

## **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS NI-ZN OBTIDAS POR DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESE**

A. N. Simões<sup>1</sup>; A. C. Gomes Filho<sup>2</sup>; L. S. Neiva<sup>1</sup>; V. N. Simões<sup>1</sup>; J. B. L. Oliveira<sup>3</sup>; L. Gama<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil  
<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – Cidade Universitária– João Pessoa , PB– Brasil  
<sup>3</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Av. Salgado Filho, 3000– Lagoa Nova – Natal, RN – Brasil  
[Alluskynha@hotmail.com](mailto:Alluskynha@hotmail.com)

### **RESUMO**

*Óxidos cerâmicos que exibem comportamento ferrimagnético representam importantes produtos comerciais para indústrias de eletrônica e são comumente conhecidos por ferritas. As ferritas de Ni-Zn são consideradas como uma das mais versáteis e macias, devido à sua alta resistividade elétrica e baixas perdas por correntes parasitas. Desse modo, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn obtidas pelo método Pechini e por reação de combustão. Após a síntese os pós obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, BET e medidas magnéticas. Os resultados mostraram que para os dois métodos de síntese utilizados, ocorreu a formação da fase do espinélio ferrita Ni-Zn. As micrografias mostram que os pós obtidos por ambos os métodos tem formas regulares e esféricas. Por BET foram determinadas a área superficial, sendo de 26 m<sup>2</sup>/g pelo método Pechini e 13 m<sup>2</sup>/g por combustão. E a amostra sintetizada pelo método Pechini obteve as melhores características magnéticas.*

**Palavras Chave:** Ferritas Ni-Zn, Método Pechini e Reação de combustão.

### **INTRODUÇÃO**

As ferritas Ni-Zn são materiais ferrimagnéticos, também conhecidos como materiais magnéticos moles ou macios (soft), que apresentam uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso. As ferritas destacam-se não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial

que apresentam, mas, também por outras características, tais como: baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, alta permeabilidade magnética final em altas frequências, dentre outros (1, 2).

As propriedades magnéticas das ferritas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons de metal de transição. Nessas camadas, os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo (3, 4). As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas Ni-Zn permitem um amplo campo de aplicações deste tipo de material em componentes elétricos e eletrônicos, tais como em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas, isoladores, circuladores e outros dispositivos que operam em alta frequência. A literatura também aponta a possibilidade da aplicação deste tipo de ferrita como transdutores magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão (5).

Devido às ferritas comumente serem usadas em partes eletrônicas, existe uma grande necessidade da uniformidade de suas propriedades. Assim, o controle de qualidade é extremamente importante e necessário durante o seu processamento. Como alternativa para o processo cerâmico convencional, vários métodos químicos tem sido desenvolvidos (6, 7, 8) visando principalmente, controle microestrutural e das propriedades eletromagnéticas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia e tamanho médio das partículas). Entre os vários métodos de síntese, podemos destacar o método Pechini e a síntese por reação de combustão. No método Pechini a reação de formação é hidrolítica e gera um polímero, o qual, após calcinação forma o material de interesse (9). Enquanto que a reação por combustão é baseado no princípio que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se autosustentável e resultando em um produto final, dentro de um curto período de tempo (10).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo a avaliação das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn obtidas pelo método Pechini e por reação de combustão.

