

Tema: Materiais cerâmicos, compostos e poliméricos

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA Ni-Zn DOPADA COM SAMÁRIO*

Raimison Bezerra de Assis¹
Flanelson Maciel Monteiro²
Samara Melo Valcacer³
Ariadne de Souza Silva⁴
Maurício Roberto Bomio Delmonte⁵
Carlos Alberto Paskocimas⁶
Rubens Maribondo do Nascimento⁷
Uílame Umbelino Gomes⁸
Fabiana Villela da Motta⁹

Resumo

Ferritas são compostos cerâmicos que apresentam propriedades magnéticas, sendo estas dependentes da sua estrutura cristalina. Dentre as ferritas, a do tipo Ni-Zn é uma das mais promissoras, em virtude da microestrutura e das propriedades magnéticas deste material. Este trabalho teve como objetivo analisar a microestrutura e propriedades magnéticas da ferrita Ni-Zn dopada com íons (TR) Sm³⁺. A ferrita Ni-Zn-Sm foi obtida pelo método dos precursores poliméricos, a partir da dissolução do ácido cítrico, nitrato de ferro, nitrato de níquel, nitrato de zinco, nitrato de samário e etilenoglicol. A resina obtida foi pirolisada a 350°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. e calcinada a 650°C/3h com taxa de aquecimento de 10°C/min. O material resultante foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Os resultados mostraram a formação de fase única da ferrita Ni-Zn-Sm, com partículas aglomeradas e características magnéticas de material macio "soft", com baixa coercividade (0,189 kOe) e magnetização de saturação (47,699 emu/g).

Palavras-chave: Ferrita; Ni-Zn-Sm; Propriedades magnéticas; Samário.

MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NI-ZN FERRITE DOPED WITH SAMARIUM

Abstract

Ferrites are ceramic compounds which exhibit magnetic properties, which are dependent on its crystal structure. Among ferrites, the Ni-Zn type is one of the most promising, due to the microstructure and the magnetic properties of this material. This work aimed to analyze the microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrite doped with ions (TR) Sm³⁺. The Sm-Ni-Zn ferrite was obtained by polymeric precursors by dissolving citric acid, iron nitrate, nickel nitrate, zinc nitrate, samarium nitrate and ethylene glycol. The obtained resin was pyrolyzed at 350°C/2h with a heating rate of 10°C/ min. and calcined at 650°C/3h with a heating rate of 10°C/ min. The resulting material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The results showed the formation of single phase Ni-Zn ferrite, Sm, and agglomerated particles with magnetic properties of soft material "soft", low coercivity (0,189 kOe) and saturation magnetization (47,699 emu/ g).

Keywords: Ferrite; Ni-Zn-Sm; Magnetic properties; Samarium.

¹ *Tecnologia em Fabricação Mecânica, Mestre, Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, Brasil.*

² *Tecnologia em Fabricação Mecânica, Mestre, Professor de Eletromecânica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Irecê, BA, Brasil.*

³ *Tecnologia em Materiais, Mestre, Doutoranda em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁴ *Engenheira Civil, Doutora, Pós-doutoranda, Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME), UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁵ *Químico, Doutor, Professor, Depto. de Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁶ *Engenheiro de Materiais, Doutor, Professor, Depto. de Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁷ *Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Depto. de Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁸ *Físico, Doutor, Professor, Depto. de Física Teórica e Experimental, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

⁹ *Engenheiro Químico, Doutora, Professora, Depto. de Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.*

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos magnéticos mais versáteis e de uso abrangente, são materiais ferrimagnéticos conhecidos como macios ou moles “soft”, na qual a sua estrutura cristalina é igual a do mineral espinélio AB_2O_4 , que apresentam magnetização permanente espontânea [1-3]. Dentre a faixa de aplicação deste material, destacam-se dispositivos de baixa e alta frequência, dispositivos de microondas, transformadores de potência, cabeçote de leitura/gravação, dispositivo digital de alta velocidade entre outras. Características como elevada resistividade, baixas perdas dielétricas, baixas perdas por histerese e correntes parasitas (Foucault), altas densidades de fluxo de saturação, baixos campos coercitivos, alta permeabilidade magnética em altas frequências (10-500 MHz), dureza mecânica, temperatura de Curie, elevada estabilidade química e custo relativamente baixo possibilitam essa gama de aplicação [1,4].

