



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SINTERIZAÇÃO DE FERRITAS Ni-Zn EM MICRO-ONDAS:
AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSIÇÃO

VERÔNICA CRISTHINA DE SOUZA DINIZ

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (DEMA/UFSCar).

VERÔNICA CRISTHINA DE SOUZA DINIZ

**SINTERIZAÇÃO DE FERRITAS Ni-Zn EM MICRO-ONDAS: AVALIAÇÃO DA
TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat) da UFCG, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMA/UFCG)

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (DEMA/UFSCar).

CAMPINA GRANDE - PB

2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

D585s Diniz, Verônica Cristhina de Souza.
 Sinterização de Ferritas Ni-Zn em micro-ondas: avaliação da
 temperatura e tempo de exposição / Verônica Cristhina de Souza Diniz. -
 Campina Grande, 2013.
 75 f. : il., color.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e
 Tecnologia.

 Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa,
 Prof^ª. Dr^ª. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami.

 Referências.

 1. Ferrita Ni-Zn. 2. Sinterização. 3. Energia de Micro-ondas. I. Título.

CDU 549.73 (043)

**SINTERIZAÇÃO DE FERRITAS Ni-Zn EM MICRO-ONDAS: AVALIAÇÃO DA
TEMPERATURA E TEMPO DE EXPOSICAO**

Verônica Cristhina de Souza Diniz

Dissertação Aprovada em 22/02/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Orientadora, UAEMa/UFCG).



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Interno, UAEMa/CCT/UFCG).



Dra. Djane de Fátima Oliveira
(Examinadora Externa, DQ/UEPB).

Dedicatória

Ao meu Deus, o autor da minha fé, pela sua fidelidade. A meus pais, Valdério Diniz e Eliane Diniz, por estarem sempre me incentivando a prosseguir.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, pois creio que tudo que tenho, tudo que sou e o que vier a ser, vem Dele, e sem Ele nada sou!

A Minha Família, pelo apoio e palavras de ânimo, que me ajudaram a prosseguir e vencer todos os obstáculos que apareceram no caminho. Obrigada minha mãe Eliane S. Diniz, meu pai Valdério B. Diniz, meus irmãos Waleska Diniz e Wagner Diniz, e meus avós Maria da conceição Diniz e Cicero Soares de Souza.

Ao meu noivo Helder, pela compreensão, amor e apoio em todos os momentos dessa etapa da minha vida.

A Meus amigos e irmãos na fé, pelo companheirismo, apoio e orações. Entre eles Idevânio pelas palavras de incentivo e sugestões neste trabalho.

A Minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação, palavras de incentivo e confiança depositada no decorrer deste trabalho.

A minha co-orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pela hospitalidade com a qual me recebeu no decorrer da parte experimental na UFSCar e pelas ricas sugestões dadas no decorrer desse trabalho.

A Prof^ª. Dr^ª. Djane de Fátima Oliveira e ao Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes por compor a banca examinadora.

Aos meus colegas do Laboratório (LABSMac): Jakeline, Rafaela, Joelda, Pascally, Toninho, Adriano, Nilson...Enfim todos que direta e indiretamente me ajudaram na elaboração deste trabalho, pelo companheirismo e momentos de descontração. Obrigada pessoal!

A Débora pelo grande apoio e amizade, além da companhia em grande parte dos momentos vivenciados nesta etapa.

Aos meus colegas Rodolfo, Claudia, Rodrigo, Marcio, Diego, João Paulo...Enfim todos que fazem parte do laboratório (LaSP) na UFSCar, no qual tive o prazer de conhecer na realização da parte experimental, obrigada pessoal pela ótima hospitalidade e grande ajuda que me ofereceram!

Ao professor Daniel R. Cornejo pelo envio dos resultados das análises magnéticas das amostras realizadas durante esta pesquisa.

Ao CNPq, ao PROCAD/NF-CAPES, pelo suporte financeiro.

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 e obter uma ferrita com uma microestrutura uniforme é um grande desafio no avanço de novas tecnologias. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura e tempo de exposição na etapa de sinterização de ferritas Ni-Zn por energia de micro-ondas, e sua subsequente caracterização estrutural, microestrutural, física e magnética, visando à obtenção de materiais com comportamento magnético mole. As amostras de ferrita Ni-Zn foram sinterizadas utilizando a energia de micro-ondas nas temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C e tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, respectivamente. Em seguida foram caracterizados por medidas de densidade, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas magnéticas. Através dos resultados obtidos nas análises observou-se que o efeito da variação do tempo de exposição na sinterização foi preponderante à variação da temperatura nos valores de densidades medidos, com um valor máximo de densidade de 96%, para a amostra sinterizada na maior temperatura e maior tempo de exposição. 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 e elevada largura basal, para todas as condições de sinterização. A variação tanto do tempo como da temperatura de sinterização não influenciaram significativamente na composição química da ferrita sinterizada, de forma geral os valores experimentais foram próximos aos valores teóricos calculados. Foi possível a obtenção de uma nanoestrutura com comportamento característico de um material magnético mole, com magnetização de saturação máxima de 71 emu/g para a amostra sinterizada na maior temperatura e 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 utmost importance for improving their magnetic properties, since they are directly influenced by the final microstructure of the material and get a ferrite with a uniform microstructure is a major challenge in the advancement of new technologies. This study aims to evaluate the influence of temperature and exposure time on stage sintering of Ni-Zn ferrite by microwave energy, and their subsequent structural characterization, microstructural, physical and magnetic order to obtain materials with soft magnetic behavior. The samples of Ni-Zn ferrite were sintered using microwave energy at temperatures of 900°C, 1000°C, 1100°C and 1200°C and exposure time of 10, 20 and 30 minutes, respectively. Then were characterized by density measurements, X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectroscopy X-ray energy dispersive (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and magnetic measurements. Through the analysis results showed that the effect of varying the exposure time was the predominant sintering temperature variation in the measured density values, a maximum density value of 96% for the sintered sample at higher temperature and longer exposure time. All samples obtained from the training phase $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, with all peaks with high intensity and high basal width for all sintering conditions. The variation of both the time and the sintering temperature is not significantly modify the chemical composition of the sintered ferrite, in general experimental values were close to theoretical values calculated. It was possible to obtain a nanostructure with behavior characteristic of a soft magnetic material, with maximum saturation magnetization of 71 emu / g for the sample sintered at higher temperature and longer time of exposure.

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

PUBLICAÇÕES

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Ferrite $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ Synthesized by Combustion Reaction in a Microwave Oven Using Urea and Glycine as Fuel: Influence of Power.* **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1217-1221, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Microstructural and Magnetic Analysis Ni-Zn Ferrite Sinterized in the Conventional and Microwave Oven.* **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 971-976, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Sintering of Ni-Zn Ferrite by Microwave Energy.* **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 977-981, 2012.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; RIBEIRO, P. C.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Structural analysis by Rietveld method of the Ni-Zn ferrite obtained by combustion in microwave oven.* **5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (Nanommat)**, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Microwave sintering of $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: Influence of sintering time.* **5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (Nanommat)**, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Estudo da Temperatura de Sinterização por Energia de Micro-ondas em Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.* **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat)**, Joinville - SC, 2012.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Síntese e caracterização de nanoferritas Ni-Zn obtidas por reação de combustão.* **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat)**, Joinville - SC, 2012.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GASPAR, C. B.; COSTA, A. C. F. M. *Estudo comparativo de nanoferritas Ni-Zn.* **VII Encontro Técnico de Materiais e Química (ETQM)**, Rio de Janeiro – RJ, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Análise estrutural de ferritas Ni-Zn sinterizadas por energia de micro-ondas.* **VII Encontro Técnico de Materiais e Química (ETQM)**, Rio de Janeiro – RJ, 2012.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; DANTAS J; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Ferritas NiZn sintetizadas por reação de combustão em condições diferentes.* **56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. (CBC)**, Curitiba – PR, 2012.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; SANTOS, J. R. D.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Caracterização de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas em forno convencional*. **56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**. Curitiba – PR, (CBC), 2012.

SANTOS, J. R. D. ; DANTAS, J. ; VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C. S.** ; SILVA, E. E. P. ; COSTA, A. C. F. M. . *Estudo de pós de Ferrita Ni-Zn pura e dopada com cobre pelo método de reação de combustão*. **XIII Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais (CECEMM)**, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C.**; LIRA, H. L.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. *Effect of Different Fuels on the Microwave-assisted Combustion Synthesis of $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}Sm_{0,05}O_4$ Ferrites*. In: Narottam P. Bansal; Jitendra P. Singh; Jacques Lamon; Sung R. Choi; ACerS. (Org.). **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites III: Ceramic Transactions**, v. 225, p. 197-200, 2011. (Capítulo de livro)

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Avaliação microestrutural e magnética de ferritas Ni-Zn sinterizadas por energia de micro-ondas*. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas (CBC), 2011.

SANTOS, R. L. P.; VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C. S.**; TAVARES, M. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Avaliação das condições de aquecimento de ferritas de Ni-Zn obtidas por reação de combustão em forno micro-ondas*. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas (CBC), 2011.

VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C. S.**; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. *Caracterização estrutural e magnética de ferrita Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão e sinterizadas em forno convencional*. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Porto de Galinhas (CBC), 2011.

VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C. S.**; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Ferrite $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized by combustion reaction in a microwave oven using urea and glycine as fuel: Influence of power*. **Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**, Florianópolis – SC, PTECH 2011.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Sintering of Ni-Zn ferrite by microwave energy*. **Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**, Florianópolis – SC, PTECH 2011.

DINIZ, V. C. S.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Microstructural and magnetic analysis ni-zn ferrite sinterized in the conventional and microwave oven*. **Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**, Florianópolis – SC, PTECH 2011.

VIEIRA, D. A.; **DINIZ, V. C. S.**; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. *Structural analysis by Rietveld method of Ni-Zn nanoferrites synthesized by*

combustion reaction in a microwave oven. In: **X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2011, Gramado, RS. Anais do X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2011.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos quatro estágios da sinterização.....	28
Tabela 2 -	Características das amostras de ferrita Ni-Zn previamente sintetizados por reação de combustão utilizando energia de micro-ondas.....	40
Tabela 3 -	Códigos das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas em micro-ondas.....	42
Tabela 4 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, (a) M91,(b) M101, (c) M111, (d) M121.....	47
Tabela 5 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: (a) M92,(b) M102,(c) M112, e (d) M122.....	48
Tabela 6 -	Dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, para as amostras sinterizadas a 900,1000,1100 e 1200°C fixando a temperatura em 30 minutos.....	50
Tabela 7 -	Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.....	51
Tabela 8 -	Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras de ferritas sinterizadas em forno micro-ondas.....	53
Tabela 9 -	Características físicas das amostras sinterizadas em forno micro-ondas.....	54
Tabela 10 -	Retração volumétrica de amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas por micro-ondas.....	58
Tabela 11 -	Parâmetros de histerese de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizada em forno micro-ondas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema da evolução da ciência dos materiais, a convergência das três principais ciências e integração crescente no futuro.....	22
Figura 2 -	Mercado global de nanotecnologia por setor de atividade: 2012.....	23
Figura 3 -	Representação da célula unitária do espinélio.....	24
Figura 4 -	Magnetização teórica da célula unitária da ferrita Ni-Zn, para $x=0,5$	25
Figura 5 -	Etapas da sinterização no estado sólido.....	29
Figura 6 -	Eventos de difusão a nível atômico em um sólido imaginário.....	30
Figura 7 -	Esboço entre duas partículas esféricas.....	30
Figura 8 -	Esboço dos mecanismos de difusão (a) difusão de superfície e (b) difusão de volume e grão.....	31
Figura 9 -	Formas de aquecimento.....	32
Figura 10 -	Histórico dos estudos da energia de microondas.	33
Figura 11 -	Faixa de frequência no espectro de energia.....	34
Figura 12 -	Interações das microondas nos materiais: (a) transparentes, (b) opacos e (c) absorvedor.....	34
Figura 13 -	Mecanismo de transformação de energia com a influência do campo elétrico.....	35
Figura 14 -	Perfil de temperatura no interior da amostra em: (a) aquecimento convencional, (b) de microondas de aquecimento e (c) microondas aquecimento híbrido.....	36
Figura 15 -	Direção de duas fontes de calor: em aquecimento por micro-ondas e aquecimento híbrido.....	37
Figura 16 -	Fluxograma do processo de obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por 10, 20, 30 min., com taxa de aquecimento de 50°C/min. em um forno microondas.....	41
Figura 17 -	Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900, 1000, 1100 e 1200°C, fixando o tempo de 10 minutos.....	46
Figura 18 -	Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900, 1000, 1100 e 1200°C, fixando o tempo de 20 minutos.....	48
Figura 19 -	Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia microondas nas temperaturas 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C, fixando o tempo de 30 min.....	49
Figura 20 -	Imagens de ferritas antes e após sinterização por energia de microondas.....	59
Figura 21 -	Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 10 minutos.....	60
Figura 22 -	Regiões enfatizadas da microscopia das amostras sinterizadas a 900, 1100 e 1200°C por 10 minutos, respectivamente.....	60
Figura 23 -	Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizadas em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 20 minutos.....	61
Figura 24 -	Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 30 minutos.....	62

Figura 25 -	Comportamento do crescimento do tamanho de grão em relação à temperatura e tempo de exposição para temperatura fixa de 1200 °C (Figura 25a) e tempo fixo de 30 minutos e (Figura 25 b).....	63
Figura 26 -	Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min.....	65
Figura 27 -	Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min.....	66
Figura 28 -	Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min.....	67

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS.

A	Sítio tetraédrico
α	Parâmetro do "fitting"
AGM	Magnetômetro de gradiente alternado
B	Sítio tetraédrico
cm	Centímetro
cm³	Centímetro cúbico
°C	Graus Celsius
D_{ltd}	Diâmetro do cristalito
Da	Densidade aparente (g/cm ³)
Dg	Densidade geométrica (g/cm ³)
DRX	Difração de raios-X
D_t	Densidade teórica (g/cm ³);
Dv	Densidade a verde (g/cm ³)
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
Fd3m	Denominação de grupo espacial característicos de compostos, cujas estruturas são representadas por um átomo centrado em cada face da célula cúbica unitária.
g	Gramas
H	Campo magnético
h	Hora
Hc	Campo coercitivo
LabSMac	Laboratório de síntese de materiais Cerâmicos
m	Metro
M101	Amostra sinterizada a 1000°C por um tempo de exposição de 10 minutos
M102	Amostra sinterizada a 1000°C por um tempo de exposição de 20 minutos
M103	Amostra sinterizada a 1000°C por um tempo de exposição de 30 minutos
M111	Amostra sinterizada a 1100°C por um tempo de exposição de 10 minutos
M112	Amostra sinterizada a 1100°C por um tempo de exposição de 20 minutos
M113	Amostra sinterizada a 1100°C por um tempo de exposição de 30 minutos
M121	Amostra sinterizada a 1200°C por um tempo de exposição de 10 minutos
M122	Amostra sinterizada a 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos
M123	Amostra sinterizada a 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos
M91	Amostra sinterizada a 900°C por um tempo de exposição de 10 minutos
M92	Amostra sinterizada a 900°C por um tempo de exposição de 20 minutos
M93	Amostra sinterizada a 900°C por um tempo de exposição de 30 minutos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mm	Milímetros

Mr	Magnetização remanente
Ms	Magnetização de saturação
nm	Nanômetro
s	Segundos
UAEMa	Unidade Acadêmica de engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina grande
US\$	Representação da moeda americana Dólar
W	Watts.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.2	Objetivo Geral.....	19
1.2.1	Objetivo Específicos.....	19
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1	Nanotecnologia.....	20
2.2	Ferritas Ni-Zn.....	23
2.3	Sinterização.....	27
2.4	Sinterização em Microondas.....	33
3	METODOLOGIA	40
3.1	Materiais.....	40
3.2	Métodos.....	40
3.2.1	Preparação das amostras antes da sinterização.....	42
3.2.2	Compactação das amostras	42
3.2.3	Sinterização das amostras	42
3.3	Caracterizações dos Materiais.....	43
3.3.1	<i>Difração de Raios X</i>	43
3.3.2	<i>Espectroscopia de fluorescência de Raios X por energia dispersiva</i>	43
3.3.3	<i>Medidas Físicas</i>	43
3.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	44
3.3.5	<i>Caracterização Magnéticas</i>	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	Difração de Raios X.....	46
4.2	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.....	51
4.3	Medidas Físicas.....	54
4.3.1	Retração volumétrica.....	57
4.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.5	Caracterização Magnética.....	64
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	71

1. INTRODUÇÃO

Nunca antes a vida diária das pessoas foi tão significativamente dependente do desenvolvimento de novos materiais magnéticos, em quase todas as atividades, a vida moderna é em muitos aspectos extremamente dependente de processos automatizados que usam materiais magnéticos. Com isso, diversos pesquisadores em vários campos da ciência nas áreas da Física, Ciência dos Materiais, Engenharia Elétrica, Medicina, Química, entre outras áreas, tem se dedicado ao estudo do nanomagnetismo, que é a área de pesquisa em física que trata dos fenômenos magnéticos especialmente presentes em estruturas com dimensões nanométricas.

Dentre as diferentes classes de materiais magnéticos, as cerâmicas magnéticas têm se destacado, devido ao grande interesse em diversas aplicações como: gravação magnética (LI, 2011); catálise (LIN et al., 2011); separação magnética (AZIZ et al., 2012); ferrofluidos (CABUIL et al., 2011), absorvedores de radiação eletromagnética (WEI et al., 2012), aplicações biomédicas, tais como, hipertemia (KUMAR et al., 2011), entre outras.

Um dos tipos de materiais que fazem parte do grupo das cerâmicas magnéticas são as ferritas do tipo espinélio, as quais são utilizadas em inúmeras aplicações, como por exemplo, a fabricação de dispositivos magnéticos moles (“soft”) que tem ainda sido um dos mercados eletroeletrônicos mais importantes e que gera inúmeras pesquisas na área. O mercado mundial de materiais de alta permeabilidade é da ordem de 1 bilhão, mas semelhantemente ao que ocorre com os ímãs permanentes, o mercado de bens que dependem diretamente desses materiais é muito maior (MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010-2022, 2011), o que leva a necessidade de se desenvolver materiais com propriedades eletro-magnéticas cada vez superior.

Porém, as propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do tamanho médio de grão e da porosidade. 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. Neste sentido, novos processos de obtenção de pós, conformação e sinterização, vêm sendo bastante estudados tanto sob o ponto de vista científico quanto tecnológico.

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 (HINES, 2011).