## MATERIAIS E MÉTODOS

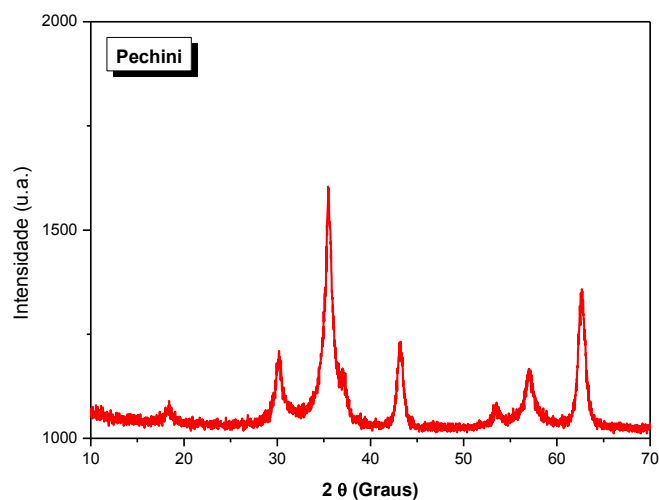
No método Pechini, o pó de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi obtido da seguinte forma: o ácido cítrico foi adicionado à água a uma temperatura de 70°C, em seguida foram adicionados nitrato de zinco  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de ferro  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e por fim, o etileno glicol. A solução foi submetida à temperatura final de 120°C, até a formação da resina. A resina foi pirolisada em forno mufla a uma temperatura de 400°C/1h. Este tratamento foi realizado para a eliminação do material orgânico e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise, o material obtido foi triturado em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado na temperatura de 700°C/1h.

A síntese por reação de combustão para preparação dos pós de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor, preparada de acordo com a composição estequiométrica estabelecida de acordo com os conceitos da química dos propelentes (10). Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de zinco  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de ferro  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e uréia –  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ . Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea e submetidos ao aquecimento direto na placa quente, até a ocorrência da auto-ignição e a consequente reação de combustão.

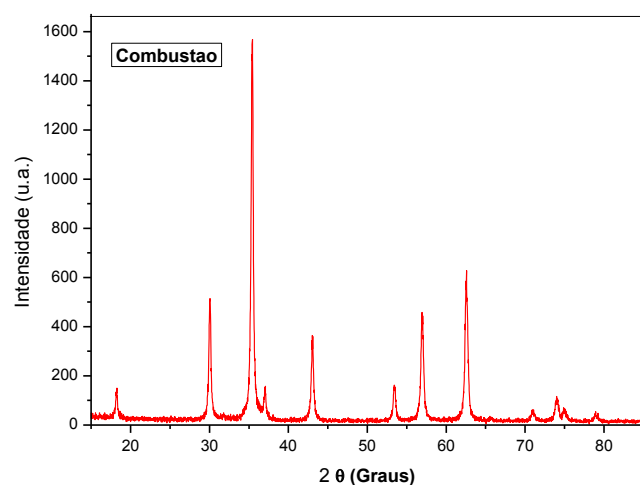
Os pós resultantes de ambos os métodos de síntese foram caracterizados quanto à determinação das fases formadas e tamanho de cristalito a partir dos dados de difração de raios-X (DRX) usando o difratômetro de raios-X de marca Shimadzu (modelo 6000 radiação Cu-K). A área superficial específica e tamanho de partícula foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET) usando o equipamento modelo GEMINI-2370 (Micromeritics). A análise da morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. O ciclo de histerese magnética dos pós de ferrita Ni-Zn foi obtido por meio de um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X dos pós obtidos pelo método Pechini e reação de combustão, espectros (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

**Figura 1:** Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , obtidos por (a) Pechini e (b) reação de combustão.

Por meio dos difratogramas da Figura 1, percebe-se para ambos os métodos de síntese a existência de picos bem definidos característicos da fase  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ficha padrão JCPDF 52-0278), sem a presença de segunda fase, caracterizando os pós obtidos como monofásicos. Verificou-se também

que as linhas do espectro de difração foram largas, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica dos pós obtidos por ambos os métodos. Porém a amostra obtida por Pechini apresentou maior alargamento dos picos e menor intensidade que a amostra sintetizada por combustão, mostrando que o método Pechini é mais eficiente na produção de nanopartículas.

