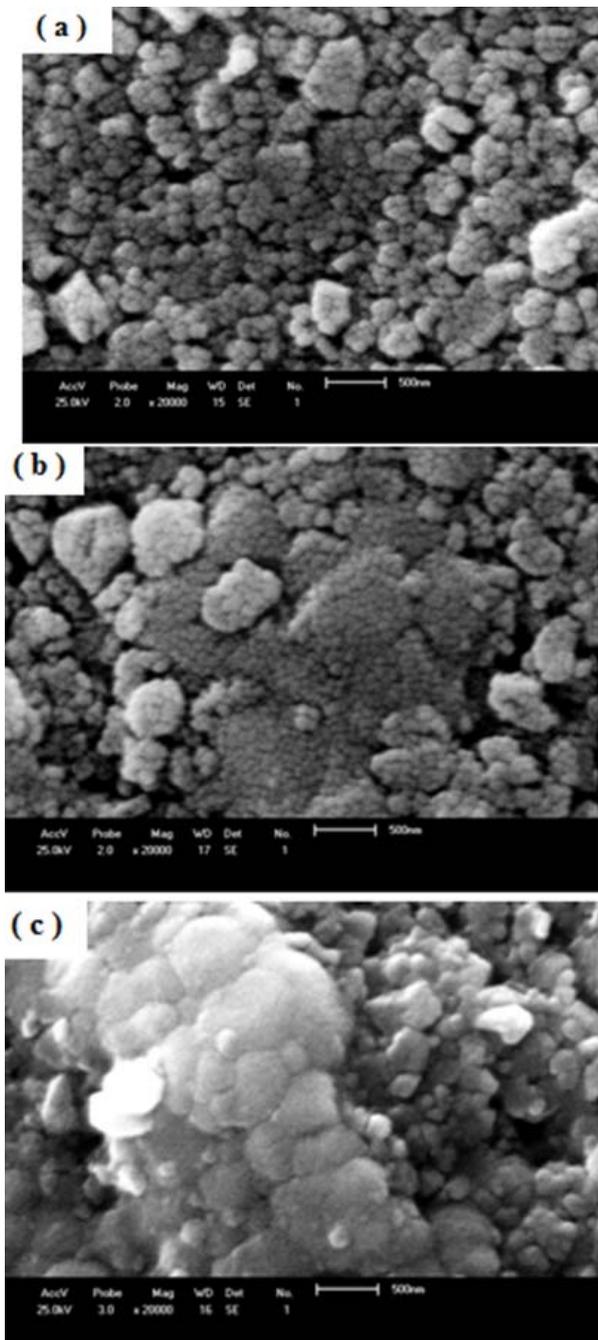


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas por energia de micro-ondas a 1200°C por um tempo de exposição de 10 (a), 20 (b) e 30 (c) minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min

A Figura 6 ilustra as curvas de histerese para as amostras sinterizadas por energia de micro-ondas a uma temperatura de 1200°C durante um tempo de exposição de 10, 20, 30 minutos, respectivamente.

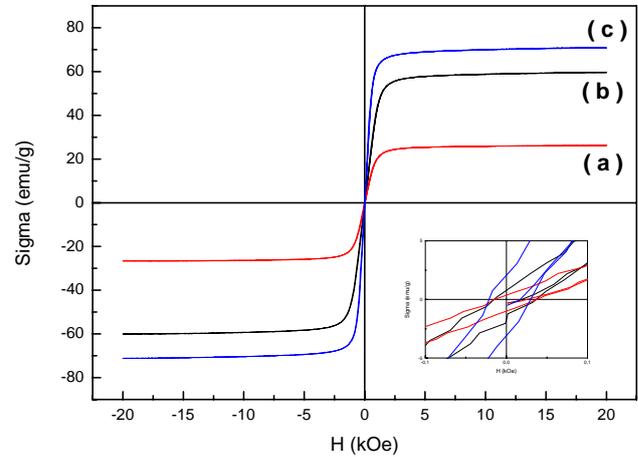


Figura 6. Curvas de histerese para amostras sinterizadas por energia de micro-ondas a 1200°C por um tempo de exposição de 10 (a), 20 (b) e 30 (c) minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min

Pode-se observar de modo geral, que as amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreita com baixos valores de magnetização remanescente ( $M_r$ ) e de campo coercivo ( $H_c$ ). Esse comportamento é característico de um material magnético mole, ou seja, magnetos não permanentes, que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade. Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ), campo coercivo ( $H_c$ ), calculados a partir das curvas de histerese são ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de histerese de  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  sinterizada em forno micro-ondas a 1200°C por um tempo de exposição de 10 (a), 20(b) e 30(c) minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min

Amostras	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (KOe)
a	27	0,38	0,015
b	59	0,78	0,015
c	71	1,04	0,015