Como exemplo de gasto de energia, o custo por tonelada nos EUA durante o processamento de ferritas Ni-Zn utilizando a energia de micro-ondas foi 120 dólares em comparação com 600 dólares do convencional. Acredita-se que a experiência e a exposição ao processamento micro-ondas irá ganhar impulso com a produção de equipamentos comercialmente disponíveis, e irá tornar-se parte integrante dos processos de produção que requerem alta temperatura. Assim, como o forno de micro-ondas tornou-se um dos pilares da cozinha, fornos de micro-ondas industrial de alta temperatura irá assumir uma posição similar na sinterização de cerâmica, bem como no processamento de nanomateriais (HINES, 2011).

Outro fator importante que justifica também o desenvolvimento desta pesquisa é que, apesar das ferritas estarem sendo produzidos e utilizados há bastante tempo, a análise da influência de nanoestruturas em ferritas Ni-Zn altamente densificadas abre uma vasta gama de possibilidades e perspectivas no sentido de obter valores otimizados para as propriedades magnéticas desses materiais.

Neste contexto, esta proposta visa preparar nanoestruturas de ferritas Ni-Zn sinterizadas utilizando a energia de forno micro-ondas, visando o desenvolvimento de materiais magnéticos moles.

1.2 Objetivo Geral

Avaliar a influência da temperatura e tempo de exposição na sinterização de ferritas Ni-Zn por energia de micro-ondas, e sua subsequente caracterização estrutural, microestrutural, física e magnética, visando desenvolver nanoestruturas com propriedades magnéticas adequadas para o uso em materiais magnéticos moles.

1.2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o efeito da variação da temperatura a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C na sinterização das nanoferritas;
- ✓ Avaliar o efeito da variação do tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos na sinterização das nanoferritas;
- ✓ Caracterizar fisicamente as amostras por medida de densidade geométrica, densidade e porosidade aparente e medidas de retração volumétrica;
- ✓ Caracterizar as ferritas por difração de raios-X (DRX), para identificação de fase, quantificação e determinação do tamanho de cristalito;
- ✓ Caracterizar as ferritas por análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX);
- ✓ Caracterizar as amostras de ferritas por MEV, para observação da microestrutura, determinação do tamanho e forma dos grãos e uniformidade da microestrutura;
- ✓ Caracterizar magneticamente as amostras sinterizadas mediante a obtenção de curvas de histerese.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Nanotecnologia

Desde final do século XX a nanotecnologia ganhou importância significativa apoiando-se no fato de que as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas, etc) dependem fortemente da dimensão das partículas do material. Existe uma diversidade de áreas onde a nanotecnologia pode oferecer uma contribuição significativa, algumas das quais possuem produtos sendo comercializados (OLIVEIRA, 2009). Além disso, a nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar que inclui conhecimentos da biologia, química, física, matemática, medicina, engenharia, computação e de outros ramos da ciência.

A introdução do termo *nanotecnologia* foi iniciada pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, como uma nova tecnologia que ia além do controle de materiais e da engenharia em microescala. Porém atualmente o significado do termo se aproxima mais da definição de Eric Drexler, que corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo. Portanto, a nanotecnologia foca o projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala. O mundo abrangente da nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas (isto é, diferenças perceptíveis), em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm) com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em comprimento em pelo menos uma direção (USKOKOVIĆ, 2007).

Nessa escala de tamanho, os materiais nanométricos, apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica (FERREIRA et al., 2009).

Esses comportamentos podem ser justificados devido ao aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial, onde os efeitos de superfície se tornam mais importantes conferindo, a esses materiais, características específicas para determinadas aplicações; por exemplo, um material magnético tal como o ferro pode não se comportar como um ímã ao ser preparado sob a forma de nanopartículas, com tamanho da ordem de 10 nm. Por outro lado, as nanopartículas esféricas de sílica presentes em um material,

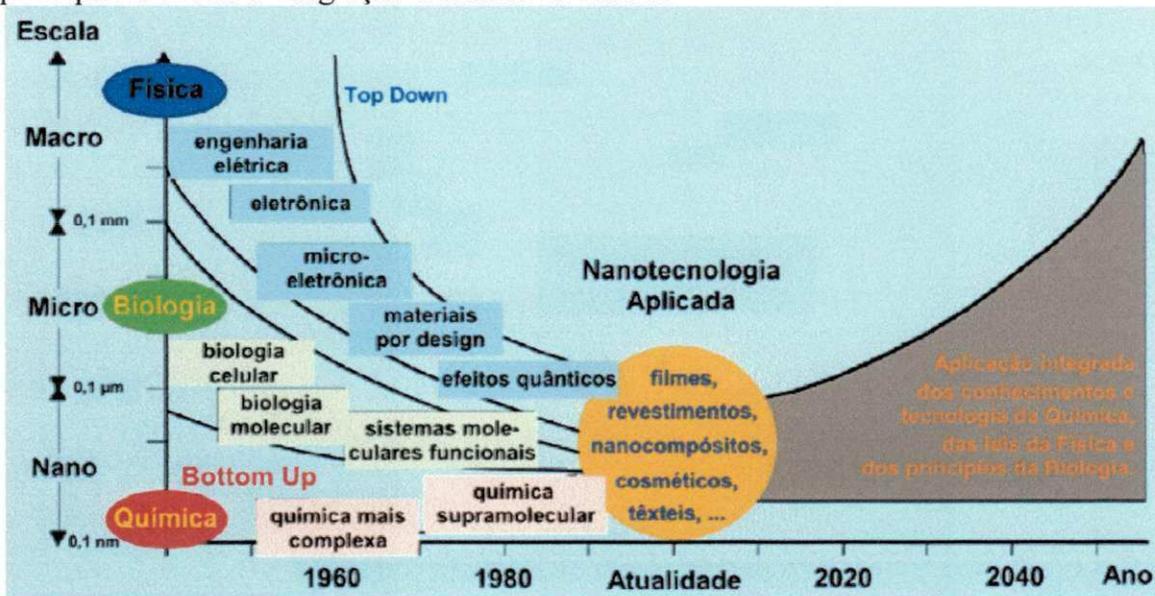
apesar de incolores, ao assumirem arranjos cristalinos bem empacotados podem difratar a luz visível tornando-se um material colorido (TOMA, 2005).

Se por exemplo fossem fragmentados os materiais até os seus limites, ter-se-ia uma dispersão de nanopartículas, tão pequenas que se misturariam facilmente com um meio fluido, formando soluções coloidais, ou seja, soluções que contém partículas de, no máximo, dois micrômetros, portanto, invisíveis a olho nu. Se tivesse tratando de nanopartículas magnéticas que ficariam suspensas em um líquido, formando um ferrofluido, onde todo o meio responde à ação do campo. Por meio da modificação dessas partículas com receptores químicos adequados, elas poderiam se ligar a toxinas ou substâncias específicas em nosso organismo, permitindo sua remoção ou descontaminação, mediante a simples aplicação de um campo magnético (TOMA, 2005).

As ferritas, por exemplo, são multidomínio magnéticos que quando veiculadas em suspensões não coloidais, em líquidos orgânico ou aquoso constituem misturas denominadas de fluídos magnetos-reológicos, onde a pequena dimensão, forma, densidade e distribuição de tamanho de partícula determinam a magnetização de saturação e o campo coercivo, definidos como importantes características da fase magnéticas. Estes sistemas são obtidos para que, quando expostos à influência de campos magnéticos, respondam de forma característica e com intensidades variadas conforme as espécies envolvidas (RIBEIRO, 2005).

Assim, o impacto da nanociência e nanotecnologia proporcionou a convergência das três principais ciências naturais (química, física e biologia), para gerar a integração crescente no futuro, beneficiando todas as áreas científicas e tecnológicas conhecidas hoje, incluindo materiais e fabricações na nanoeletrônica, dispositivos de informação tecnológica, saúde, biotecnologia e agricultura, segurança nacional, educação e competitividade nacional (ARAKI, 2007). A Figura 1 ilustra um esquema da evolução da ciência dos materiais e a convergência das três principais ciências naturais e sua integração crescente no futuro.

Figura 1- Esquema da evolução da ciência dos materiais, a convergência das três principais ciências e integração crescente no futuro.



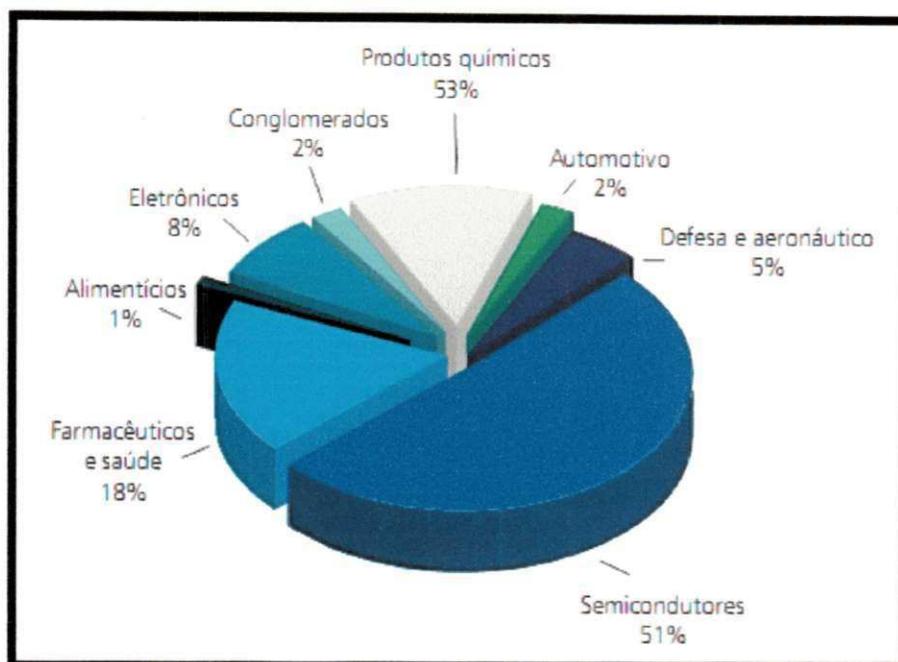
Fonte: ARAKI, 2007

O mercado total de produtos que incorporam nanotecnologias (incluindo semicondutores e eletrônicos) atingiu US\$ 135 bilhões em 2007, devendo alcançar US\$ 693 bilhões até o final de 2012 e cerca de US\$ 2,95 trilhões em 2015. Excluindo-se os semicondutores e eletrônicos, o mercado global de produtos que incorporam nanotecnologias chegou a US\$ 83 bilhões em 2007, devendo alcançar US\$ 263 bilhões em 2012 e US\$ 1,5 trilhões em 2015 (PANORAMA NANOTEKNOLOGIA, 2010).

A Figura 2 ilustra a distribuição do mercado mundial de nanotecnologia por setor de atividade, projetada para 2012, conforme estudo da Cientifica Ltd., publicado em 2008.

Estima-se que em 2012, o mercado será dominado por semicondutores, mas surgirão novas aplicações baseadas em nanotecnologias para os segmentos farmacêuticos e saúde, alimentos e outros bens de consumo, devido à estabilidade da cadeia de suprimento dos nanomateriais. Em 2015, prevê-se que 80% do mercado de US\$ 1,5 trilhão corresponderão a aplicações de nanotecnologia para os segmentos farmacêuticos e saúde humana (PANORAMA NANOTEKNOLOGIA, 2010).

Figura 2- Mercado global de nanotecnologia por setor de atividade: 2012



Fonte: CIENTIFICA LTDA, 2007.

2.2 Ferritas Ni-Zn

A utilização das cerâmicas magnéticas tem crescido de forma surpreendente em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento humano. Isto se dá, principalmente, em função das características intrínsecas desses materiais, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão, e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem (RIBEIRO, 2005).

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 cerâmicas magnéticas 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 à melhoria de suas propriedades.

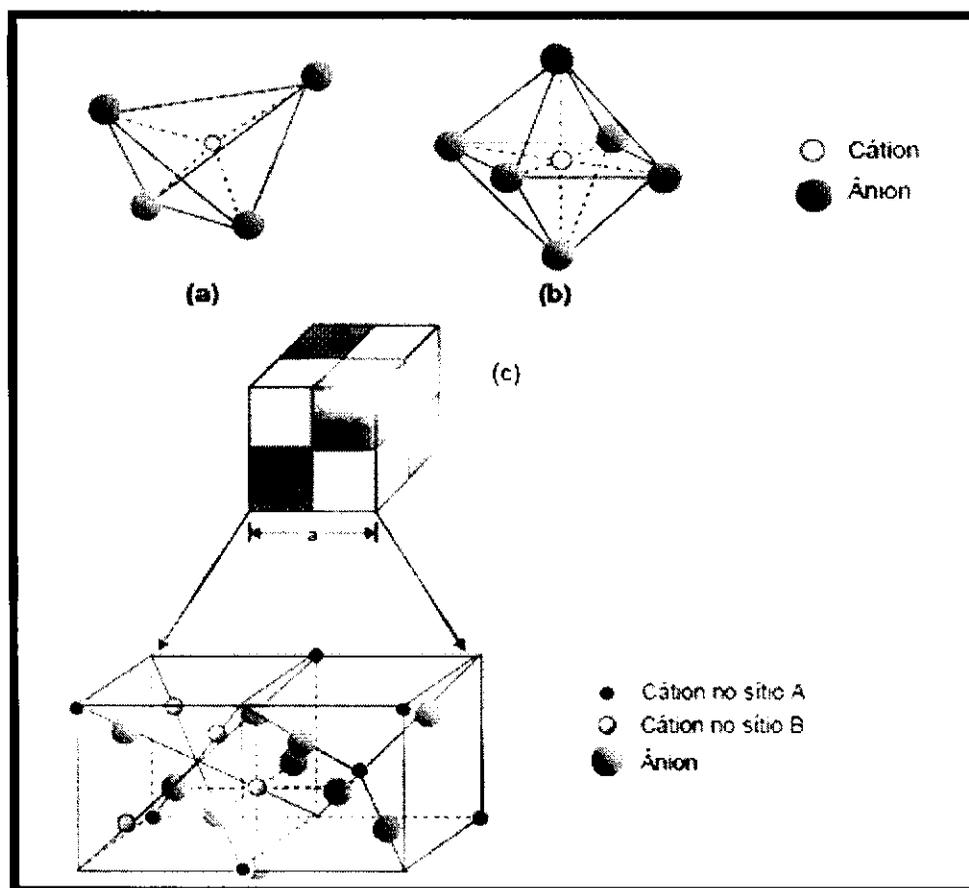
As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial Fd3m, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe₂O₃. O óxido de ferro na forma de hematita (α -Fe₂O₃) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (SILVA et al., 2006).

A estrutura do tipo espinélio (Figura 3) é formada por um empacotamento cúbico de faces centradas de átomos de oxigênio, de tal forma que os íons metálicos ocupam os

interstícios entre esses átomos gerando dois tipos de sítios: sítio tetraédrico (o íon metálico (cátion) está localizado no centro de um tetraedro e os átomos de oxigênio (ânions) estão localizados nos vértices desse tetraedro), como ilustrado na Figura 3a; e o sítio octaédrico, onde o cátion está localizado no centro de um octaedro e os ânions estão localizados nos vértices desse octaedro, como ilustrado na Figura 3b. A célula unitária do espinélio contém tantos íons que um desenho da célula completa seria complexo. Em vez disso, costuma-se dividir a célula unitária em oito partes, como exposto na Figura 3c. Os quatro cubos sombreados possuem estruturas iguais entre si e o mesmo acontece com os cubos não sombreados (CULLITY et al., 2009).

Observando a Figura 3, percebe-se um cátion em simetria tetraédrica no centro do cubo da direita. Outros cátions em simetria tetraédrica também estão presentes, mas ligados a ânions de cubos vizinhos. Quatro cátions em simetria octaédrica estão presentes no cubo da esquerda: um está ligado por linhas tracejadas a seis ânions e os outros três estão ligados a ânions de cubos vizinhos. Os ânions estão arranjados de forma tetraédrica em todos os cubos (CARDOSO, 2011).

Figura 3- Representação da célula unitária do espinélio.



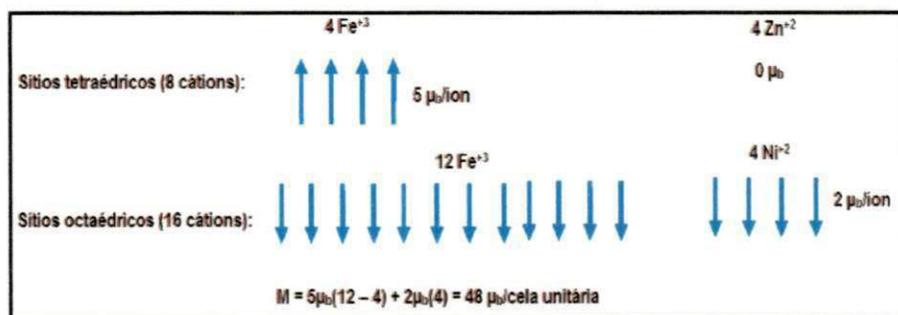
Fonte: CARDOSO, 2011.

As ferritas de Ni-Zn exibem uma magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. As características dos materiais ferrimagnéticos se assemelham as dos ferromagnéticos, sendo que a magnetização é resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos da rede cristalina da estrutura cúbica do espinélio inverso (PAULO, 2006).

No caso específico da ferrita Ni-Zn a substituição de parte dos íons Ni^{+2} por Zn^{+2} na ferrita de níquel, altera várias propriedades destes materiais. Primeiramente íons Zn^{+2} têm forte tendência a ocupar sítios tetraédricos, e forçará íons Fe^{+3} migrar de sítios tetraédricos para octaédricos. Em decorrência disso, o momento magnético resultante dos íons Fe^{+3} não será mais cancelado, levando a um conseqüente aumento na magnetização de saturação destes materiais (BRITO, 2006). Com isso o estudo dessas ferritas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, a ferrita de níquel (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A Figura 4 ilustra o sistema ferrospinelio $\text{Ni}_{x-1}\text{Zn}_{x-1}\text{Fe}_2\text{O}_4$, considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios tetraédricos e octaédricos, e o efeito de cancelamento de spins já citado, a cela unitária apresenta a seguinte magnetização (M) em unidades de magnéton de Bohr, para o caso de $x = 0,5$ onde o níquel ocupa preferencialmente sítios octaédricos e o zinco os sítios tetraédricos:

Figura 4- Magnetização teórica da célula unitária da ferrita Ni-Zn, para $x = 0,5$.



Fonte: MOURA, 2008.

Com a cela unitária contendo 8 fórmulas moleculares, então apresentará uma magnetização de saturação por molécula de $48\mu_B/8 = 6 \mu_B/\text{molécula}$ (MOURA, 2008).

A literatura relata que a permeabilidade magnética destes materiais apresenta valor aproximadamente de 268 para frequência de 10 Hz – 10 MHz (BERA e ROY, 2005). Outras ferritas de alta permeabilidade magnética tais como as do tipo Mn-Zn, têm a permeabilidade magnética drasticamente afetada pela quantidade de oxigênio incorporada da atmosfera de sinterização durante o resfriamento, tornando necessário

um rigoroso controle da pressão parcial do oxigênio na atmosfera de sinterização. A ferrita Ni-Zn, por sua vez, é menos afetada pela atmosfera de sinterização e pode ser sinterizada ao ar, o que resulta em um processo de fabricação mais simplificado. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas baseadas em Ni-Zn com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências.