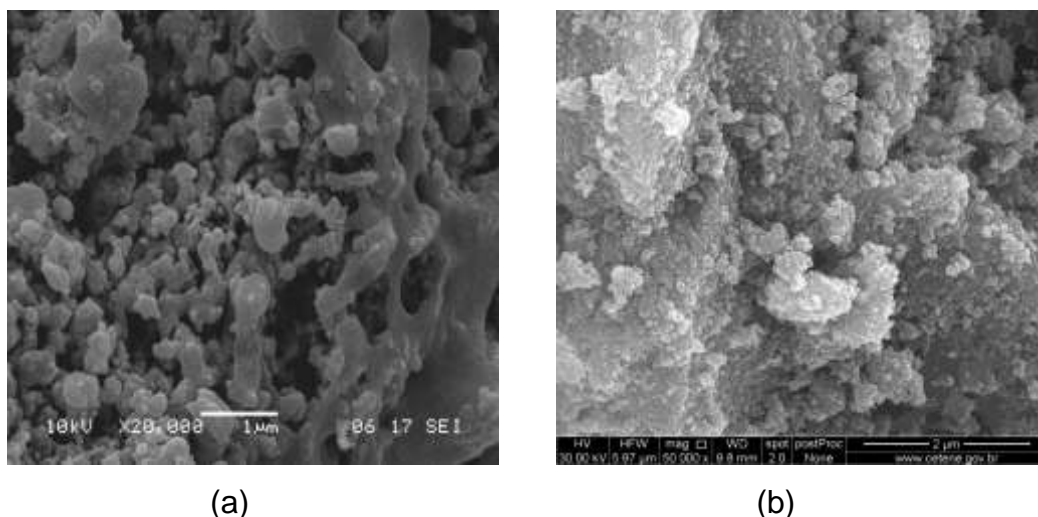
Na Tabela 1 se encontram os valores do tamanho de cristalito, os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) e tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) referente às amostras obtidas pelo método Pechini e por reação de combustão.

**Tabela 1:** Tamanho de cristalito, área superficial e tamanho de partícula referentes às amostras obtidas pelo método Pechini e por reação de combustão.

<b>Método</b>	<b>T.de Cristalito DRX (nm)</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b><math>D_{BET}</math> (nm)</b>
<b>Pechini</b>	10,5	26	43
<b>Combustão</b>	46,6	13	86

Pode-se observar que para os dois métodos estudados, as amostras apresentaram tamanho de cristalito inferior a 100 nm, sendo de 10,5 nm para a amostra obtida por Pechini e 46,6 nm para a amostra obtida por combustão, o que caracteriza as amostras como materiais nanométricos. Este aumento considerável do tamanho de cristalito da amostra obtida por combustão é um forte indicativo de que a temperatura da chama de combustão alcançada foi mais alta e mais intensa do que a temperatura de calcinação (700°C) da amostra obtida por Pechini. Os valores de área superficial foram de 26 m<sup>2</sup>/g e 13 m<sup>2</sup>/g, resultando em tamanho de partícula de 43 nm e 86 nm para as amostras obtidas por Pechini e por combustão, respectivamente.

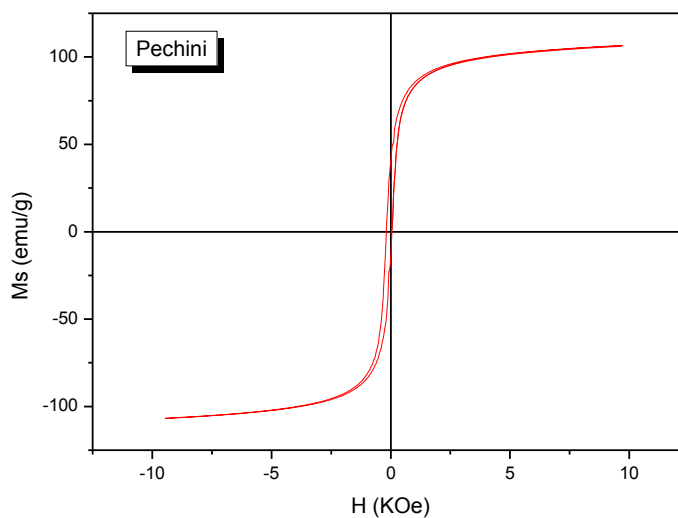
A Figura 2 exibe a morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós preparados pelo método Pechini e por reação de combustão.