As ferritas Ni-Zn vêm sendo investigadas de forma minuciosa nas últimas décadas e muito tem sido divulgado no meio científico a respeito da importância destes materiais. Suas propriedades têm sido caracterizadas em relação a diversos fatores e sendo aperfeiçoadas com a aplicação de novas tecnologias que vêm descobrindo. Em relação às propriedades magnéticas das ferritas, a literatura demonstra que a permeabilidade magnética apresenta um valor constante até uma determinada frequência, na qual acima desta a propriedade diminui rapidamente [5]. As ferritas da série níquel-zinco são materiais elétricos interessantes, reforçado por Brito [5] no qual afirmam que desde 1998, o mercado mundial de ferritas de estrutura de espinélio vem crescendo na ordem de 7% a.a., exigindo pesquisas de desenvolvimento de ferritas Ni-Zn de alta performance.

Parâmetro importante para obtenção de ferritas com boas características microestruturais, morfológica e magnética é o tratamento térmico adotado. O tratamento em ferritas geralmente é feito em torno de 700 – 1000°C ao ar. Nas ferritas Ni-Zn chega-se a alcançar total mudança da estrutura cristalina em espinélio em determinadas temperaturas de calcinação [6]. O tamanho de partícula influencia na conversão da estrutura de espinélio [7], pois os pós com partículas menores são mais reativos. Melhores propriedades magnéticas das ferritas, como a permeabilidade magnética, magnetização de saturação, coercividade entre outras, podem ser obtidas e ajustadas pela a adição de íons metálicos divalentes e/ou trivalentes [8]. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o propósito de inserir cátions trivalentes de terras raras (TR^{3+}) na estrutura da ferrita, com o intuito de melhorar as propriedades magnéticas deste material.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a microestrutura e as propriedades magnéticas da ferrita Ni-Zn dopada com Sm^{3+} obtida pelo método dos precursores poliméricos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para sintetizar a ferrita de composição $Ni_{0,7}Zn_{0,23}Sm_{0,07}Fe_2O_4$ pelo método dos precursores poliméricos, foram utilizados como reagentes de partida o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de samário ($Sm(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) e etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$). O ácido cítrico (AC) foi dissolvido na água (60°C) a uma proporção 3:1 (AC: Metal), em seguida foram adicionados os nitratos metálicos: nitrato de ferro, nitrato de níquel, nitrato de zinco e nitrato de samário e por fim o poliálcool

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

etilenoglicol para promover a polimerização. A resina polimérica obtida de coloração escura foi pirolisada a uma temperatura de 350°C/ 2h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. e em seguida obtido o “puff”. Os pós precursores foram desaglomerados e calcinados a uma temperatura de 650°C/ 3h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A caracterização estrutural foi realizada por um difratograma de raios X (DRX) de marca SHIMADZU modelo XRD 7000 (Cu α = 1,5418 Å) que opera em tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente e uma faixa de varredura de 10 a 70°, através da técnica do pó. A caracterização morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo MEV-FEG de marca Jeol JSM mod. 6330F. A caracterização magnética foi realizada por um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) extraídos em temperatura ambiente através de um campo magnético aplicado de (-100) kOe a 100 kOe.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o resultado do difratograma de raios X (DRX) da ferrita Ni-Zn-Sm calcinada a 650°C/ 3h. Pode-se observar a formação da fase única da ferrita, com estrutura cúbica do tipo espinélio AB₂O₄. Os picos se apresentam bem definidos e de alta intensidade. Os padrões cristalográficos como tamanho de cristalito (δ), parâmetro de rede (a) e volume da célula unitária (a³) e densidade calculada por raios X (g/cm³) são apresentados na Tabela 1.