As ferritas Ni-Zn apresentam excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica ($10^5 \Omega/\text{m}$), permeabilidade magnética relativa, 500 (MARINS, 2005), baixa coercitividade magnética, 30 A/m. (MARINS, 2005), baixas perdas por histerese e corrente parasita (38×10^{-4}) na frequência de 10kHz (ZAHÍ et al., 2007), dureza mecânica, estabilidade química, e alta resistência à corrosão. Contudo estas propriedades são dependentes da frequência de operação, do método e das condições de processamento utilizadas assim como da composição intrínseca do material, da distribuição dos cátions na rede no espinélio, e ainda da quantidade dos dopantes utilizados.

Muitas das aplicações das ferritas dependem do seu comportamento a altas frequências. Quando submetidas a um campo de corrente alternada, a permeabilidade da ferrita apresenta diversas dispersões. Em baixas frequências a dispersão está associada à dinâmica da parede de domínio e quando a frequência do campo aumenta, alcançando a faixa de GHz, as paredes de domínios são incapazes de acompanhar o campo aplicado e o único mecanismo que contribui para a magnetização remanente é a rotação de spin dentro dos domínios. Este mecanismo eventualmente também mostra uma dispersão, que sempre toma a forma de uma ressonância (PAULO, 2006).

Quanto à microestrutura das ferritas Ni-Zn sabe-se que esta também influencia fortemente as suas propriedades magnéticas. Pois, pelo controle da microestrutura, controla-se também o tamanho e a forma dos grãos e a presença de poros inter e intragranulares. Dessa forma, os processos de síntese e as variáveis de processamento (tempo, temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento) afetam decisivamente as propriedades magnéticas tais como: a coercividade, magnetização remanescente, perdas por histerese, magnetização de saturação e permeabilidade magnética (MOURA, 2008).

2.3 Sinterização

A sinterização é um dos processos mais antigos de fabricação de corpos sólidos e cerâmicos, sendo utilizada há milhares de anos. Os egípcios utilizavam materiais sinterizados (metálicos e cerâmicos) por volta de 3000 a.C. Um dos primeiros produtos sinterizados que se tem notícia foi o tijolo submetido a tratamento térmico para aumentar sua resistência. Outro uso histórico deste processo foi na confecção de moedas a partir de pó de cobre e de prata. Já na era moderna, a sinterização foi usada para fabricar, com pó de tungstênio, filamentos de lâmpadas mais duráveis (GERMAN, 1996). Atualmente a sinterização é utilizada na produção da maioria de materiais cerâmicos como refratários, tijolos, porcelanas, materiais para construção, peças para indústria automobilística, implantes dentários, próteses ortopédicas, combustíveis nucleares entre outros.

Trata-se de um processo no qual partículas em contato agregam-se quando aquecidas a uma temperatura adequada. O processo é termicamente ativado, envolve transporte de matéria, podendo ocorrer tanto no estado sólido, via fase líquida ou fase vapor. E este é influenciado por vários parâmetros como: temperatura e tempo de sinterização; tamanho e distribuição de tamanho de partículas e poros na amostra; homogeneidade da mistura; composição do material, incluindo aditivos; atmosfera de sinterização e pressão de compactação, dentre outros (GODOY, 2005).

A sinterização por fase líquida acontece devido à formação de líquido na estrutura. Este líquido pode ser causado pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser o resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. A ocorrência deste líquido tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sinterizáveis por fase sólida e para a obtenção de materiais compósitos (BRITO et al., 2006).

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras,

como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria (BRITO et al., 2006).

Na sinterização em estado sólido, verifica-se a presença de quatro estágios de sinterização, não mutuamente exclusivos. A Tabela 1 relaciona o processo de densificação, perda de área específica, densificação e o coalescimento nos diferentes estágios da sinterização.

Tabela 1: características dos quatro estágios da sinterização

Estágios	Processo de densificação	Perda de área superficial	Densificação	Coalescimento
Adesão	Formação do contato	Mínima, exceto para altas pressões.	-	-
Inicial	Crescimento do pescoço	Significante > 50%	Pequeno	Mínimo
Intermediário	Arredondamento dos poros	Perda da porosidade aberta	Significante	Aumento do tamanho de grãos e poros
Final	Fechamento dos poros, densificação final.	Desprezível	Lenta e relativamente mínima	Crescimento extensivo de grãos e poros

Fonte: GERMAN, 1996.

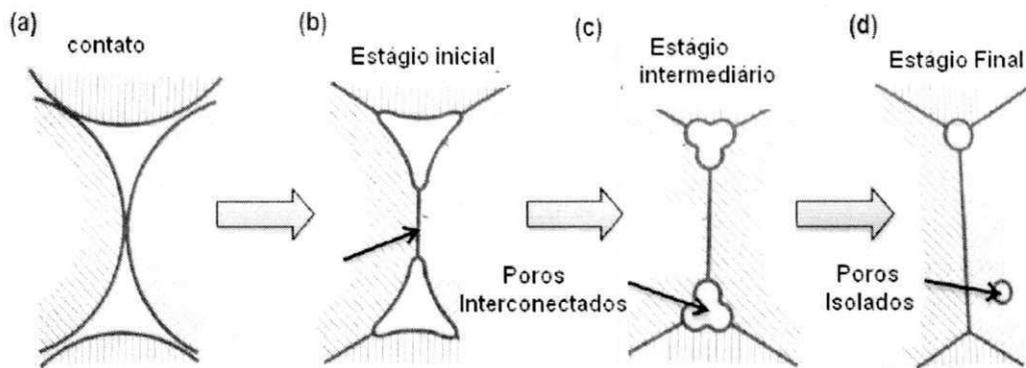
A etapa de adesão, o rearranjo das partículas ocorre espontaneamente, quando as partículas soltas formam contatos em orientações aleatórias. Depois de ligadas, as partículas formam um arranjo preferencial com alta densidade de empacotamento e uma estrutura com contornos de grão de baixa energia (GERMAN, 1996).

No estágio inicial de sinterização ocorre um aumento na área de contato entre as partículas. Durante esse estágio as partículas iniciais de pó ainda são distinguíveis. Há pouco ou nenhum crescimento de grão, pouca redução na área de superfície específica e na porosidade (GERMAN, 1996).

No estágio intermediário, as partículas individuais perdem suas identidades, há eliminação da maior parte dos poros acompanhados de densificação, devido à ação das respectivas energias e tensões superficiais. Ainda neste estágio ocorre a maior parte da densificação. Os poros permanecem, em sua maioria, interconectados (GERMAN, 1996).

O estágio final de sinterização é caracterizado pelo crescimento dos grãos. Ainda neste estágio pode ocorrer a remoção completa dos poros remanescentes, conduzindo à densificação completa do material. Porém pode ocorrer o crescimento descontínuo dos grãos maiores à custa dos menores (GERMAN, 1996). A Figura 5 ilustra um esboço dessas etapas de sinterização.

Figura 5- Etapas da sinterização no estado sólido.

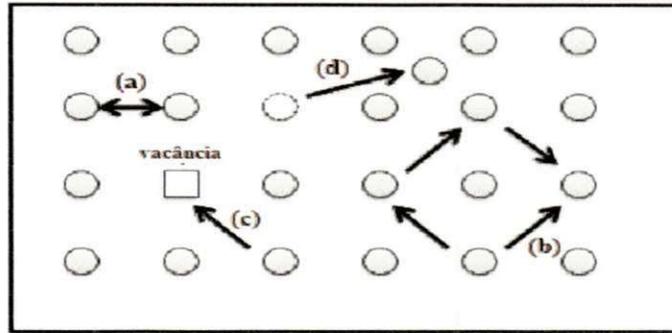


Fonte: GERMAN, 1996.

O fluxo do material durante a sinterização no estado sólido ocorre ao longo de caminhos diferentes, isto é devido ao fato de átomos em estado sólido não poderem se movimentar livremente como líquidos e gases. É apenas em altas temperaturas que os átomos de materiais sólidos irão experimentar um aumento de eventos de energia cinética favorecendo a difusão.

O transporte de matéria por difusão superficial ocorre pelo movimento ao longo das superfícies das partículas, que são rugosas e incluem defeitos, como por exemplo, vacâncias. Principalmente durante o aquecimento, os átomos em uma estrutura cristalina se movimentam entre essas regiões de defeitos, esse processo é denominado de difusão volumétrica, sendo que a taxa de difusão é função da temperatura, composição e curvatura das partículas. A difusão volumétrica ocorre devido ao gradiente de concentração de vacâncias (da maior para a menor concentração), levando a um fluxo de massa para o pescoço com a conseqüente retração do material. A difusividade é função do número e mobilidade de vacâncias (THRIDANDAPANI, 2011). Esse processo é ilustrado na Figura 6.

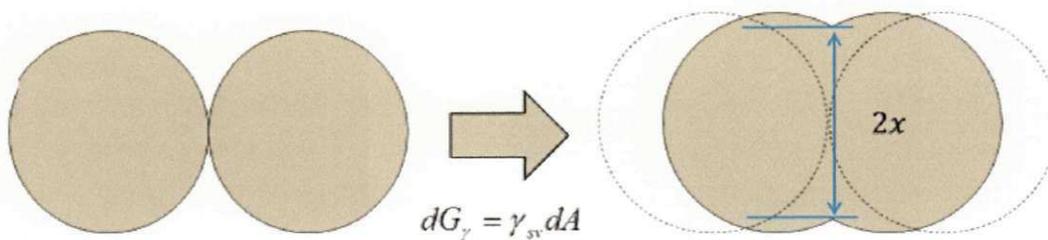
Figura 6 - Eventos de difusão a nível atômico em um sólido imaginário.



Fonte: THRIDANDAPANI, 2011.

A força motriz principal para a sinterização de um sistema de partículas é a redução da energia total livre da superfície G_Y , a Figura 7 ilustra um esboço de sinterização entre duas regiões de partículas esféricas, este contato entre as duas partículas é definido como a região do pescoço esta região é marcada como $2x$. Durante a sinterização a alta energia livre superficial é substituída por menores locais de energia (região do pescoço), e subsequente redução desta energia livre resulta em uma redução na área de superfície da partícula (THRIDANDAPANI, 2011).

Figura 7: Esboço entre duas partículas esféricas



Fonte: THRIDANDAPANI, 2011.

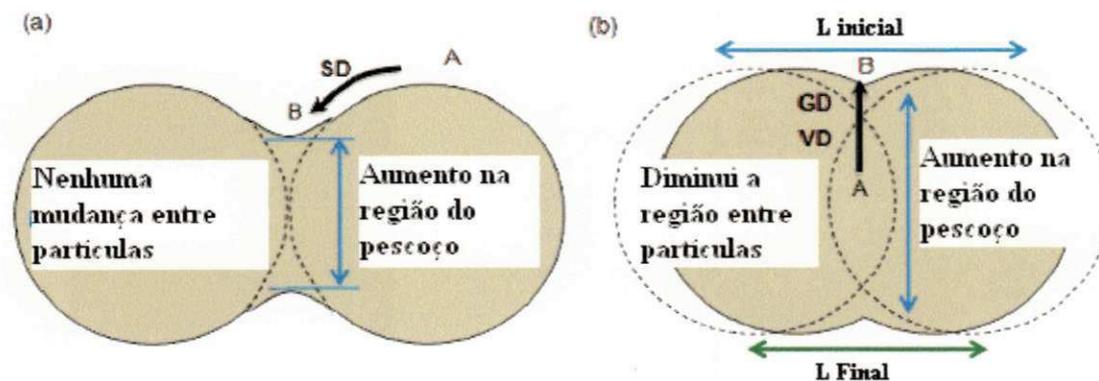
O resultado da pequena escala individual de saltos atômicos ao longo da direção da força motriz são observados como uma migração em grande escala da matéria, ilustrado na Figura 8 (no sentido $A \rightarrow B$). Essa transferência de matéria a partir da superfície da partícula é denominada de difusão de superfície (SD, na Figura 8), esse tipo de difusão ocorre devido à diferença de pressão associada à superfície convexa da partícula (ponto A na Figura 8 a) e a superfície côncava da região do pescoço (ponto B na Figura 8 a).

A diferença na concentração de vaga ao longo da região do pescoço e do interior da partícula permite o transporte de matéria a partir do interior da partícula para a região do pescoço, esse processo é denominado de difusão de volume (VD, na Figura 8), essa

transferência ocorre através de vacâncias intersticiais e dos átomos que ligam estas regiões. Semelhantemente a este processo, quando ocorre o transporte da matéria ao longo das regiões de fronteira de grãos é denominado de difusão de grãos (GD, na Figura 8).

Uma execução real de sinterização envolve uma mistura de todos os mecanismos discutidos acima, podendo mudar de posição dominante dependendo das condições de sinterização. A difusão superficial contribui para o crescimento da região do pescoço, mas sem causar densificação (Figura 8 a), a partir disso existe um fluxo de material bruto a partir do interior da partícula para a região do pescoço este fenômeno está esquematizado na Figura 8 b. Os mecanismos de difusão superficial, volumétrica e grão contribuem para a diminuição da energia de superfície, G_y , devido à diminuição da área de superfície, no entanto apenas a volumétrica e grão proporcionam a retração e a densificação do produto final (THRIDANDAPANI, 2011).

Figura 8: Esboço dos mecanismos de difusão (a) difusão de superfície e (b) difusão de volume e grão.



Fonte: THRIDANDAPANI, 2011.

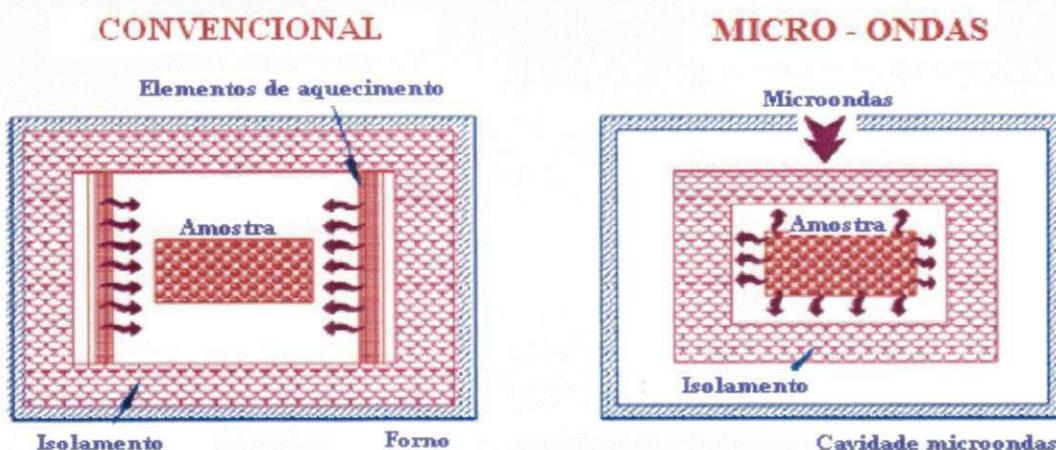
A temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores normalmente são estabelecidos de forma inversamente proporcional, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura. Temperaturas muito altas podem causar a decomposição da estrutura espinélio, criando gradientes de composição na ferrita e aumentando a porosidade. O tempo deverá ser determinado de forma que, na temperatura definida para a sinterização, possam ocorrer todas as reações no estado sólido para a formação da estrutura espinélio sem, no entanto, ocasionar crescimento descontínuo de grão (BRITO, 2006).

Dentre as diferentes técnicas de promover a sinterização, citam-se as técnicas tradicionais e técnicas inovadoras. Segundo Zhao, 2009; as técnicas tradicionais têm

desvantagem na preparação de volumes por não serem eficientes na remoção de poros e por incitarem o crescimento de grãos, dessa forma as propriedades mecânicas podem ser afetadas pelo processo de sinterização utilizado. Como técnicas tradicionais se podem citar a sinterização em forno resistivo, que é, de longe, a mais empregada na rotina industrial e de pesquisa em laboratório; a sinterização com auxílio de pressão e a sinterização reativa. Como exemplos de técnicas aqui consideradas inovadoras, que têm dado resultados interessantes, podem-se citar a sinterização por micro-ondas, a sinterização por laser e a sinterização por plasma.

Uma das principais diferenças entre as técnicas de sinterização chamadas inovadoras e as tradicionais é o modo de aquecimento. Nas inovadoras, como por exemplo, a técnica por micro-ondas, o aquecimento é gerado da dissipação de energia eletromagnética. A amostra é exposta à radiação na faixa de micro-ondas e a interação destas micro-ondas com o material produz o aquecimento. Este tipo de aquecimento possui uma característica que tanto as técnicas tradicionais aqui citadas quanto às inovadoras que serão tratadas não possuem: o aquecimento uniforme de toda a estrutura. Aqui, o calor é gerado em cada partícula do corpo sinterizante, ao invés de ser conduzido de fora para dentro como nas técnicas acima citadas. Isto diminui, a princípio, o tempo de aquecimento, possibilitando, portanto, maiores taxas de aquecimento e elimina efeitos porventura causados por gradientes térmicos (BRITO, 2006). Os esboços das formas de aquecimento em forno convencional e micro-ondas estão expostos na Figura 9.

Figura 9- Formas de aquecimento



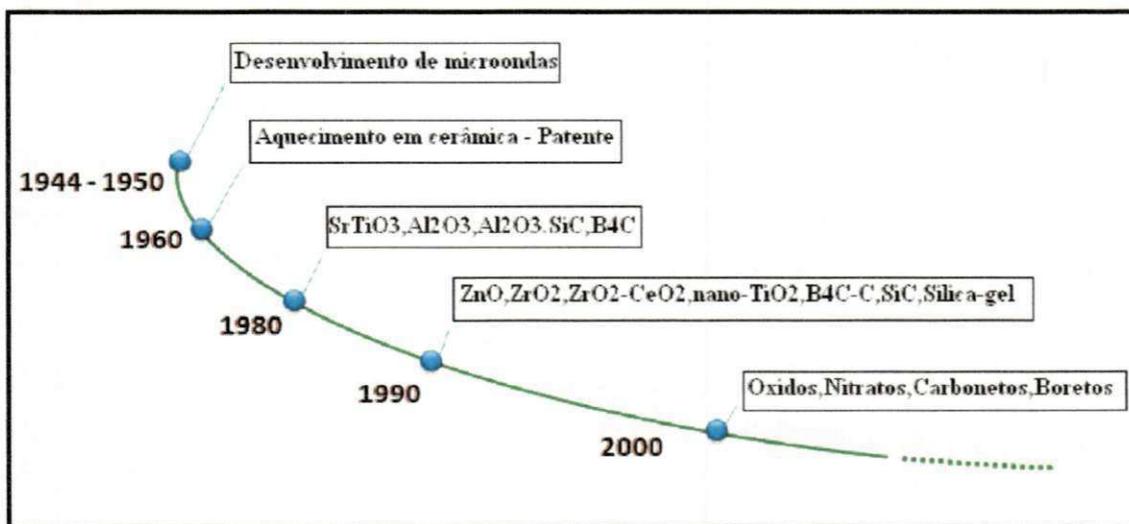
Fonte: SUTTON, 1989

2.3 Sinterização em Micro-ondas

Os primeiros trabalhos abordando a utilização da energia de micro-ondas no processamento cerâmico, voltados ao processamento em elevadas temperaturas, tais como fusão e sinterização, começaram no final da década de 60. Porém, muito da teoria sobre o comportamento dielétrico dos materiais e dados sobre a interação material/micro-ondas, que forneceram uma grande base para o uso das micro-ondas no processamento de materiais cerâmico, foram reportados já na década de 50 (MENEZES, 2007).