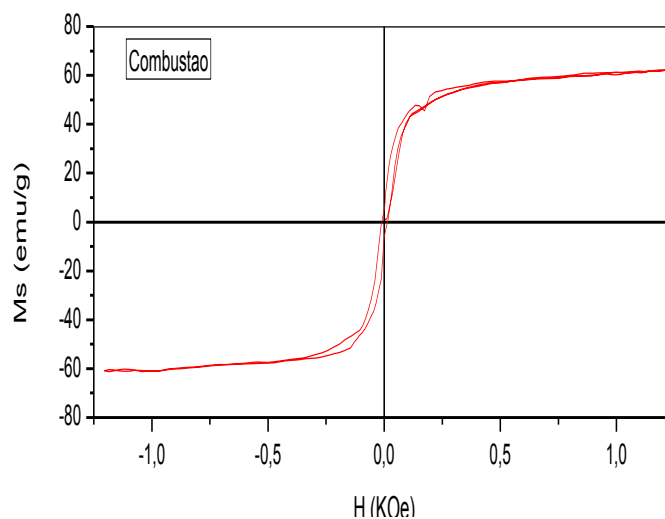
**Figura 2:** Microscopia eletrônica de varredura dos pós obtidos pelo método Pechini (a) e por reação de combustão (b).

Por meio das micrografias, observamos que de maneira geral, tanto os pós obtidos por Pechini (a) quanto por reação de combustão (b), apresentam características semelhantes, ou seja, formação de aglomerados de formato aproximadamente esférico, com aspecto de flocos porosos e não densos, constituídos de nanopartículas ligadas fracamente, caracterizando-os como aglomerados moles. Observa-se também que a amostra obtida por Pechini, apresenta uma pequena pré-sinterização. Isso provavelmente se deve ao fato de que como esses pós possuem tamanho de cristalito bem pequeno (10,5 nm) a energia de calcinação de 700°C foi suficiente para provocar a sinterização do material.

A Figura 3 ilustra a dependência da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) para os pós obtidos pelo método Pechini (a) e por reação de combustão (b). Por meio das curvas  $M \times H$ , foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ), e magnetização de saturação ( $M_s$ ). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um “fitting” 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,  $\alpha$  é o parâmetro do “fitting” e  $H$  é o campo aplicado. As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área ( $W_B$ ) da curva de histerese  $M \times H$ .



(a)



(b)

**Figura 3:** Curvas de histerese M-H referentes ao pó obtido pelo método Pechini (a) e por reação de combustão (b).

Por meio das curvas de histereses das Figuras 3(a) e 3(b), observou-se que os pós produzidos apresentaram características de materiais magnéticos moles, comportamento este, que foi atribuído devido aos valores magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) pequenos, porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética estreito.

Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva de histerese encontram-se dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2:** Parâmetros de histerese dos pós obtidos.

<b>Método</b>	<b><math>M_s</math> (emu/g)</b>	<b><math>M_r</math> (emu/g)</b>	<b><math>H_c</math> (KOe)</b>	<b><math>M_r/M_s</math></b>	<b><math>W_b</math> (emu/g x KOe)</b>
<b>Pechini</b>	106,64	39,83	0,18	0,37	889,41
<b>Combustão</b>	62,26	5,87	0,01	0,09	61,67

As amostras sintetizadas por ambos os métodos de síntese, apresentaram elevados valores de magnetização de saturação, o que está em concordância com os valores encontrados na literatura para pós de ferrita Ni-Zn (11, 12). É possível observar um significativo aumento no valor da magnetização de saturação da amostra obtida por Pechini em relação a amostra obtida por combustão, sendo este aumento de 62,26 emu/g para 106,64 emu/g, o que mostra que a forma de obtenção dos pós influencia diretamente nas propriedades do material. Percebe-se que de uma forma geral, a síntese por combustão diminuiu todos os parâmetros de histerese quando comparando com os valores obtidos por Pechini.

