

## FERRITAS $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,9}Cr_{0,1}O_4$ : SÍNTESE, MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

V. J. Silva<sup>1</sup>, B. S. Barros<sup>1</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>2</sup>, D. R. Cornejo<sup>3</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos - SP, Brasil

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

e-mail: [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*Ferrita Ni-Zn é uma das ferritas do tipo espinélio mais estudadas científica e tecnologicamente, principalmente pelas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de investigar o efeito de dopantes na rede espinélio das ferritas visando melhorar suas propriedades. Assim, este trabalho tem como objetivo obter o sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$  ( $x = 0,10$  moles de  $Cr^{3+}$ ) preparado por reação de combustão e subsequente caracterização estrutural, morfológica e magnética. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de nitrogênio por BET, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante. O difratograma de raios-X mostrou que a composição resultou em pós*

*nanométricos com formação direta da fase espinélio inverso ferrita Ni-Zn-Cr, com tamanho de cristalito correspondente a 21nm, área superficial equivalente a 17.36m<sup>2</sup>/g e uma magnetização de saturação de 41 emu/g.*

Palavras Chaves: Cromo, ferrita Ni-Zn, reação de combustão, nanopartículas

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as ferritas Ni-Zn vêm despertando grande interesse científico a nível mundial devido as enormes aplicações tecnológicas que apresentam <sup>(1,2)</sup>. O consumo mundial destes materiais envolve milhões de dólares/ano com a sua comercialização. Suas aplicações mais comuns são como indutores de alta frequência, núcleos para transformadores, barras para antenas, dispositivos de microondas, cabeças magnéticas para leitura e gravação de alta velocidade e disquetes, entre outras <sup>(1,3)</sup>. As propriedades eletromagnéticas específicas desejáveis das ferritas Ni-Zn dependem em grande parte, das características originais dos pós utilizados, tais como a forma, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, além do grau de aglomeração dessas, as quais têm uma profunda influência na densificação e microestrutura do material. Estes materiais são geralmente produzidos pelo método cerâmico convencional que envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (>1200°C) entre os óxidos ou carbonatos constituintes <sup>(4)</sup>. Embora este seja o método mais comum de preparação, ele possui algumas desvantagens inerentes como: baixo controle composicional, não homogeneidade química, tamanho de partícula grosseiro e introdução de impurezas durante a moagem em moinho de bolas.

Muitos são os processos de síntese de ferritas Ni-Zn que vêm sendo ultimamente desenvolvidos em escala de laboratório, visando principalmente, o controle microestrutural e das propriedades eletromagnéticas através do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia e tamanho médio das partículas) <sup>(5,6)</sup>. Dentre eles pode-se destacar a coprecipitação <sup>(4,7)</sup>, sol-gel <sup>(6)</sup>, método precursor citrato <sup>(5,8)</sup>, vitrocerâmica <sup>(9)</sup>, etc. Entre os vários processos de síntese, a reação por combustão destaca-se como um processo alternativo e promissor para a obtenção destes materiais <sup>(10)</sup>.

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de

interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente redutor<sup>(11)</sup>. O processo é simples e utiliza uma reação química muito rápida, exotérmica e alto sustentável para formar o material<sup>(10,11)</sup>. A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de transição de fase por método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (espuma)<sup>(12)</sup>. O estado do aglomerado friável ou duro vai depender da temperatura e tempo da reação, isto é, das condições de aquecimento utilizado no processo de síntese. Além disso, este processo não-convencional sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química, custo relativamente baixo, e normalmente gera produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água<sup>(13,14)</sup>. Assim, este trabalho foi desenvolvido, visando obter o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,10$  em moles de  $\text{Cr}^{3+}$ ) preparado por reação de combustão e subsequente caracterização estrutural, morfológica e magnética.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de síntese por reação de combustão envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de níquel -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), nitrato de zinco -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck), nitrato de ferro -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck), nitrato de cromo -  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck) e uréia -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Synth). Todos os reagentes envolvidos apresentam elevado grau de pureza. Para realização da síntese foi utilizado um cadinho de sílica vítrea como recipiente.