Durante a década de 70, houve um aumento no interesse pela utilização da energia de micro-ondas em virtude da escassez de gás natural. Entretanto, apenas a partir do final da década de 80, com os simpósios internacionais abordando o uso de micro-ondas no processamento de materiais, que começaram a ser realizados a partir de 1988 e integraram a comunidade científica e industrial, ocorreu uma intensificação nos estudos voltados ao processamento de cerâmicas em micro-ondas (SUTTON, 1989). A Figura 10 ilustra um esboço do histórico dos estudos envolvendo o uso da energia de micro-ondas no processamento dos materiais.

Figura 10 - Histórico dos estudos da energia de micro-ondas.

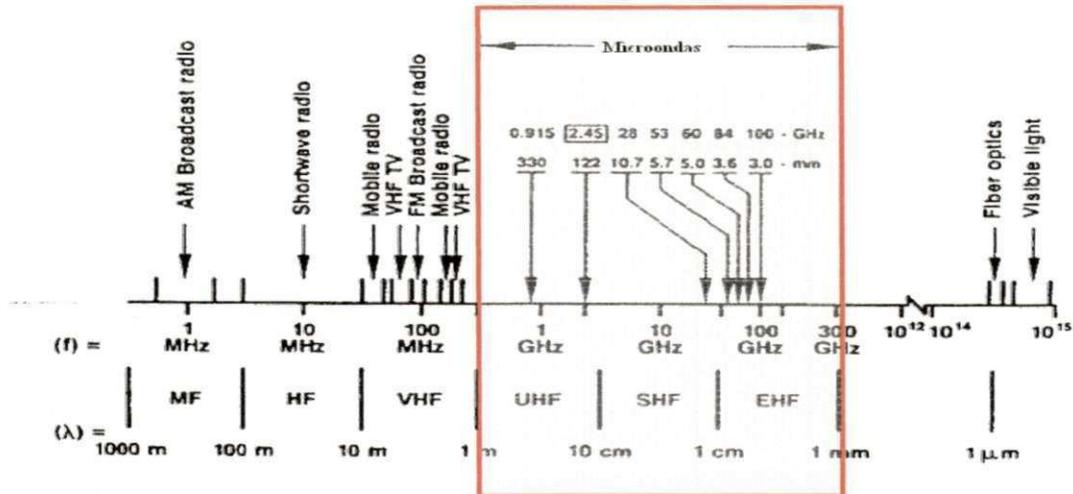


Fonte: THRIDANDAPANI, 2011.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que têm uma faixa de frequência no espectro de energia de 0,3 a 300 GHz, com o correspondente intervalo de comprimento de onda de 1m a 1 mm. As ondas de micro-ondas, tal como as ondas visíveis (luz

visível), obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo de material (ZORN, 2011). A Figura 11 ilustra a faixa de frequência no espectro de energia.

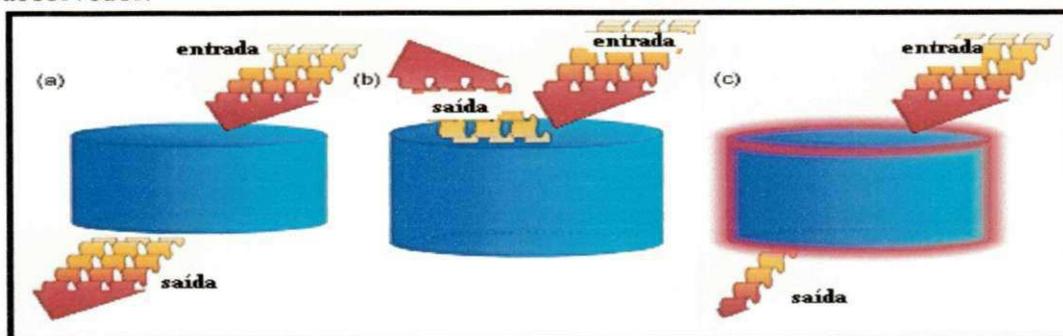
Figura 11- Faixa de frequência no espectro de energia.



Fonte: THRIDANDAPANI, 2011.

Existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as micro-ondas. Nos materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. As cerâmicas são em geral transparentes às micro-ondas; porém, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de micro-ondas. Outro tipo de material é os materiais opacos que refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais é os materiais que interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento (OGHBAEI et al., 2010; MENEZES, 2007). A Figura 12 ilustra o comportamento das interações das micro-ondas nos vários tipos de materiais.

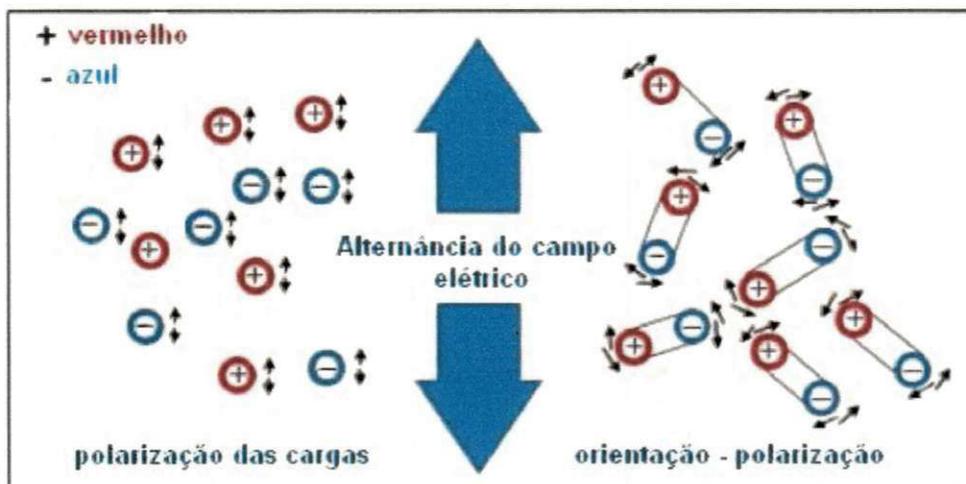
Figura 12: Interações das micro-ondas nos materiais: (a) transparentes, (b) opacos e (c) absorvedor.



Fonte: Adaptado de OGHBAEI et al., 2010.

Os processos de transformação de energia eletromagnética em calor ocorrem basicamente através de dois mecanismos: rotação de dipolo e condução iônica. O primeiro ocorre em um meio de reação, os dipolos, como os que existem nas moléculas de água, oscilam para se alinharem com o campo elétrico gerado pelas micro-ondas, estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas (SANSEVERINO, 2002). O segundo mecanismo o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. A Figura 13, ilustra o movimento das moléculas sob à aplicação do uso da energia de micro-ondas.

Figura 13 - Mecanismo de transformação de energia com a influência do campo elétrico



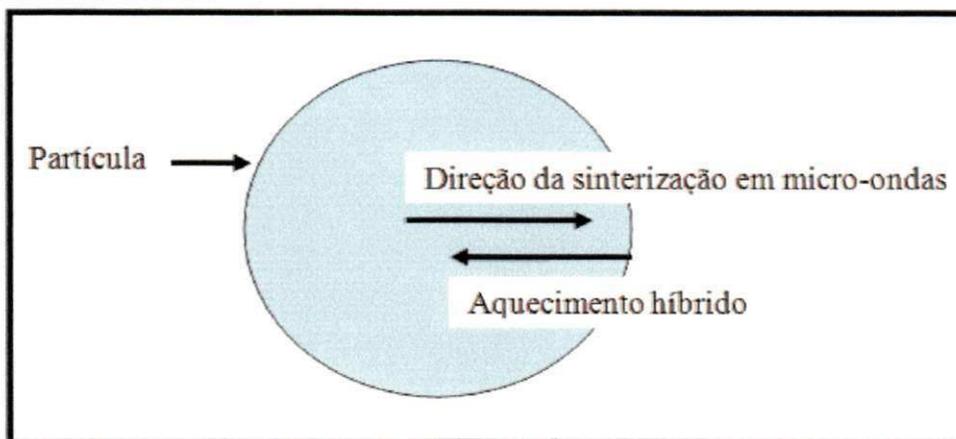
Fonte: MICROWAVE HEATING - PHYSICAL BASICS IN THE MOLECULE, 2012.

A diferença fundamental entre a sinterização em micro-ondas e convencional é o mecanismo de aquecimento. Em um de aquecimento convencional, a direção do aquecimento é de fora para dentro do material, resultando em uma temperatura mais elevada da superfície da amostra do que no seu interior, enquanto que para as micro-ondas, a direção do aquecimento é de dentro para fora do material resultando em uma temperatura mais elevada do interior da amostra do que na sua superfície. Uma ação combinada de micro-ondas e de micro-ondas acoplado à fonte de aquecimento externa (aquecimento híbrido) pode ser utilizada para realizar rápida sinterização a partir de dentro e fora do material (OGHBAEI et al., 2010). O perfil de temperatura em ambos os métodos é ilustrado na Figura 14.

intensamente. A segunda opção abrange duas possibilidades: o uso de um sistema externo de aquecimento convencional ou o uso de um material adicional na câmara do forno (MENEZES, 2007).

Essa segunda opção recebe o nome de aquecimento híbrido, realizado com o uso de um sistema externo, utiliza arranjos de aquecimento convencionais, como resistências elétricas, sistemas de indução, e queima de gás natural, em parceria com a energia de micro-ondas (MENEZES, 2007), proporcionando dois sentidos de aquecimento como são ilustrados na Figura 15.

Figura 15 - Direção de duas fontes de calor: em aquecimento por micro-ondas e aquecimento híbrido.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Muito se tem estudado sobre a sinterização de diversos materiais por meio de micro-ondas, na maioria dos trabalhos abordando esse tipo de processamento, os autores reportam algum tipo de aceleração no processo.

Yang et al. (2009) avaliaram a sinterização de ferrita de bário em micro-ondas e convencional, as amostras foram sinterizadas em forno convencional a 900°C por 10 h de permanência a uma taxa de 2°C/min. e sinterizadas em forno micro-ondas a 840°C por 20min. a uma taxa de 8°C/min. Os resultados mostraram que o tamanho de grãos das amostras sinterizadas em micro-ondas foi de 2,0 - 4,0µm, enquanto que das amostras convencional é de cerca de 1 - 2,5µm, esse crescimento de grão da amostra sinterizada em forno micro-ondas foi justificado pela melhor capacidade de absorbância de micro-ondas das ferrita de bário, o que pode obter mais energia durante o processo sinterização, levando a maiores tamanhos de grãos.

Em relação aos parâmetros magnéticos as amostras sinterizadas em forno convencional obtiveram a magnetização de saturação de 40,0 emu/g e força coercitiva

de 1039 Oe, enquanto para as amostras em micro-ondas a magnetização de saturação foi de 53,6 emu/g e força coercitiva foi 623,8Oe. Com isso, chegaram à conclusão que a técnica de sinterização em micro-ondas em relação ao convencional pode ter a temperatura diminuída de 900°C dos convencionais para 840°C, e a eficiência de processamento também pode ser melhorada significativamente. Mostrando que o processo de sinterização em micro-ondas é uma técnica de grande potencial (YANG et al.,2009).

Reddy et al. (2010), estudaram o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura física e propriedades magnéticas de ferritas $Ni_{0,35}Cu_{0,05}Zn_{0,60}Fe_2O_4$ e $Mg_{0,35}Cu_{0,05}Zn_{0,60}Fe_2O_4$, sinterizadas por energia de micro-ondas em temperaturas de 850 à 1000°C, com taxa de aquecimento de 25°C/min e tempo de permanência de 30 min. Os autores observaram que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu uma diminuição do tamanho de grão e um aumento na densificação do material, o que acarretou no aumento da permeabilidade magnética, comprovando a dependência entre as propriedades magnéticas e a microestrutura do material.

Reddy et al. (2011), estudaram as propriedades estruturais, magnética e elétrica de ferritas NiCuZn variando o teor de níquel, sinterizadas em micro-ondas a 950°C por 30 min.,os autores observaram que a porosidade e tamanho de grão diminuíram com o aumento do teor de níquel, de 1,1 a 2,7 μm , conseqüentemente ocorreu aumento na permeabilidade magnética do material. Os autores concluíram que o uso do processo de sinterização em micro-ondas possui um potencial, pois a sinterização em micro-ondas mostrou influenciar na melhoria das propriedades elétricas e magnéticas do material.

Wang et al. (2011), estudaram a diferença das técnicas de sinterização em micro-ondas e convencional nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas no processamento de ferritas $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ preparada pelo método convencional hidrotermal. Os autores observaram que a sinterização utilizando a energia de micro-ondas proporcionou a redução do parâmetro de rede e melhorou a densificação das partículas, com tamanho de partícula de 20 nm, e um aumento da magnetização de saturação (56 emu/g) das amostras em comparação com a condição convencional; mostrando que a energia de micro-ondas é um processo eficaz de sinterizar rapidamente nano-partículas.

Ramesh et al. (2011), sintetizaram ferritas com composição $Ni_{0,94}Co_{0,03}Mn_{0,04}Cu_{0,03}Fe_{1,96}O_4$ usando um método de micro-ondas-hidrotermais a 160°C por 40 min, e sinterizadas usando o método de sinterização em micro-ondas a uma temperatura de

sinterização variando de 750 à 950°C por 30 min. Os autores observaram que a densidade das amostras sinterizadas em micro-ondas foi de 98% e o valor médio de porosidade foi de 7%, e que o aumento da temperatura de sinterização proporcionou uma variação do tamanho de grão (75-95 nm), com excelentes propriedades magnéticas como magnetização de saturação máxima de 75 emu/g.

Pravena et al. (2011), estudaram as propriedades estrutural e magnética o sistema NiCuZn /SiO₂, sinterizadas a 600, 700, 800 e 900°C por 45 min, utilizando o método de sinterização por micro-ondas. Os autores observaram que todas as amostras sinterizadas apresentaram forma irregular e agregados, devido ao amplo grau de sinterização. O crescimento de grãos foi muito pequeno devido ao baixo tempo de sinterização e a formação de fase líquida devido ao teor de sílica. Os tamanhos médios de grão das amostras sinterizadas foram encontrados na faixa de 60 nm. A magnetização de saturação aumentou com a temperatura de sinterização, alcançando um máximo de 55emu/g obtida a 900°C.

Qinghui et al. (2012), estudaram o método de sinterização em micro-ondas para fabricar ferritas de NiCuZn em baixas temperaturas de sinterização, avaliando suas propriedades microestruturais, magnéticas e dielétricas, para aplicação final em componentes de chips. Eles obtiveram ferritas com magnetização de saturação de 30emu/g e em relação as suas propriedades dielétricas na gama de frequências de 1MHz-1.8 GHz, a parte real da constante dielétrica foi entre 8,2 e 18,3 e perda dielétrica entre 0,04 e 0,21, respectivamente. Estes resultados foram obtidos com o tempo e temperatura de sinterização significativamente reduzida, de 22horas e 1050°C no forno convencional para um processo de 2horas e 920°C para as micro-ondas. Os resultados demonstraram o material sinterizado por micro-ondas tem microestrutura excelente e propriedades magnéticas e dielétricas para aplicação em componentes do chip LTCC.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

As amostras de ferrita Ni-Zn com composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foram fornecidas pelo Laboratório de Síntese de Materiais cerâmicos (LabSMac – UFCG), as quais foram sintetizadas por reação de combustão utilizando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento e a uréia (agente redutor) como combustível. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos (JAIN, 1981).

A mistura redox de nitratos metálicos e combustíveis, preparada de acordo com a estequiometria pré-estabelecida, foi misturada e submetida ao aquecimento em forno de micro-ondas com potência de 450 W (50%) e tempo de exposição de 5 minutos. A metodologia detalhada se encontra descrita em Vieira, (2009). A Tabela 2 mostra as características da amostra de ferrita Ni-Zn fornecida pelo LabSMac para posterior sinterização em forno micro-ondas.