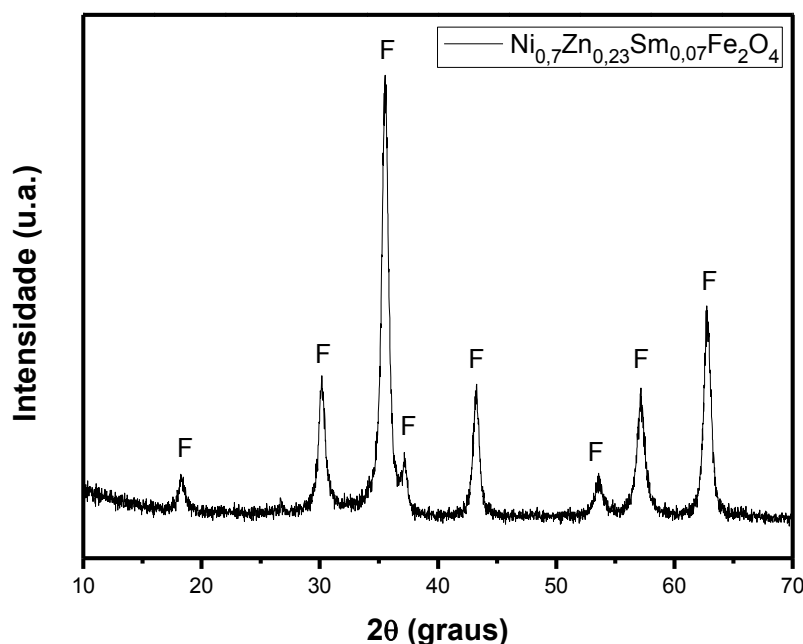


Figura 1. Difratograma de raios X da ferrita Ni-Zn-Sm.

O tamanho de cristalito (δ) foi calculado a partir da linha de alargamento de raios x (pico d₃₁₁) usando-se a equação de Scherrer, descrita pela equação 1, no qual apresentou tamanho de 59,97 nm, causado pela temperatura de calcinação.

$$\delta = 0,9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

O parâmetro de rede (a) apresentado na Tabela 1 foi de 8,39 Å, calculado a partir do software Unit Cell [9], assim como o volume da célula unitária (591,60 Å³). O parâmetro de rede, o volume da célula unitária e a densidade em torno de 8,395 Å, 591,60 Å³ e 5,34 g/cm³, respectivamente, estão de acordo com trabalhos reportados na literatura [10, 11].

Tabela 1. Padrões cristalográficos da ferrita Ni-Zn-Sm obtido por DRX.

Ferrita	δ (nm)	a (Å)	Vol. Cel. Unit. (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
Ni _{0,7} Zn _{0,23} Sm _{0,07} Fe ₂ O ₄	59,97	8,39	591,60	5,34

A Figura 2 apresenta as micrografias da ferrita Ni-Zn-Sm, observa-se a influência de parâmetros como temperatura de calcinação na microestrutura do material, assim como no tamanho de cristalito e larga distribuição de partículas. Observa-se a formação de blocos porosos (não densos) oriundos do processo da calcinação (eliminação de material orgânico), com características irregulares, constituídas de aglomerados de partículas finas com porosidade interparticular. Esses blocos são definidos morfológicamente como aglomerados de características moles ou friáveis (constituídas de ligações fracas) e de fácil desaglomeração. Na Figura 2.a Observa-se placas com superfícies rugosas com partículas menores sobrepostas. A Figura 2.b. evidencia a formação de macroaglomerados de partículas nanométricas (inferiores a 100 nm).