Em relação aos parâmetros obtidos pelas curvas de histerese, a magnetização de saturação máxima foi de 71 emu/g para amostra sinterizada ao maior tempo de exposição (c), enquanto que a amostra sinterizada em um menor tempo de exposição (a) apresentou um menor valor de 27 emu/g. O aumento do tempo de exposição durante a sinterização, favoreceu um aumento considerável da magnetização de saturação de 54 e 61% quando se compara as amostras sinterizadas em um tempo exposição de 10 minutos (27 emu/g) com as amostras sinterizadas em um tempo exposição de 20 minutos (59 emu / g) e 30 minutos (71emu / g),

respectivamente. Shind et al. [14], avaliaram as propriedades magnéticas das ferritas de Ni-Zn preparada pelo método de co-precipitação, foi possível obter uma magnetização de saturação de 68 emu/g após a sinterização a uma temperatura de 1000°C durante um tempo de exposição de 4 horas num forno convencional. Ismael et al. [15], investigaram a evolução física, microestrutural e magnética das ferritas Ni-Zn submetidas a temperatura de sinterização de 1000°C durante 10 horas de exposição em forno convencional, obtiveram um valor máximo de magnetização de saturação de 78 emu/g.

Como pode ser observado os valores de magnetização obtidos foram semelhantes aos valores reportados em literatura na sinterização em forno convencional, porém a grande vantagem da sinterização em forno micro-ondas é a diminuição do tempo de sinterização, comprovando com isso a grande vantagem da técnica de aquecimento por energia de micro-ondas no processamento de materiais cerâmicos. Em relação aos outros parâmetros (campo coercivo e magnetização remanescente) alterações significativas com a variação do tempo de exposição não foram observados.

#### 4. Conclusões

Pode concluir-se que, em todas as condições de sinterização, foi obtido a formação da fase  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , assim, não se observou diferença significativa nos resultados estruturais com a variação do tempo de exposição. A sinterização utilizando energia de micro-ondas proporcionou a retenção da microestrutura. As amostras apresentaram comportamento característico de um material magnético mole com magnetização de saturação máxima de 71 emu/g.

#### Referências

- [1] Filho, A. C. G., Simões, A. N., Neiva, L. S., Gama, L., Oliveira, J. B. L. Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  obtido por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7 (1), 39–42, 2012.
- [2] 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*, 256, 174–182, 2003.
- [3] Marins, S. S. Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida. Tese de Doutorado. Universidade Federal do rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [4] Zahi, S., Hashim, M., Daud, R. A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 177–182, 2007.
- [5] Gupta, K. K., Abbas, S. M., Goswami, T. H., Abhyankar, A. C. Microwave absorption in X and Ku band frequency of cotton fabric coated with Ni–Zn ferrite and carbon formulation in polyurethane matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 362, 216–225, 2014.
- [6] Wang, F., Cai, X., Gu, X. Structural and cathode luminescence properties of stalactite-like ZnO nanorods fabricated with assistance of Ni–Zn alloy catalyst. *Materials Letters*, 135, 119–122, 2014.
- [7] Ramesh, T., Shinde, R. S., Murthy, S. R. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $Ni_{0,34}Co_{0,03}Mn_{0,04}Cu_{0,03}Fe_{1,96-x}Al_xO_4$  ferrites for microwave device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345, 276–281, 2013.
- [8] Aslam, A., Islam, M. U., Irshad Ali, M. S. High frequency electrical transport properties of  $CoFe_2O_4$  and  $Sr_2NiMnFe_{12}O_{22}$  composite ferrite. *Ceramics International*, 40, 155–162, 2014.
- [9] Hines J., Nickels L. Hot topic the growth of high temperature microwave technology. *Metal Powder Report*, 66, 7–9, 2011.
- [10] Menezes, R. R., Souto, P. M., Kiminami, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, 53, 1–10, 2007.
- [11] Vieira, D. A. Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2009.
- [12] Jain, S. R., Adiga, K. C., Pai Vernek, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture *Combustion. Flame*, v.40, p. 71–79, 1981.
- [13] Idza, I. R., Hashim, M., N. Rodziah, I. Ismayadi, Norailiana, A. R. Influence of evolving microstructure on magnetic-hysteresis characteristics in polycrystalline nickel–zinc ferrite,  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ . *Materials Research Bulletin*, 47, 1345–1352, 2012.
- [14] Shinde, T. J., Gadkari, A. B., Vasambekar, P. N. Magnetic properties and cation distribution study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 333, 152–155, 2013.
- [15] Ismail, I., Hashim, M., Ibrahim, I. R., Nazlan, R., Idris, F. M., Shafie, M. Manap, S. E. Crystallinity and magnetic properties dependence on sintering temperature and soaking time of mechanically alloyed nanometer-grain  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 333, 100–107, 2013.
- [16] Peelamedu, R.; Grimes, C.; Agrawal, D.; Roy, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. *Journal of Materials Research*, 18 (10), 2292–2205, 2003.
- [17] Hoyos, J. R. M.; Zabotto, F. L.; Garcia, D.; Kiminami, R. H. G. A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. *Cerâmica*, 59 360–364, (351), 2013