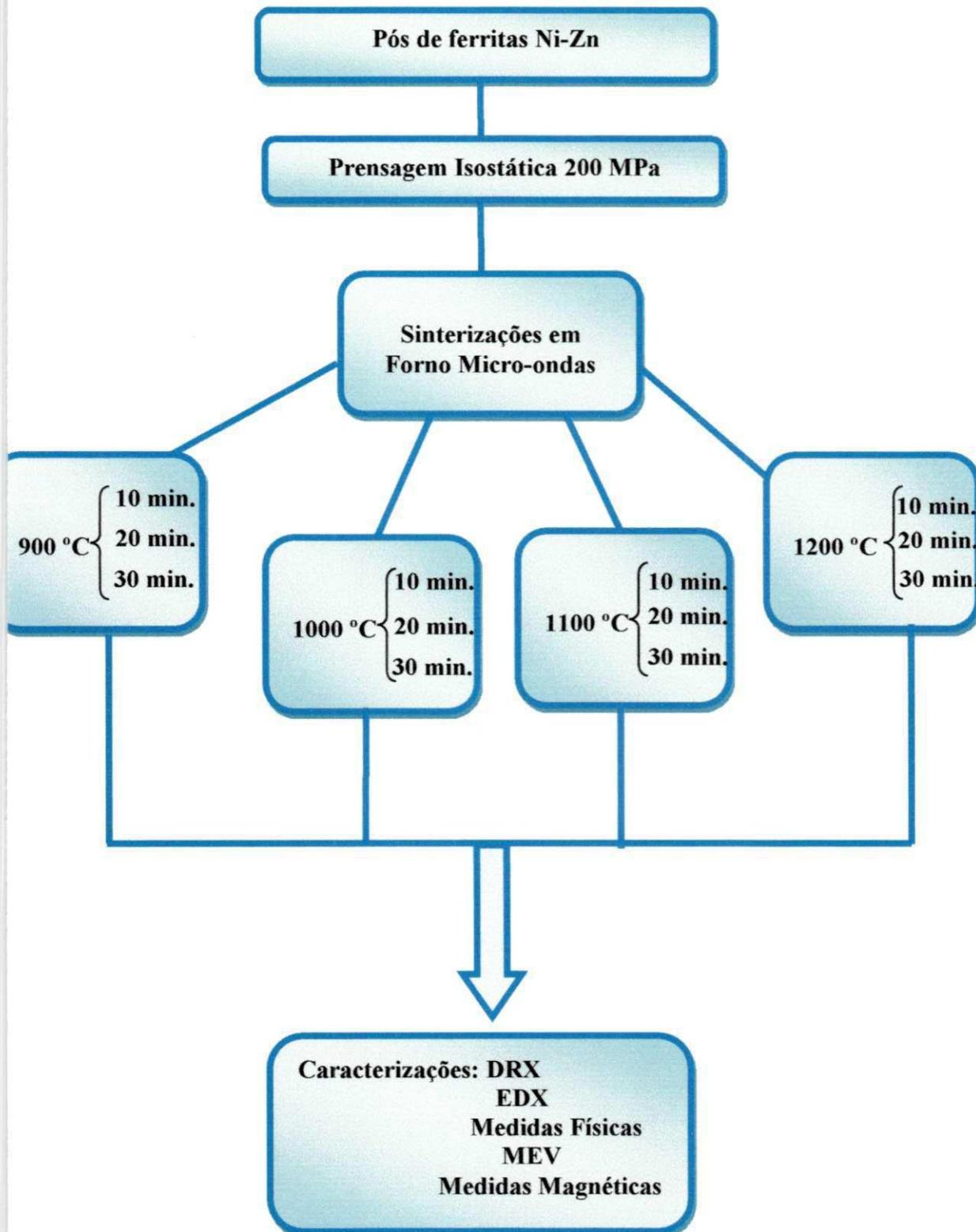
Tabela 2 - Características da amostra de ferrita Ni-Zn previamente sintetizada por reação de combustão utilizando energia de micro-ondas.

Amostra	Área superficial (m^2/g)	Tamanho de partícula (nm)	Tamanho de aglomerado (μm)
Ferrita Ni-Zn	66	17	3,23

3.2 Métodos

A Figura 16 ilustra o fluxograma da metodologia utilizada na obtenção das amostras de ferrita Ni-Zn sinterizada por energia de micro-ondas.

Figura 16: Fluxograma do processo de obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20, 30 min. respectivamente, em forno micro-ondas.



3.2.1 Preparação das amostras antes da sinterização

Após a obtenção das amostras, o produto da reação, na forma de flocos porosos, foram desaglomerados em peneira malha 325 (abertura 0,045 μm) e submetidos à compactação.

3.2.2 Compactação das Amostras

As amostras foram compactadas na forma de pastilhas com diâmetro de 10 mm e espessura em torno de 5 mm., em uma prensa isostática de modelo CP 360 e marca AIP, foi utilizado uma carga de 200 MPa. Essa etapa da prensagem foi realizada no Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos (LASP), do DEMA/UFSCar.

3.2.3 Sinterização das amostras

As amostras em forma de pastilhas foram sinterizadas utilizando energia de micro-ondas em um forno de modelo Cober Electronics, MS6K, a 2,45 GHz e temperaturas de 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por 10, 20, 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50 °C/min, respectivamente. Essa etapa da sinterização foi realizada no Laboratório de Síntese e Processamento (LASP), do DEMA/UFSCar.

A Tabela 3 ilustra os códigos das amostras avaliadas neste trabalho de pesquisa e suas respectivas condições de sinterização.

Tabela 3 - Códigos das amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas em micro-ondas

Amostras	Temperatura de sinterização	Tempo de exposição
M91	900°C	10 minutos
M92	900°C	20 minutos
M93	900°C	30 minutos
M101	1000°C	10 minutos
M102	1000°C	20 minutos
M103	1000°C	30 minutos
M111	1100°C	10 minutos
M112	1100°C	20 minutos
M113	1100°C	30 minutos
M121	1200°C	10 minutos
M122	1200°C	20 minutos
M123	1200°C	30 minutos

3.3 Caracterizações

As caracterizações estruturais (DRX e EDX), Medidas Físicas (Densidade e medidas de retração) e Morfológicas (MEV) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural da UAEMA/UFCG, Campina Grande - PB. As caracterizações Magnéticas foram realizadas pelo Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.

3.3.1 Difração de Raios-X

A determinação das fases presentes e o tamanho de cristalito das amostras sinterizadas foram determinados 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 10 a 75 graus. Os tamanhos médios de cristalito foram calculados a partir das linhas principais de alargamento de raios X (d111); (d220); (d311); (d222); (d400); (d422); (d333) e (d440) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (KUNGLER, 1962).

Para identificação das fases foram utilizados os programas (Pmgr) da Shimadzu no banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida por meio do programa (Pmgr) da Shimadzu cristality utilizando o coeficiente de correção de Lorentz.

3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para a identificação dos componentes presentes nas amostras dentro de uma região e sua análise semiquantitativa dos óxidos nas amostras foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no equipamento modelo EDX- 720, da marca SHIMADZU.

3.3.3 Medidas Físicas

A densidade a verde (g/cm^3) e densidade geométrica das amostras foram determinadas pelo método geométrico por medida da massa (g) por volume (cm^3). A Equação (1) foi utilizada:

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

Onde: **m** foi a massa da amostra e **V** o volume da amostra.

A densidade das amostras após sinterização foi determinada tanto pelo método geométrico, como por medidas de densidade aparente (D_a). As medidas de densidade aparente foram determinadas pelo método de imersão, valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Foi utilizada uma balança de precisão de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. A Equação (2) foi empregada:

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

Onde, **ms** foi a massa seca da amostra (g), **μ** foi a massa úmida da amostra (g) após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas, **m_i** foi a massa da amostra (g) imersa em água e **D** foi a densidade (g/cm^3) da água na temperatura em que foi realizada a medida. Com este método, foi possível calcular a porosidade aparente (**pa**) a partir da Equação (3):

$$pa = \frac{(\mu - ms)}{(\mu - m_i)} \times 100\% \quad \text{Equação (3)}$$

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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.

3.3.5 Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos das amostras sinterizadas na forma de pastilhas (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e permeabilidade inicial)

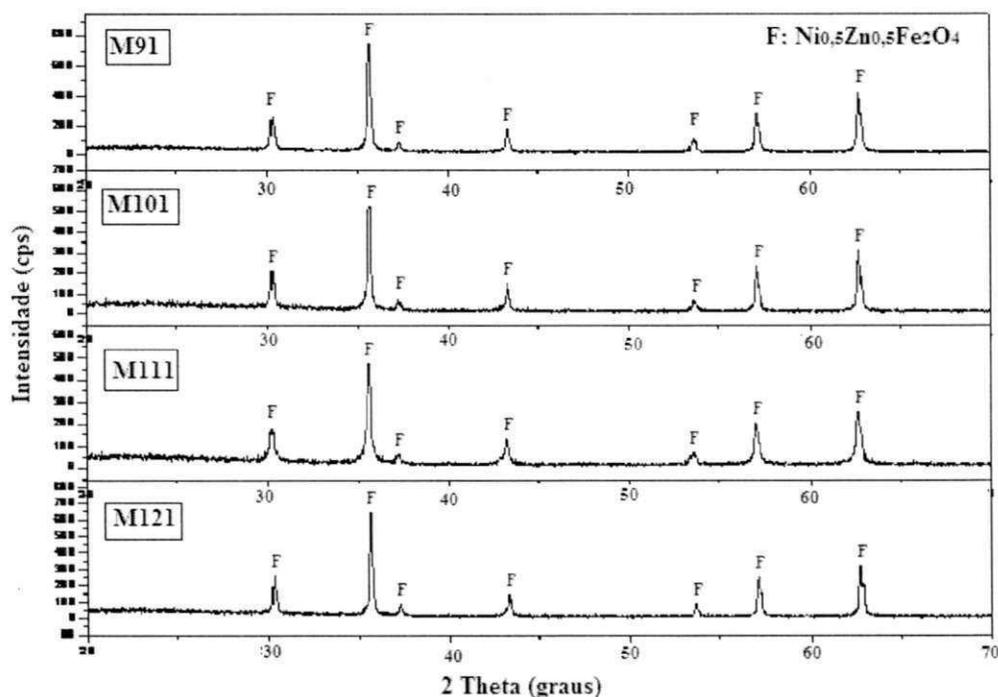
serão obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese são determinadas pela área da curva $B-H$ ou $M-H$. O ciclo de histerese magnética foi obtido através de um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função $\sigma = \sigma_s(1 - \alpha/H)$, onde σ é a magnetização, σ_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 17 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 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 10 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 17 - Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900, 1000, 1100 e 1200°C, fixando o tempo de 10 minutos.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Na Tabela 4 estão detalhados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras sinterizada em forno micro-ondas a 900, 1000, 1100 e 1200°C

por tempo de exposição de 10 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min., respectivamente.

Tabela 4 - Dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, para as amostras sinterizadas a 900,1000,1100 e 1200°C fixando o tempo em 10 minutos.

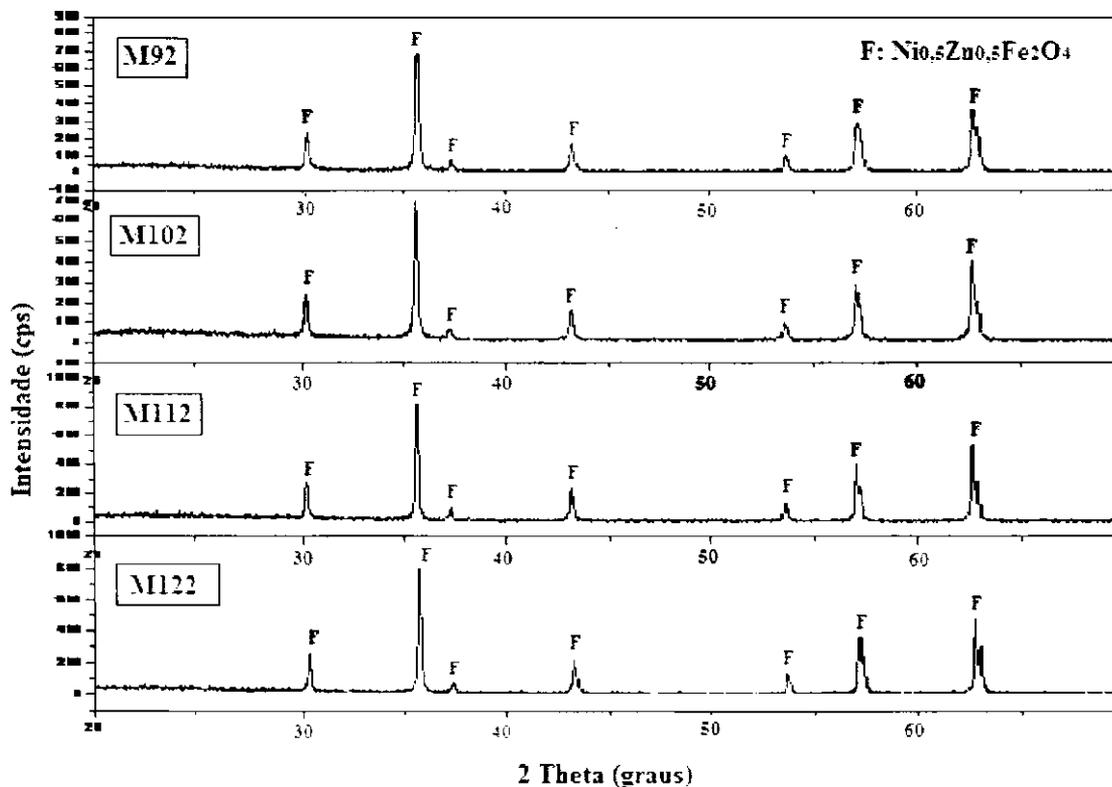
Intensidade	hkl	20	Tc – M91	Tc - M101	Tc – M111	Tc – M121
38	022	30,2	43	49	40	59
100	113	35,6	46	56	41	61
10	222	37,2	54	35	79	66
26	004	43,23	43	63	40	61
15	224	53,61	42	72	33	63
33	333	57,13	55	72	49	79
41	044	62,7	57	70	50	80

Tc – Tamanho de cristalito

De acordo com a Tabela 4, foi observado em relação ao pico de maior intensidade um aumento nos tamanhos de cristalito com a variação da temperatura, exceto para a temperatura de 1100°C onde foi observado um menor tamanho de cristalito. Contudo essa variação no tamanho de cristalito foi em torno de 30% quando comparado o tamanho de cristalito do pico principal na temperatura de 1200°C com o do 1100°C, ou seja, isso indica que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, indicando uma amostra com característica de baixa anisotropia na difração.

A Figura 18 exibe os difratogramas de raios-X das amostras de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/minutos. Pode-se observar que apesar da variação das temperaturas de sinterização, todas as amostras não apresentam significativa diferença nos resultados estruturais, ou seja, todas obtiveram a formação da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ identificada mediante a ficha padrão JCPDF 52-0278, com todos os picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando a cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais.

Figura 18 - Difratoogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900, 1000, 1100 e 1200°C, fixando o tempo de 20 minutos.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Na Tabela 5 estão detalhados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras sinterizadas em forno micro-ondas a 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/minutos, respectivamente.

Tabela 5 - Dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ para as amostras sinterizadas a 900,1000,1100 e 1200°C fixando o tempo em 20 minutos.

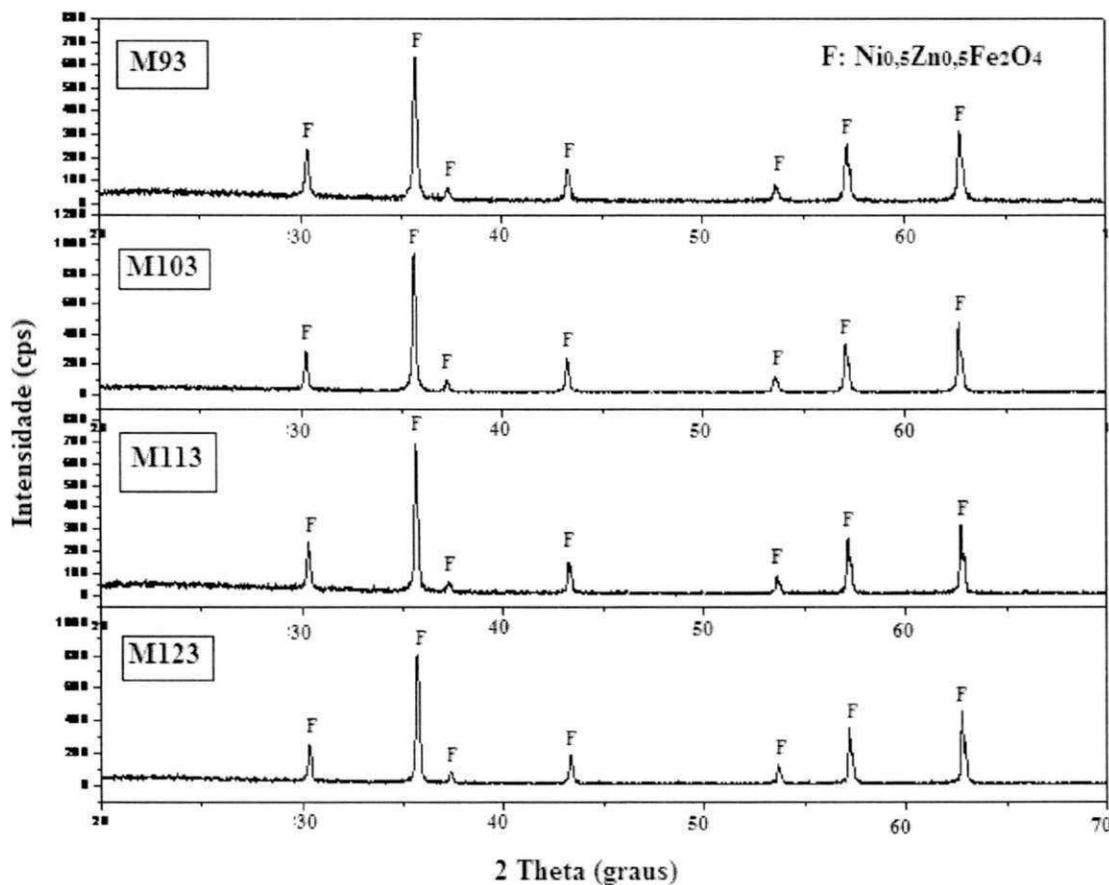
Intensidade	hkl	2θ	Tc - M92	Tc - M102	Tc - M112	Tc - M122
38	022	30.2	41	50	61	60
100	113	35,6	44	53	65	66
10	222	37.2	56	33	75	65
26	004	43.23	48	49	80	69
15	224	53.61	62	62	90	82
33	333	57.13	48	63	86	79
41	044	62.7	56	72	90	95

Tc - Tamanho de cristalito

De acordo com a Tabela 5, foi observado em relação ao pico de maior intensidade um aumento linear no tamanho de cristalito com a variação da temperatura. Não foram observadas grandes variações no tamanho de cristalito indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, indicando que as amostras apresentam uma baixa anisotropia na difração.

A Figura 19 exibe os difratogramas de raios-X das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min. Pode-se observar que com a variação das temperaturas de sinterização, todas as amostras não apresentam significativa diferença nos resultados estruturais, ou seja, todas apresentaram 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, revelando a cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais.

Figura 19 - Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900, 1000, 1100 e 1200°C, fixando o tempo de 30 minutos.



Fonte: Autoria própria, 2013.

Na Tabela 6 estão detalhados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras sinterizadas em forno micro-ondas a 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/minutos, respectivamente

De acordo com a Tabela 6, foi observado em relação ao pico de maior intensidade um comportamento diferenciado, quando comparado aos demais dados de tamanho de cristalito reportados anteriormente (Tabelas 4 e 5), onde se observa um aumento no tamanho de cristalito em relação à temperatura de sinterização de 900°C para 1000°C, porém seguido de uma diminuição nas temperaturas de 1100°C e 1200°C. Contudo não foram observadas grandes variações nos tamanhos de cristalito indicando que as amostras apresentam uma baixa anisotropia na difração.

Tabela 6 - Dados estruturais para a fase cristalina identificada na composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, para as amostras sinterizadas a 900, 1000, 1100 e 1200°C fixando o tempo em 30 minutos.