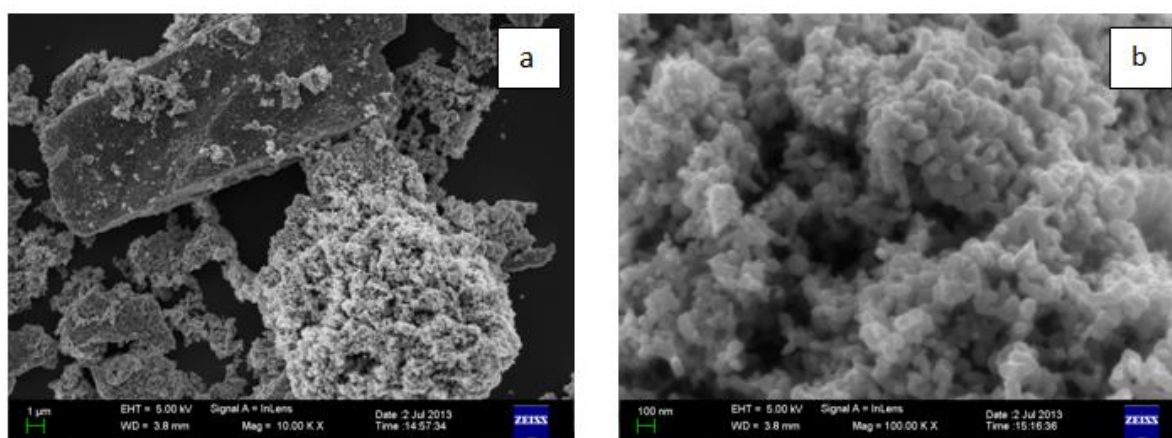


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV – FEG da ferrita Ni-Zn-Sm.

Pode-se observar na Figura 3, um comportamento ferrimagnético da ferrita Ni_{0,7}Zn_{0,23}Sm_{0,07}Fe₂O₄ calcinada a 650°C/ 3h. A ferrita apresentou uma magnetização de saturação (Ms) de 47,699 emu/g, uma magnetização de remanência (Mr) de 9,734 emu/g e coercividade (Hc) de 0,189 KOe, caracterizando o material como magnético mole ferrimagnético. O comportamento e as propriedades magnéticas podem ser atribuídas a distribuição uniforme de íons Fe³⁺ nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), em que cancelam os momentos magnéticos e a magnetização total, e ao adicionar íons Ni²⁺ (magnético), Zn²⁺ e Sm³⁺ com preferências nos sítios octaédricos e tetraédricos da rede, respectivamente, provocam o deslocamento dos íons Fe³⁺ da posição tetraédrica aumentando a magnetização dos sítios octaédricos, alterando os seus momentos

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

magnéticos. Além disso, os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização de remanência (M_r) e campo coercivo (H_c) podem estar atribuídas a estequiometria do material, visto que a inserção do terra rara (Sm^{3+}) na ferrita Ni-Zn influencia na distorção da rede cristalina cúbica e como consequência o comportamento magnético do material.