Analisando os resultados morfológicos e magnéticos deveria ocorrer um aumento nos parâmetros magnéticos da amostra sintetizada por combustão quando comparada com a amostra obtida por Pechini. Pois a amostra sintetizada por combustão apresentou maior tamanho de cristal e de partícula. Como maior partícula apresenta uma maior área de domínio, deveria ter ocorrido um aumento da magnetização, o que não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho. Isso pode ser explicado pela diferença de temperatura das duas formas de síntese. Onde, a amostra obtida por combustão apresentou maior temperatura, esse aumento de temperatura causa maior agitação molecular dos spins contribuindo fortemente para a redução mais acentuada na magnetização de saturação. Portanto, neste caso os fatores intrínsecos (temperatura) prevaleceram em relação aos extrínsecos (microestrutura).



## CONCLUSÕES

Ambos os métodos de síntese são promissores na obtenção de pós cerâmicos, tendo em vista a obtenção da ferrita Ni-Zn, na forma de pós nanométricos, monofásicos e cristalinos. Para os dois métodos de síntese, os pós obtidos apresentaram partículas de tamanhos nanométricos, com formação de aglomerados de característica moles e de aspectos poroso. Os valores de área superficial foram de 26 m<sup>2</sup>/g para o método Pechini e 13 m<sup>2</sup>/g por reação de combustão. As ferritas Ni-Zn obtidas tanto pelo método Pechini como por combustão, resultaram em características magnéticas que permitem o uso desses materiais como magnéticos moles (permeável), sendo que a amostra sintetizada pelo método Pechini foi a que mostrou a melhor característica magnética.

## REFERÊNCIAS

- [1] BHISE, B. V. et al. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substitute Ni-Zn ferrites. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 10, p. 922-924, 1991.
  
- [2] REZENDE, S. M. *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
  
- [3] LEE, S. M. *International Encyclopedia of Composites*, Ed. Wiley, 1991.
  
- [4] HALLIDAY, D., RESNICK, R. *Física, Livros Técnicos e Científicos*, Editora, RJ, 1984.
  
- [5] BIENKOWSKI, A. *Phys.*, vol. 46, 1985.
  
- [6] HU, P.; YANG, H.; PAN, D.; WANG, H.; TIAN, J.; ZHANG, S.; WANG, X.; VOLINSKY, A. A. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders. *J. Magn. Mater.*, v. 322, p. 173–177, 2010.

[7] YAMAUCHI, T.; TSUKAHAR, Y.; SAKATA, T.; MORI, H.; CHIKATA, T.; KATOH, S.; WADA, Y. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 321, p. 8–11, 2009.

[8] BUENO, A. R.; GREGORI, M. L.; NÓBREGA, M.C.S. Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of  $Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Mn_{2x}Fe_2O_4$  ferrite prepared by the citrate–nitrate precursor method. *Mater. Chem. Phys.*, v.105, p. 229–233, 2007.

[9] PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. *Us Patent* 3.330.697, 1967.

[10] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. *Combust. Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

[11] Silva; V. J. Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. 2007. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências e tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Campina Grande.

[12] Vieira; D. A. Síntese por Energia de Microondas de Ferritas Ni-Zn. 2009. 109 f. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Centro de Ciências e tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Campina Grande.

## EVALUATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF NI-ZN FERRITES OBTAINED BY DIFFERENT SYNTHESIS METHODS

### ABSTRACT

*Ceramic oxides that exhibit ferromagnetic behavior represent important commercial products for the electronics industry and are commonly known as ferrites. The Ni-Zn ferrites are considered to be one of the most versatile and soft due to its high electrical resistivity and low eddy current losses. Thus, this study aims to evaluate the magnetic properties of Ni-Zn ferrite obtained by the Pechini and combustion reaction. After synthesis the powders were characterized by XRD, SEM, BET and magnetic measurements. The results showed that for both methods of synthesis used was the formation of the spinel phase of Ni-Zn ferrite. The micrographs show that the powders obtained by both methods have regular shapes and spherical. Were determined by BET surface area is 26 m<sup>2</sup>/g by the Pechini and 13 m<sup>2</sup>/g by combustion. And the samples synthesized by Pechini method obtained the best magnetic characteristics.*

**Key-words:** Ni-Zn ferrite, Pechini method and the combustion reaction.