Intensidade	hkl	2θ	Tc - M93	Tc - M103	Tc - M113	Tc - M123
38	022	30.2	53	67	59	52
100	113	35,6	53	67	61	59
10	222	37.2	67	60	66	50
26	004	43.23	49	69	61	63
15	224	53.61	61	57	60	67
33	333	57.13	65	79	79	78
41	044	62.7	61	94	80	90

Tc - Tamanho de cristalito

A Tabela 7 ilustra os resultados da cristalinidade e do tamanho médio de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à família de planos {113} do espinélio. Em relação ao tamanho médio de cristalito, pode-se observar que as amostras que obtiveram maior tamanho foram àquelas obtidas na maior temperatura de sinterização e no maior tempo de exposição. Contudo, verificou-se que foi possível a obtenção de tamanho em escala nanométrica, comprovando assim a eficiência do processo sinterização nesses materiais. Com isso, pode se observar que apesar de se tratar de amostras de uma mesma composição e mesmas condições de síntese, a variação nas condições de sinterização influenciou no tamanho de cristalito.

Esse comportamento também foi observado por Waje et al. (2010), quando analisaram o efeito do tempo de moagem e temperatura de sinterização na evolução do tamanho de cristalito da ferrita de cobalto. Os autores observaram que variando a temperatura de sinterização, de 600°C à 1000°C a uma taxa de aquecimento de 4°C/minuto, ocorreu um aumento do tamanho de cristalito em torno de 38%.

Tabela 7 - Cristalinidade, tamanho médio de cristalito para família de planos {113}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
M91	77	96.3	49
M92	80	100	51
M93	76	95	59
M101	65	81.2	60
M102	73	91.2	55
M103	79	98.7	71
M111	75	93.7	48
M112	78	97.5	69
M113	78	97.5	68
M121	70	87.5	68
M122	79	98.7	76
M123	80	100	79

Em relação aos valores de cristalinidade, verifica-se que todas as amostras apresentaram uma alta cristalinidade, com um valor máximo de 80% para amostra sinterizada a 1200°C por 30 minutos de exposição e mínimo de 65% para amostra sinterizada a 1000°C por 10 minutos de exposição. De um modo geral, observa-se uma tendência ao aumento da cristalinidade com o tempo de exposição, para as temperaturas analisada, exceto a de 900°C. A avaliação da cristalinidade em relação à temperatura de sinterização também foi observada por Waje et al. (2010), onde observaram que o aumento gradativo da temperatura de sinterização culminou no aumento da cristalinidade do material, revelando com isso que a temperatura de sinterização desempenha um papel determinante na cristalinidade do material.

4.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Para a avaliação dos dados de EDX é preciso ter o conhecimento dos valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a

composição estequiométrica em mol (RUSSEL, 1994) da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. A Tabela 8 expressa esses valores, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas composições da ferrita Ni-Zn determinados por EDX. Todos os reagentes utilizados para a síntese das composições possuem grau de pureza 98%, isto significa que 2% são de impurezas, relatadas pelo fabricante VETEC como resíduos de cloreto, sulfato, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio, níquel, chumbo, zinco e cobalto.

Com os resultados obtidos utilizando a análise de fluorescência de raios X para as amostras contidas na Tabela 8, pode ser observado de forma geral que os valores experimentais foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando que os reagentes utilizados contêm 2% de impurezas. Em relação ao NiO observa-se uma variação máxima de 1,48% para a amostra sinterizada a 1000°C por 10 minutos de exposição, para Fe_2O_3 observa-se uma variação máxima de 1,47% para a amostra sinterizada a 1100°C por 10 minutos de exposição e para o ZnO observa-se uma variação máxima de 3,81% para a amostra sinterizada a 900°C por 30 minutos de exposição, em relação aos valores teóricos.

Com relação ao ZnO, que foi o óxido que apresentou uma maior variação em relação aos valores teóricos, esse comportamento pode ser atribuído a característica intrínseca do Zn, pois ele apresenta uma maior facilidade de volatilização em altas temperaturas, justificado pela sua temperatura de ebulição (907°C). Porém a variação entre os valores experimentais e teóricos não foi tão significativa e isso pode ser justificado pelo curto espaço de tempo de sinterização proporcionado pela sinterização em micro-ondas. Esse comportamento também foi observado por Huang et al. (2012) que ao estudarem o efeito da sinterização em micro-ondas e em forno convencional nas propriedades elétricas de materiais cerâmicos com composição $0.87(Mg_{0,7}Zn_{0,3})TiO_3-0.13(Ca_{0,61}La_{0,26})TiO_3$, observaram um decréscimo relativamente grande de 4,64% do teor de Zn para as amostras sinterizadas em forno convencional e de apenas 1,14% para a amostra sinterizada em forno micro-ondas, o que foi atribuída ao menor tempo de exposição e de aquecimento mais rápido na sinterização em micro-ondas.

Tabela 8: Valores experimentais e teóricos da composição química das amostras de ferritas sinterizadas em forno micro-ondas.

Amostras	Fe ₂ O ₃ (%)	NiO (%)	ZnO (%)
M91	*E - 65,90	E - 17,13	E - 16,30
	*T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	*D - 1,27	D - 1,41	D - 0,81
M92	E - 68,80	E - 14,60	E - 13,54
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 1,63	D - 1,12	D - 3,57
M93	E - 69,40	E - 14,50	E - 13,30
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 2,23	D - 1,22	D - 3,81
M101	E - 67,70	E - 17,20	E - 14,50
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,53	D - 1,48	D - 2,61
M102	E - 68,15	E - 16,37	E - 14,75
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,98	D - 0,65	D - 2,36
M103	E - 66,80	E - 16,90	E - 16,09
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,37	D - 1,18	D - 1,02
M111	E - 68,90	E - 16,33	E - 13,46
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 1,73	D - 0,61	D - 3,65
M112	E - 67,20	E - 17,08	E - 15,20
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,03	D - 1,36	D - 1,91
M113	E - 67,90	E - 17,00	E - 14,00
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,73	D - 1,28	D - 3,11
M121	E - 67,30	E - 16,50	E - 14,20
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,13	D - 0,78	D - 2,91
M122	E - 67,80	E - 18,30	E - 13,67
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,63	D - 2,58	D - 3,44
M123	E - 66,50	E - 16,80	E - 15,50
	T - 67,17	T - 15,72	T - 17,11
	D - 0,67	D - 1,08	D - 1,61

*T - teórico, *E - experimental e *D - diferença do valor experimental em relação ao valor teórico.

Com isso observa-se que a variação tanto do tempo como da temperatura de sinterização não influenciaram significativamente na composição química da ferrita Ni-Zn sinterizada por energia de micro-ondas, apesar de serem submetidas à temperatura

máxima de 1200°C. provavelmente o curto tempo de permanência nesta temperatura não deve ter alterado as proporções finais dos óxidos presentes na composição da ferrita Ni-Zn.

4.3 Medidas Físicas

A Tabela 9 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 , 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 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20, 30 minutos, respectivamente, com taxa de aquecimento de 50°C/minutos.

Tabela 9 - Características físicas das amostras sinterizadas em forno micro-ondas.

$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	D_v (g/cm ³)	D_v/D_t (%)	D_g (g/cm ³)	D_g/D_t (%)	D_a (g/cm ³)	D_a/D_t (%)	P_a (%)
M91	2.40	45%	3.76	70%	4.25	79%	3,4%
M92	2.45	46%	3.92	73%	4.0	74%	5,3%
M93	2.43	45%	3.97	74%	4.39	82%	2,5%
M101	2.40	45%	4.03	75%	4.55	85%	2,1%
M102	2.45	46%	4.13	77%	4.22	79%	3,5%
M103	2.46	46%	4.20	78%	4.6	86%	2,0%
M111	2.41	45%	4.7	77%	4.43	83%	2,2%
M112	2.43	45%	4.31	80%	4.5	84%	2,4%
M113	2.45	46%	4.32	81%	4.5	83%	1,6%
M121	2.46	46%	4.37	81%	3.95	73%	5,4%
M122	2.36	44%	4.35	81%	4.79	89%	1,9%
M123	2,44	45%	4,43	82%	5,15	96%	1,5%

Densidade Teórica (D_t) = 5.361 g/cm³ (JCPDS 52-0278)

De acordo com os resultados da Tabela 9, pode-se verificar que as densidades das amostras antes da sinterização (D_v) não apresentaram mudanças significativas, revelando que para todas as amostras estudadas houve uma uniformidade na densidade

de compactação, com valores de densidade a verde relativa de aproximadamente 50%, esse resultado pode ser justificado pela morfologia dos pós sintetizados, uma vez que os mesmos apresentaram tamanho médio de partícula de 17 nm e área superficial de 66 m²/g, ou seja, trata-se de compostos formados por partículas nanométricas, além de ser formado por aglomerados moles de tamanho médio de 3,23 µm (VIEIRA,2009), o que proporciona um arranjo de forma adequada durante a compactação, resultando em bons valores de densidade a verde. Também se deve ressaltar que as amostras foram prensadas sem a presença de nenhum ligante, utilizou-se o produto apenas peneirado em malha 325 mesh.

Com relação à densidade das amostras após sinterização (Dg), fixando o tempo em 10 minutos, observa-se que o aumento da temperatura de sinterização provocou uma leve variação em torno de 2 % no valor da densidade, com máximo de 11 % quando comparada as amostras sinterizada a 900°C (M91) com a amostra sinterizada a 1200°C (M121).

Fixando o tempo em 20 minutos, observa-se o mesmo comportamento observado quando fixado o tempo em 10 minutos, com uma variação máxima de 8 % quando comparada as amostras sinterizada a 900°C (M92) com a amostra sinterizada a 1200°C (M122). O mesmo comportamento foi observado fixando o tempo em 30 minutos, apresentando um leve aumento de em torno 4 % com o aumento da temperatura, porém com variação máxima de 8 % quando comparada as amostras sinterizada a 900°C (M93), com a amostra sinterizada a 1200°C (M123).

Avaliando a variação do tempo de exposição durante a sinterização fixando a temperatura, observa-se um comportamento praticamente constante, apresentando apenas uma pequena variação de no máximo 4 % no valor das densidades, quando fixada a temperatura em 900 e 1100°C.

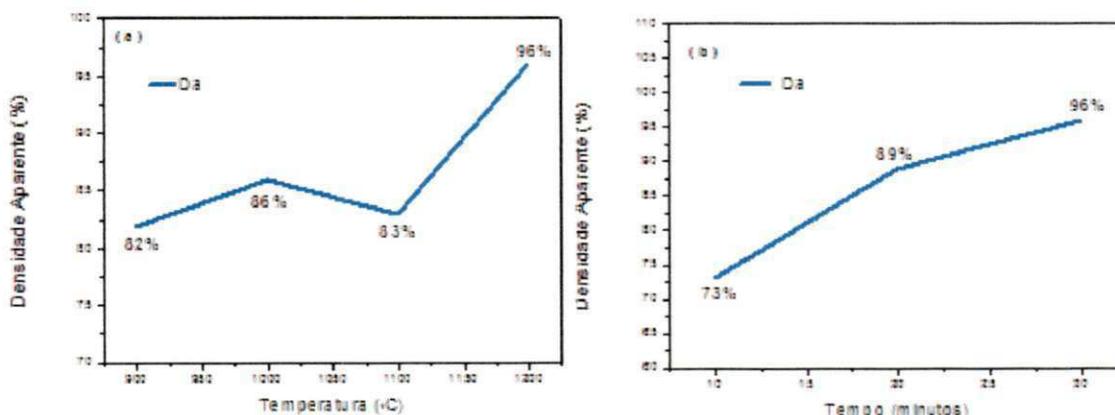
Com relação à densidade aparente observou-se maiores valores, para todas as condições de sinterização, quando comparada com os valores de densidade geométrica. Isso pode ser justificado pela precisão nas medidas da altura e diâmetro das amostras na obtenção dos valores de densidade geométrica, uma vez que para a medida densidade aparente e porosidade aparente foram determinadas pelo método de Arquimedes, proporcionando uma maior precisão nos resultados.

Diante da melhor precisão das medidas de densidade utilizando o princípio de Arquimedes, observou-se que o efeito da variação do tempo de exposição na sinterização foi preponderante à variação da temperatura de exposição no micro-ondas.

Pois se percebe que fixando a temperatura em 1200°C e variando o tempo de exposição ocorre uma variação de no máximo de 23 %, no valor das densidades. Enquanto que fixando o tempo de exposição em 30 minutos e variando a temperatura de sinterização, observa-se uma variação máxima de 14 %, quando comparada às amostras sinterizada a 900°C (M93), com a amostra sinterizada a 1200°C (M123).

Esse comportamento também é observado mediante a Figura 20 onde está ilustrado o comportamento da densidade aparente em relação à temperatura de exposição para o tempo fixo de 30 minutos (Figura 20 a) e variação do tempo de exposição para temperatura fixa de 1200°C (Figura 20b).

Figura 20 - Comportamento da densidade aparente em relação à temperatura e tempo de exposição para o tempo fixo de 30 minutos (Figura 20a) e temperatura fixa de 1200 °C (Figura 20 b).



Fonte: Autoria Própria, 2013.

Este aumento dos valores da densidade aparente também foi observado por Morelli et al., (2006), quando avaliaram a variação da densidade aparente dos sistemas $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (onde os teores de dopagem utilizados foram de 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mol de Co) para diferentes condições de temperatura e tempo de sinterização, ao ar em um forno elétrico utilizando-se a taxa de aquecimento de 5°C/min. Os autores observaram, que os valores da densidade aparente aumentaram com a elevação da temperatura e tempo de sinterização, obtendo um valor de densidade de aproximadamente 98% a 1300°C/2h. Demonstrando com isso o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura dos materiais, apesar de serem utilizadas temperaturas e tempos mais longos em comparação à técnica de energia de micro-ondas.

Liu et al. (2011), avaliaram a microestrutura da ferrita de níquel sinterizada em forno convencional, sob atmosfera de ar e nitrogênio na temperatura de 1300°C por 6 horas de exposição a uma taxa de aquecimento de 0,2°C/min, obtiveram valores de densidade relativa de 88,08 g/cm³ e 98,8g/cm³ para atmosfera de ar e nitrogênio, respectivamente. Comparando esses valores com o resultado obtido na temperatura de 1200°C/30minutos em forno micro-ondas, pode-se observar que o valor obtido foi superior à amostra sinterizada sob atmosfera de ar, contudo menor ao da atmosfera de nitrogênio, porém vale salientar que os valores de temperatura e tempo utilizados na sinterização foram superiores ao utilizado nesta pesquisa.

Diniz et al.,(2005), avaliaram a microestrutura de ferrita Ni-Zn sinterizadas a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min., e obtiveram um valor máximo de densidade aparente de 77,8%. Comparando esse valor com os valores obtidos neste trabalho de pesquisa, para a amostra sinterizada em forno micro-ondas na temperatura 1000°C/30minutos obtivemos um valor de densidade aparente de 78%, reforçando com isso a vantagem da técnica de micro-ondas onde se obteve valores aproximados de densidade utilizando um menor tempo e temperatura de sinterização.

Com relação à porosidade aparente, observa-se uma relação inversamente proporcional entre os resultados de densidade e porosidade aparente. Observou-se que com o aumento dos valores da densidade relativa, ocorreu uma diminuição nos valores da porosidade aparente para todas as condições de sinterização, com o valor de porosidade mínima 1,5% para a amostra sinterizada a 1200°C/30 min. e valor máximo de 5,4% para a amostra sinterizada a 1200°C/10 min. Também foi observado que com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu uma diminuição nos valores de porosidade.

Esse comportamento também foi observado por Waje et al. (2010), quando avaliaram o efeito do aumento da temperatura de sinterização na microestrutura da ferrita de cobalto, observaram que variando a temperatura de sinterização, de 600°C à 1000°C a uma taxa de aquecimento de 4 °C/minuto, uma diminuição da porosidade a partir de 8,10 % para temperatura de 600°C para 4,48% para a temperatura de 1000°C.

4.3.1 Retração volumétrica

A Tabela 10 exhibe os resultados da retração volumétrica para as amostras referentes ao sistema Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sinterizada em micro-ondas nas temperaturas de

900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20, 30 minutos, respectivamente, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

Tabela 10 Retração volumétrica de amostras de ferritas Ni-Zn sinterizadas por micro-ondas.

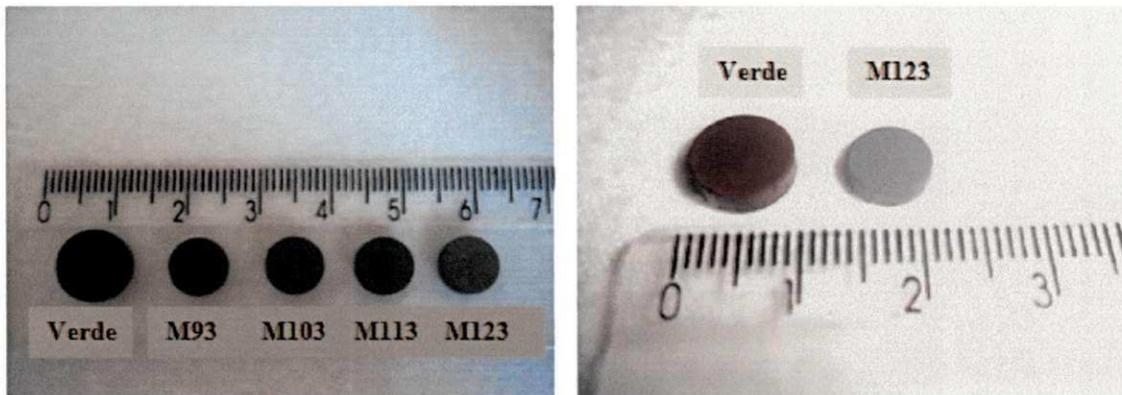
Amostras	Retração Volumétrica (%)
M91	45 %
M92	44 %
M93	47 %
M101	45 %
M102	45 %
M103	47 %
M111	47 %
M112	47 %
M113	48 %
M121	47 %
M122	46 %
M123	50 %

Através da Tabela 10 pode se observar que todas as amostras apresentaram uma retração volumétrica de aproximadamente 50%, comprovando a influência da energia de micro-ondas na retenção de estruturas. Porém as amostras sinterizadas por um tempo de exposição de 30 minutos apresentaram maiores valores de retração, esse comportamento também foi observado por Thomaz (2012) quando estudou a síntese e a sinterização de alumina utilizando a radiação de micro-ondas, ele observou que a retração volumétrica aumentou em função do tempo de processamento. Gelfuso et al.(2007) analisaram a sinterização em micro-ondas de amostras cerâmicas à base de PZT e observaram que as amostras sinterizadas em tempos maiores obtiveram altos valores de retração geométrica porém a perda de massa foi favorecida, reduzindo os valores de densidade das cerâmicas.

A Figura 20 ilustra as imagens das ferritas antes e após sinterizadas a 900°C, 1000°C, 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos. Como podem ser

observadas as amostras antes da sinterização (verde) retraíram aproximadamente na metade de seu tamanho original após o processo de sinterização.

Figura 20 - Imagens de ferritas antes e após sinterização por energia de micro-ondas.