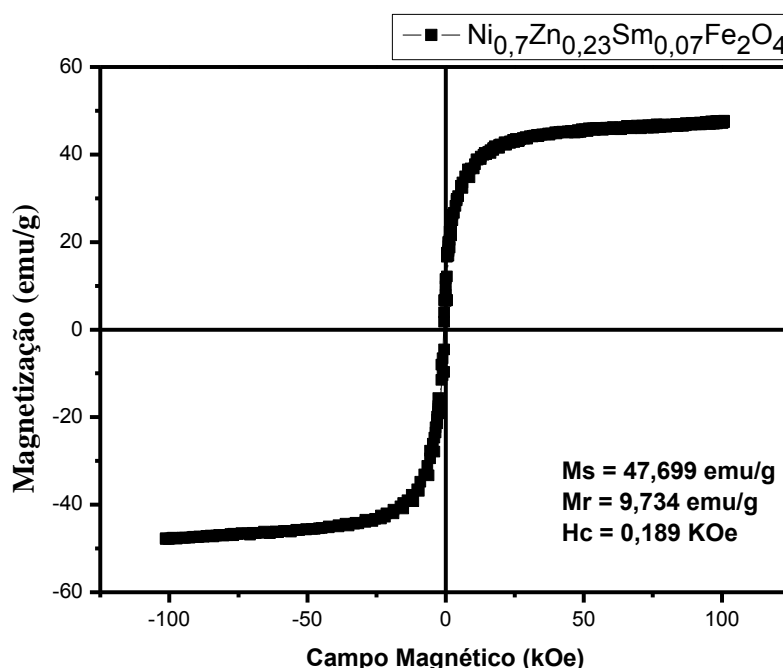


Figura 3. Curva de histerese magnética da ferrita Ni-Zn-Sm.

Estudos realizados por Zhiyuan [12] confirmam a influência da estequiometria e da microestrutura nas propriedades magnéticas das ferritas, sendo a coercividade influenciada estequiometria e a magnetização de saturação influenciada pela microestrutura. Partículas nanométricas apresentam características que potencializam o aumento da magnetização de saturação. Através das curvas de histereses, observa-se um comportamento magnético de ferritas moles “soft”, em que a magnetização não é permanente, no qual magnetiza e desmagnetiza com facilidade, concordando com os resultados de Pinho [13].

4 CONCLUSÃO

As características extrínsecas dos pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos como tamanho de partículas, morfologia, grau de aglomeração e a temperatura de calcinação afetaram de forma significativa o comportamento magnético das ferritas Ni-Zn-Sm, bem como a dopagem do íons terras raras Sm^{3+} . A partir das características microestruturais e magnéticas da ferrita Ni-Zn-Sm, este material apresenta ser promissor na aplicação de diversos componentes e dispositivos com aspectos de materiais magnéticos moles.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e ao Programa de Pós-graduação em

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/ UFRN) pelos auxílios e recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

- 1 Yadoji P. et al. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering. *Materials Science and Engineering*. 2003; B98: 269-278, 2003.
- 2 Grunberger W. et al. Rubber bonded ferrite layer as a microwave resonant absorber in a frequency range from 3 up to 16 GHz. *J. Magn. Magn. Mater.* 1991; 101: 173 -174.
- 3 Gupta SC; Agrawa NL. Broad band thin sheet absorbers for S-; C-; X- and Kubands. *J. IETE*. 1993; 39: 197-200.
- 4 Rahimi M. et al. The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. *J Mater Sci*. 2013; 48: 2969–2976.
- 5 Brito VLO. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*. 2006; 52: 221-231.
- 6 Reynolds III TG; Buchanan RC. *Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc. New York: Buchanan (Ed.), 1991.
- 7 Magee JH. et al. Ferrites: Proc. Int. Conf., Japan, 217, 1970.
- 8 Sveum L. K. and Mo S. Cation order in Solution-Synthesized Ferrites. *Ceramic Transactions*. 1995; 47: 305-310.
- 9 UNITCELL-97 program [T.J.B Holland, S.A.T. Redfem, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, *Miner. Mag.* 61(1997) 65-67].
- 10 Kothawale MM. et al. Characterization and Magnetic Properties of Nanoparticle $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Ferrites Prepared Using Microwave Assisted Combustion Method. *Journal Supercond Nov Magn*. 2012; 25: 1907–1911.
- 11 Olhero SM. et al. Co-precipitation of a Ni–Zn ferrite precursor powder: Effects of heat treatment conditions and deagglomeration on the structure and magnetic properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012; 32: 2469–2476.
- 12 Zhiyuan L.; Maoren X.; Qingqiu Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of $(Ni_{0.76}Zn_{0.24})O(Fe_2O_3)_{0.575}$ ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000; 219: 9-14.
- 13 Pinho MS. et al. Performance of radar absorbing materials by waveguide measurements for X and Ku-band frequencies. *Eur. Polymer J*. 2002; 38 (11): 2321-2327.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.