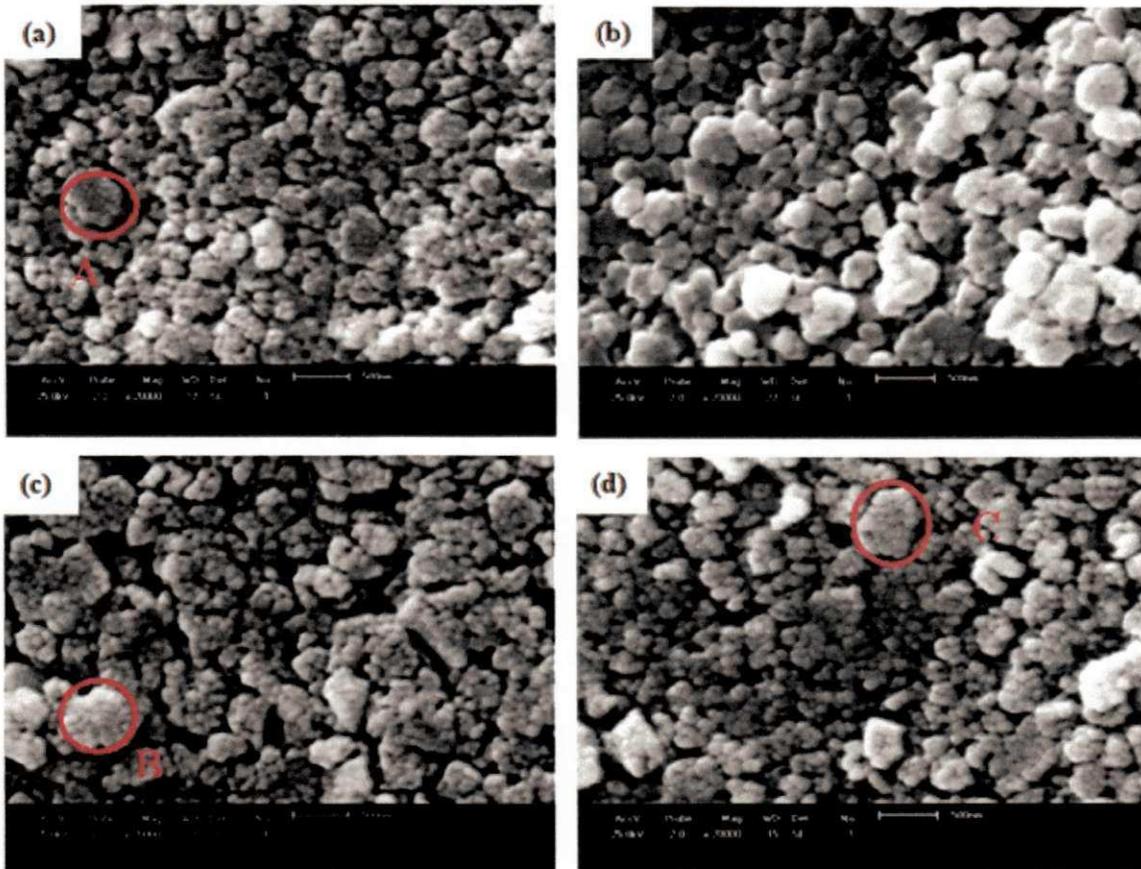
Fonte: Autoria Própria, 2013.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 21 (a – d) encontra-se ilustrados a caracterização morfológica 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 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 10 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min. Na Figura 21 pode-se observar de uma forma geral uma microestrutura homogênea com grãos de formato arredondado, e a presença de poros intergranulares. Verifica-se ainda, que com o aumento da temperatura a microestrutura não apresentou mudanças significativas, exceto para a amostra sinterizada a 1000°C que apresentou uma microestrutura diferenciada quando comparada com as demais amostras, porém com o mesmo formato arredondado e com a presença de porosidade intergranular, possuindo tamanho médio de grão de 62nm.

Em relação às microestruturas das amostras sinterizadas a 900, 1100 e 1200°C observa-se a presença de regiões (regiões A, B e C na Figura 21), que são constituídos por nanogrãos com tamanho médio de aproximadamente de 52, 71 e 58nm respectivamente.

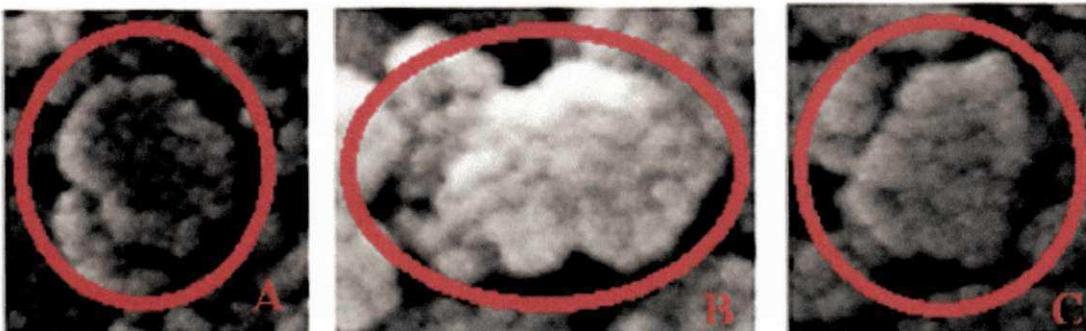
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 10 minutos.



Fonte: Autoria Própria, 2013.

As regiões destacadas na Figura 21 (a, c e d) estão enfatizadas na Figura 22, onde se observa com maior nitidez a formação de nanogrãos, a presença desses nanogrãos possivelmente foi proporcionada pela sinterização em micro-ondas uma vez que a energia de micro-ondas favoreceu a retenção da microestrutura como já foi evidenciado nas medidas físicas reportados anteriormente.

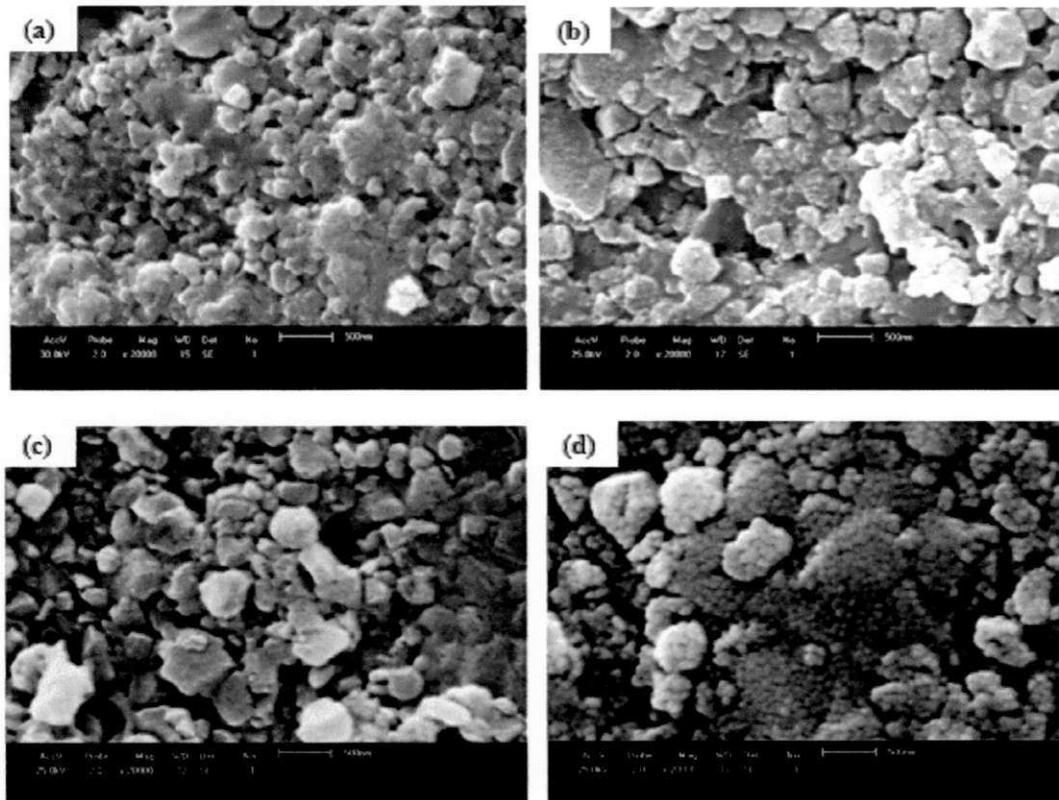
Figura 22 - Regiões enfatizadas da microscopia das amostras sinterizadas a 900, 1100 e 1200°C por 10 minutos, respectivamente.



Fonte: Autoria Própria, 2013.

Na Figura 23 encontra-se ilustrados a caracterização morfológica 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 900, 1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 20 minutos.



FONTE: Própria, 2013.

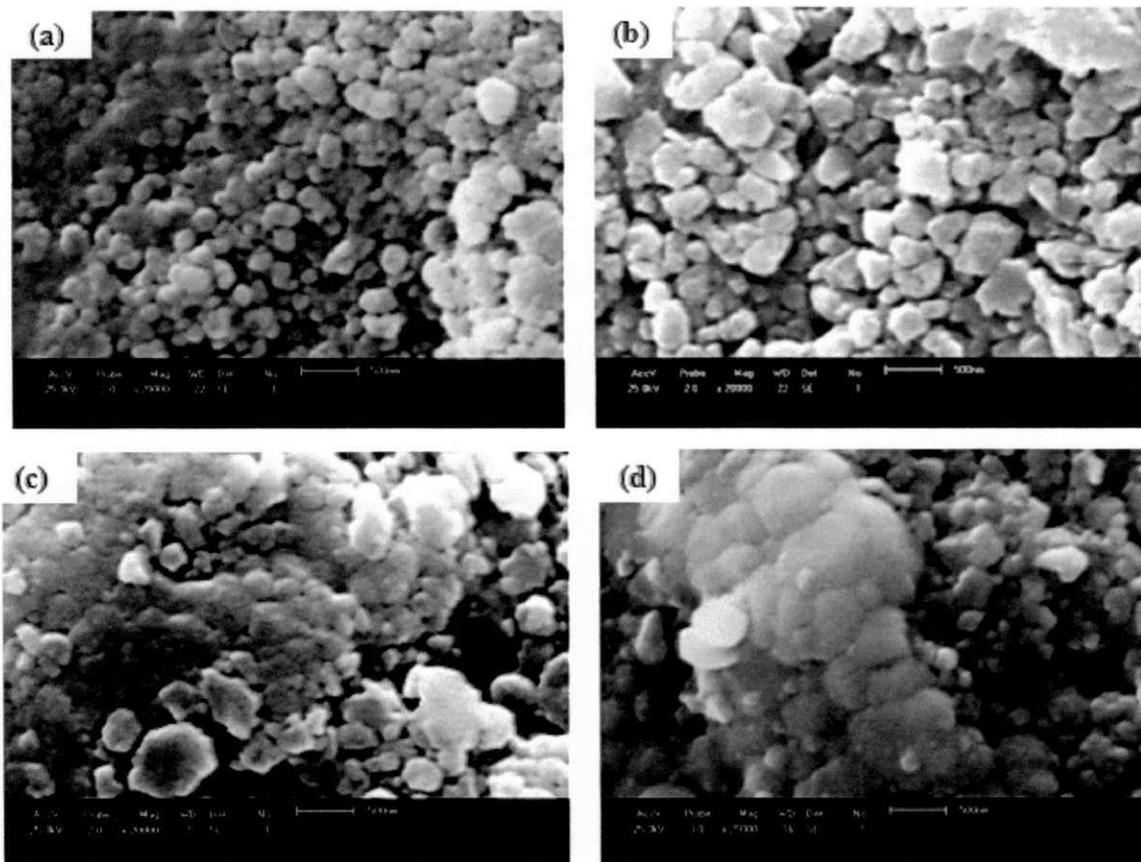
Em relação às amostras sinterizadas a 900, 1000 e 1100°C observa-se de uma forma geral uma microestrutura heterogênea de formato irregular, com a presença de poros intergranulares, com tamanho médio de grãos de aproximadamente 55nm, 64nm, 75 nm. Verifica-se ainda, que com relação à microestrutura da amostra sinterizada a 1200°C, apresenta-se de forma diferenciada quando comparada com as demais amostras, porém com o mesmo comportamento observado para as amostras sinterizadas a 900,1100 e 1200°C por 10 minutos (Figura 21) com um formato arredondado e com a presença de porosidade intergranular, possuindo tamanho médio de grão de 65nm.

Na Figura 24 encontra-se ilustrados a caracterização morfológica 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 900,

1000, 1100 e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de 50°C/min. De uma forma geral pode-se observar uma microestrutura homogênea com grãos de formato arredondados, com a presença de poros intergranulares, e tamanho médio de grãos de aproximadamente 59nm, 76nm, 78nm e 80 nm.

De uma forma geral, em relação ao tamanho de grãos obtidos na sinterização por micro-ondas, pode se observar que o fator do tempo de exposição na sinterização foi preponderante ao fator da temperatura, pois analisando o crescimento de grão com o aumento do tempo de exposição, houve um aumento de 18% quando comparado a amostra sinterizada a 1200°C por 10 minutos (M121) com a sinterizada por 30 minutos (M123).

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura das ferritas Ni-Zn sinterizada em energia micro-ondas nas temperaturas 900 (a), 1000 (b), 1100 (c) e 1200°C (d), fixando o tempo de 30 minutos.

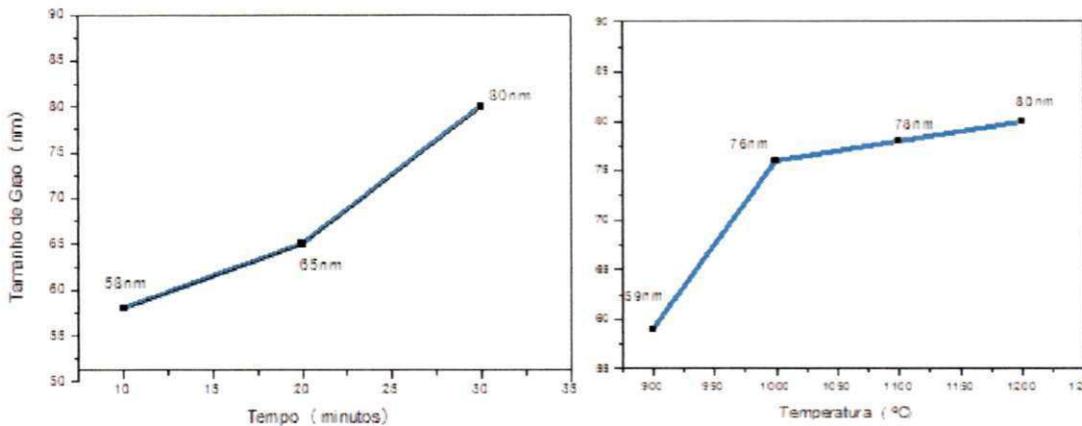


FONTE: Própria, 2013.

Em relação ao aumento da temperatura ocorreu um aumento de 16% quando comparado a amostra sinterizada a 900°C por 30 minutos (M93) com a sinterizada a

1200°C minutos (M123), comprovando os resultados obtidos nas medidas físicas discutidos anteriormente. Esse comportamento pode ser observado na Figura 25

Figura 25 - Comportamento do crescimento do tamanho de grão em relação à temperatura e tempo de exposição para temperatura fixa de 1200 °C (Figura 25a) e tempo fixo de 30 minutos e (Figura 25 b).

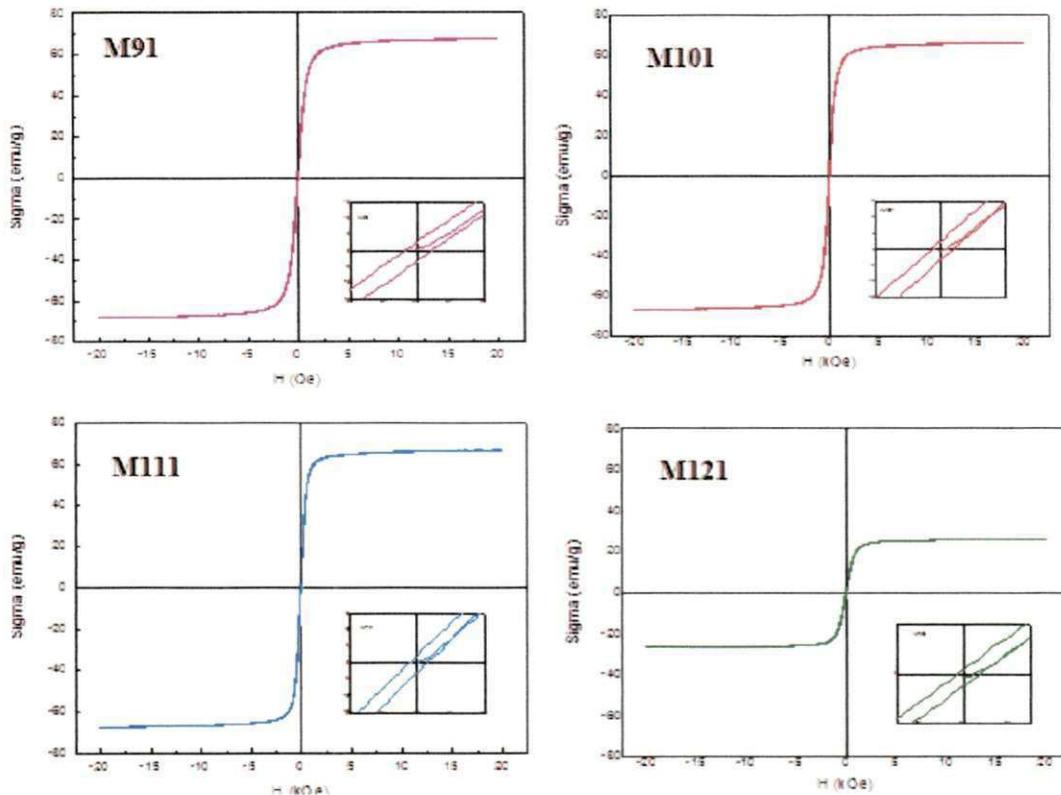


Fonte: Autoria Própria, 2013.

Praveena et al. (2012) avaliaram o efeito do aumento da temperatura de sinterização em microondas de 700°C à 1000°C por 30 minutos, em ferritas Mn-Zn e observaram que a energia de micro-ondas proporcionou uma microestrutura fina e uniforme com tamanhos de grãos que variou entre 54 nm a 75 nm e atribuiu a obtenção de grãos na escala de nano ao curto tempo de exposição, ou seja, 30 minutos.

Ramana et al. (2011), investigaram o efeito da sinterização em micro-ondas sobre as propriedades estruturais e físicas dos materiais ferroelétricas do sistema cerâmico $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, as amostras foram sinterizadas em convencional a 1200°C por 2h com taxa de aquecimento 5°C min^{-1} e em micro-ondas foi feita a 1000°C por 30 minutos. Os resultados revelaram que um menor tamanho de grão e uma microestrutura mais densa podem ser obtidos por processo de micro-ondas a 1000°C, o tamanho médio de grão para as amostras sinterizadas por sinterização convencional e de micro-ondas foi de 10 e $7\mu\text{m}$, respectivamente. Foi demonstrado mais uma vez que a rapidez do método de sinterização micro-ondas evita crescimento de grão indesejável e fornece uma microestrutura mais fina e uniforme, que é uma característica atraente para o processamento de cerâmicas eletrônicas.

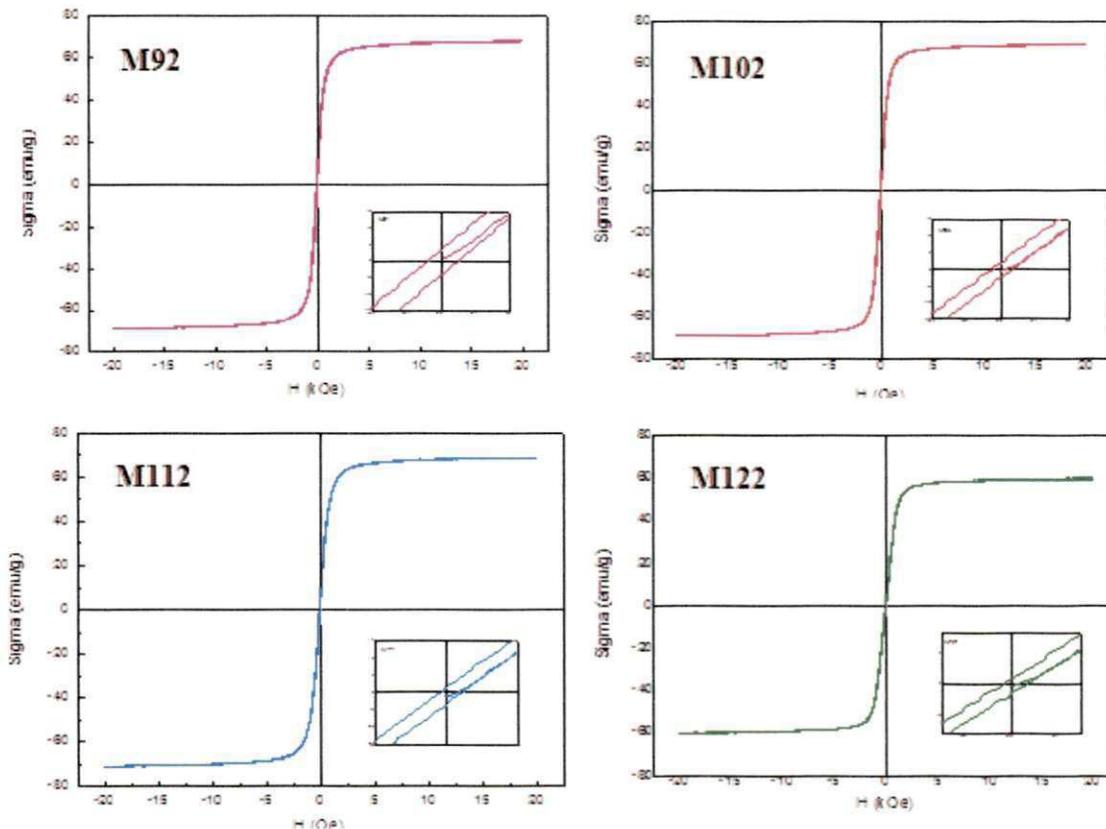
Figura 26 - Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Própria, 2013.

A Figura 27 exibe as histereses das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$. As histereses referentes as amostras sinterizadas no tempo de 20 minutos ilustradas na Figura 27, 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, comparando as curvas obtidas nestas condições com as amostras sinterizadas por 10 minutos não foi observadas mudanças significantes em seu comportamento magnético.

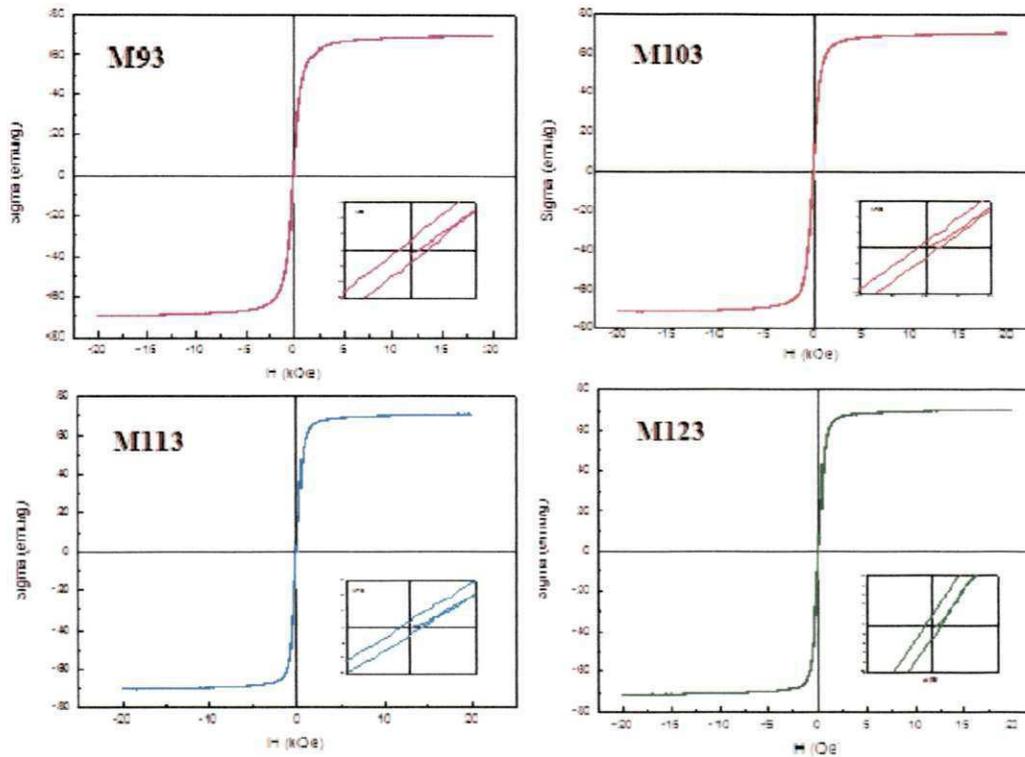
Figura 27 - Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 20 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Própria, 2013.

A Figura 28 exibe as histereses das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Para o caso das amostras sinterizadas no maior tempo de exposição observou-se o mesmo comportamento magnético nas demais condições de sinterização, com curvas de histereses bastante estreita e baixos valores de magnetização remanescente (M_r) e de campo coercivo (H_c) caracterizando um material magnético mole.

Figura 28 - Histereses das amostras de ferrita com composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 30 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: Própria, 2013.

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 11, para a amostra de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 11 - Parâmetros de histerese de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada em forno micro-ondas a 900°C , 1000°C , 1100°C e 1200°C por um tempo de exposição de 10, 20 e 30 minutos, com taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (KOe)	M_r/M_s	W_b (emu/g x KOe)
M91	67	2,44	0,036	0,036	1265
M92	68	3,20	0,036	0,047	1278
M93	69	2,54	0,036	0,036	1291
M101	66	2,38	0,025	0,036	1252
M102	69	1,94	0,022	0,028	1298
M103	70	1,75	0,024	0,025	1333
M111	66	1,88	0,021	0,021	1269
M112	68	1,43	0,022	0,028	1291
M113	70	1,77	0,013	0,024	1333
M121	27	0,38	0,015	0,014	492
M122	60	0,78	0,015	0,013	1117
M123	71	2,04	0,015	0,028	1351

Mediante os parâmetros obtidos nas histereses, em relação à magnetização de saturação observa-se que a amostra sinterizada na maior temperatura e maior tempo de exposição (M123) apresentou um valor máximo de 71 emu/g, enquanto a amostra sinterizada na maior temperatura e menor tempo de sinterização (M121) apresentou um menor valor de 27 emu/g. Esses valores podem ser justificados pelo tamanho médio de grão obtido para cada amostra em questão.

Para as demais amostras observou-se que todas apresentaram valores aproximados não havendo mudanças significativas. Analisando o efeito do aumento da temperatura observa-se que uma variação máxima de 59%, quando comparado a amostra sinterizada na menor temperatura no menor tempo (M91), com a maior temperatura e menor tempo de exposição (M121).

Avaliando agora o efeito do tempo de exposição, observou-se uma variação máxima de 62%, quando comparada a amostra sinterizada na maior temperatura e maior tempo de exposição (M123) com a amostra sinterizada na maior temperatura e menor tempo de sinterização (M121), reforçando mais uma vez o efeito preponderante do tempo de exposição em detrimento da temperatura.

J. Azadmanjiri (2008), estudaram as propriedades estruturais e eletromagnéticas de ferritas Ni-Zn sinterizada em forno convencional a 800°C e 950°C por 5 horas, e também observaram que a magnetização de saturação das ferritas sinterizadas aumentou com a elevação da temperatura de sinterização, de 62 emu/g à 800 ° C para 73 emu/g a 950°C. Sujatha et al. (2012), avaliaram o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades eletromagnéticas de ferritas de $Ni_{0,50}Cu_{0,05}Zn_{0,45}Fe_2O_4$ e observaram que com o aumento da temperatura de sinterização de 900 à 1030 por 1 hora 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. Costa (2003) observou que o aumento da temperatura de sinterização de 1200°C a 1400°C, por exemplo, reduziu o valor H_c de cerca de 58%.

Também foi observado em relação ao H_c , que os menores valores obtidos foram para as amostras que apresentaram um maior tamanho médio de grão, isto é justificado pela dependência direta da coercividade com o tamanho de grão. Grãos maiores tendem a consistir de um maior número de paredes de domínio, então a magnetização e desmagnetização causada pelo movimento da parede dos domínios necessita de menos energia do que aquela exigida para a rotação do domínio. Assim, as amostras com grãos maiores são esperados ter uma baixa coercividade.

5 CONCLUSÃO

- As densidades das amostras antes da sinterização (D_v) não apresentaram mudanças significativas, revelando que para todas as amostras estudadas houve uma uniformidade na densidade de compactação;
- A densidade das amostras após sinterização (D_g e D_a) revelou que o efeito da variação do tempo de exposição foi preponderante em detrimento a variação da temperatura;
- A porosidade aparente apresentou uma relação inversamente proporcional entre os resultados de densidade aparente, com porosidade máxima de 5,4% para a amostra sinterizada a 1200°C por 10 minutos de exposição.
- As amostras em todas as condições de sinterização apresentaram a formação da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com todos os picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões.
- O tamanho médio de cristalito e a cristalinidade obtiveram maiores valores para as amostras obtidas na maior temperatura de sinterização e no maior tempo de exposição.
- A variação tanto do tempo como da temperatura de sinterização não influenciaram significativamente na composição química da ferrita sinterizada, de forma geral os valores experimentais foram próximos aos valores teóricos calculados.
- Em relação à retração volumétrica, as amostras sinterizadas por um tempo de exposição de 30 minutos apresentaram maiores valores, com um valor máximo 50% de retração para a amostra sinterizada a 1200°C/30 min.
- Em relação ao tamanho de grãos obtidos na sinterização por micro-ondas, foi observado que o fator do tempo de exposição na sinterização foi preponderante ao fator da temperatura.
- Em relação à magnetização de saturação observa-se que a amostra sinterizada na maior temperatura e maior tempo de exposição (M123) apresentou um valor máximo de 71 emu/g enquanto a amostra sinterizada na maior temperatura e menor tempo de sinterização (M121) apresentou um menor valor de 27 emu/g.
- O aumento da temperatura de sinterização proporcionou uma elevação na magnetização de saturação e uma diminuição no campo coercivo.

REFERÊNCIAS

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.

ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. *Química Nova*, v. 30, p. 1484 - 1490, 2007.

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.

BERA, J.; ROY, P. K. Effect of grain size on electromagnetic properties of Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ ferrite. *Journal of Physica B: Condensed Matter*, v. 363, p. 128-132, 2005.

BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*, v. 52, nº 324, 2006.

BRUM, F. J. B. Deceragem por microondas no processo de fundição de precisão (microfusão). Dissertação (Mestrado em metalurgia e de materiais) – UFRGS, Porto Alegre, 2007.

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.

CARDOSO, L. H. G. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. Instituto Militar de Engenharia. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro 2011.

CIENTIFICA. Half Way to the Trillion Dollar Market? A critical review of the diffusion of nanotechnologies. London: Cientifica Ltd.p. 10. 2007

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.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J. ; DINIZ, A.; KIMINAMI, R.H.G. A; CORNEJO, D. R.; GAMA A. M.; REZENDE, M.C.; GAMA, L.. Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico. *Anais do 9º Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE)*, p. 1-5. 2007.

CULLITY B. D., GRAHAM C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd edition. Wiley, New Jersey, p. 550, 2009.

DINIZ, A. P. A., GAMA, L. F. V. COSTA, A. C. F. M. MENEZES, R. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Propriedades magnéticas e microestrutura de amostras sinterizadas de pós de ferritas Ni-Zn preparadas por diferentes rotas de síntese de combustão. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, 2005.

FERREIRA, H. S., RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

GALVÃO, S. B. Obtenção de nanopartículas de hexaferritas de bário pelo método pechini. Dissertação em Ciência e Engenharia de Materiais; UFRN; Rio Grande do Norte; 2010.

GELFUSO, M. V.; TEIXEIRA, F.; THOMAZINI, D. Sinterização de cerâmicas à base de PZT em forno de microondas. *Cerâmica*, v. 53, p. 309-313, 2007.

GERMAN, R. Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, 1º ed., 1996.

GODOY, A. L. E. Estudo da influência da adição de polímeros precursores cerâmicos na sinterização de SiC. Tese de doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais. SAO PAULO, 2005.

HINES J., NICKELS L. Hot topic the growth of high temperature microwave technology. *Metal Powder Report*, v.66, p.7-9, 2011.

HUANG, C.; ZHAO, L.; QIU, T.; YANG, J.; SHEN, C. Effects of microwave sintering on the properties of $0,87(\text{Mg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3})\text{TiO}_3 - 0,13(\text{Ca}_{0,61}\text{La}_{0,26})\text{TiO}_3$ ceramics. *Ceramics International*, v. 38, p. 5493 – 5496, 2012.

J. AZADMANJIRI. Structural and electromagnetic properties of Ni-Zn ferrites prepared by sol-gel combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, p. 109-112, 2008.

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

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.

KUNGLER, H.; ALEXANDER, L. In "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

LI, Y.Q.; HUANG, Y.; 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.

LIN, KUEN-SONG; ADHIKAR, 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.

LIU, Z., MENG LI, XINJIAN YANG, MEILI YIN, JINSONG REN, XIAO GANG QU. The use of multifunctional magnetic mesoporous core/shell heteronanostructures in a biomolecule separation system *Biomaterials*, v. 32, p. 4683-4690, 2011.

MARINS, S. S. Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2005.

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 2011

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.

MICROWAVE HEATING - PHYSICAL BASICS IN THE MOLECULE, 2012. Disponível em: http://www.pueschner.com/basics/phys_basics_en.php, acesso em 28 de abril de 2012.

MORELLI, M. R., YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., FILHO, P. I. P. Contribuição de dopantes substitucionais na microestruturas de hexaferritas do tipo BaM. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

MOURA, A. E. G.; Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn. Dissertação (mestrado). UFRN. Natal, 2008.

OGHBAEI, M., MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 494, p. 175-189; 2010.

OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli (álcool vinílico). Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, 2009.

PANORAMA NANOTECNOLOGIA – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI. Série Cadernos da Indústria ABDI – Volume XIX, 2010.

PAULO, E. G. Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas. Dissertação na área de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2006.

PRAVENA, K., SADHANA, K., MURTHY S. R. Structural and magnetic properties of NiCuZn ferrite/SiO₂ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 2122-2128, 2011.

RAMANA, M. V., KIRAN, S. R., REDDY, N. R., KUMAR, K.V. S., MURTHY, V.R.K., MURTY, B.S. Investigation and characterization of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ nanocrystalline ferroelectric ceramics: By conventional and microwave sintering methods. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, p. 295-300, 2011.

RAMESH, T.; SHINDE, R.S.; MURTHY, S.R. Synthesis and characterization of NiCoMnCuFe_{1.96}O₄ for circulator application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p.1593-1598, 2011.

REDDY, M. P.; MADHURI W.; RAMANA M. V. ; REDDY, N. R.; KUM, K.V. S.; MURTHY, V.R.K. ; KUMAR, K. S.; 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.

REDDY, M. P., MADHURI, W., BALAKRISHNAIAH, G., REDDY N. R., KUMAR, K.V. S., MURTHY, V.R.K., REDDY, R. R.; Microwave sintering of iron deficient Ni-Cu-Zn ferrites for multilayer chip inductors. *Current Applied Physics* .V. 11, p. 191-198, 2011.

RIBEIRO, V. A. S. Propriedades magnéticas das ferritas de MgGa_(2x)Fe_xO₄. Dissertação (mestrado) - Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 2005.

RUSSELL, J. B. *Química Geral*, v. 1. 2º Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1994.

SANSEVERINO, A.M. Micro-ondas em síntese orgânica. *Química Nova*, v. 25, p. 660-667, 2002.

SILVA, V. J. ; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; VIEIRA, D. A., COSTA, A. C. F. M., CORNEJO, D. R., GAMA, L. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 2, p. 09-17, 2006.

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.

THOMAZ, D. T. Processamento de cerâmica tipo Al₂O₃-MgAl₂O₄ por radiação de micro-ondas. Dissertação, (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, 2012.

THRIDANDAPANI, R. R. The Effect of Microwave Energy on Sintering. Dissertação. Instituição Politécnica de Virginia. Blacksburg Virginia, 2011.

TOMA, H. E.; O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século, Disponível em: (http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg_230778.htm). Acesso em 21 de julho 2011.

USKOKOVIĆ, V.; *Technology in Society*, v. 29, p. 43, 2007.

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.

WANG, Z.; XIE, Y.; WANG P.; MA Y.; JIN, S.; LIU X. Microwave anneal effect on magnetic properties of $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011.

WEI, C.; SHEN, X.; SONG, F. A.; ZHU, Y. B.; WANG, Y. C. Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$ microfibers. *Materials and Design* V.35, p. 363–368, 2012.

ZAH, 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*. v. 308, p. 177–182, 2007.

ZHAO, D. L.; LV, Q.; SHEN, Z. M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, p. 634-638, 2009.

ZORN, L. H. C. Técnica de processamento da base protética: Convencional/ Microondas. Universidade Fernando Pessoa. Porto, 2011.