A composição inicial da solução baseou-se na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos<sup>(11)</sup>. Os elementos carbono, hidrogênio, níquel, zinco, ferro e cromo foram considerados redutores, com valências respectivas de  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^+$ ,  $2^+$ ,  $3^+$  e  $3^+$ . O oxigênio foi considerado como agente oxidante, tendo  $2^-$  como valência. A valência do nitrogênio foi considerada zero por esse elemento

ser considerado neutro, de acordo com Jain (1981). A valência total calculada dos nitratos metálicos foi através de uma soma aritmética partindo das valências dos reagentes oxidantes e redutores foi  $40^-$ , representando a forte oxidação dos nitratos. A valência utilizada para uréia foi  $6^+$ .

Para a preparação de uma solução redox, os nitratos metálicos e uréia, de acordo com a composição estequiométrica, foram misturados em um cadinho de sílica vítrea e submetidos ao aquecimento direto na placa quente, a temperatura aproximada de  $480^\circ\text{C}$ , até a ocorrência da auto-ignição.

Os pós resultantes apresentaram aspecto de flocos porosos não volumosos de cor marrom e foram caracterizados por difratometria de raios-X (difratômetro de raios-X - SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente); análise por espectroscopia de infravermelho usando pastilhas de KBr realizada em um equipamento Avatar, modelo 360 FT- IR e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Microscópio ZEISS, modelo DSM 940) para visualização da morfologia dos aglomerados de partículas. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento do pico de difração de maior intensidade ( $d_{311}$ ) corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalina (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer <sup>(15)</sup> e a cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O ciclo de histerese magnética do pó foi obtido utilizando um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), operando em campo aplicado de  $-6000$  até  $+6000$ . Os parâmetros magnéticos do pó da ferrita Ni-Zn-Cr (campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente e perdas por histerese) foram obtidos a partir da curva de histerese, observando-se o comportamento da curva nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram estimadas pela área da curva  $\sigma-H$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta o difratograma de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn dopada com cromo de composição nominal  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,10$  moles de  $\text{Cr}^{3+}$ ), obtidos por reação de combustão.

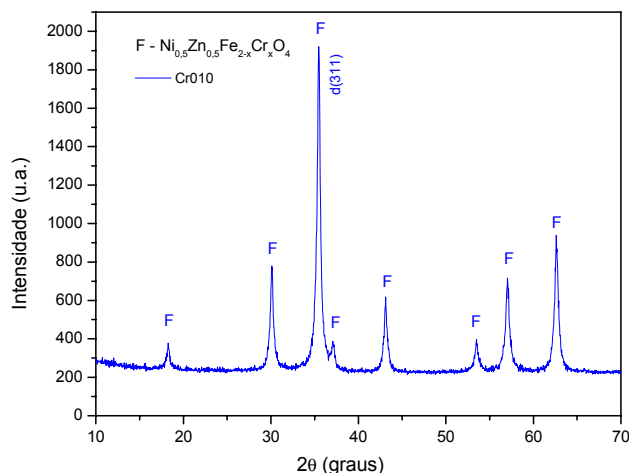


Figura 1 - Difratograma de raios-X para os pós de ferrita Ni-Zn dopada com cromo para 0,10 moles de  $\text{Cr}^{3+}$ .

O difratograma de raios-X mostra que a composição dos pós apresenta apenas formação da fase cristalina do espinélio inverso ferrita Ni-Zn-Cr (JCPDS 52-0278), sem que houvesse necessidade de serem submetidos a uma calcinação posterior e sem que fosse observada a presença de nenhuma fase secundária, especificamente, hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), como já relatada por outros pesquisadores<sup>(16,17)</sup>. Observa-se ainda que o difratograma apresenta espectro de difração com um considerável alargamento, indicando, assim, a natureza nanométrica das partículas desses pós. O tamanho médio de cristalito determinado usando a equação de Scherrer (Klung, 1962) foi 21 nm e a cristalinidade foi 77,4%.

A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho dos pós de ferrita Ni-Zn-Cr obtidos por reação de combustão na faixa de 1400 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

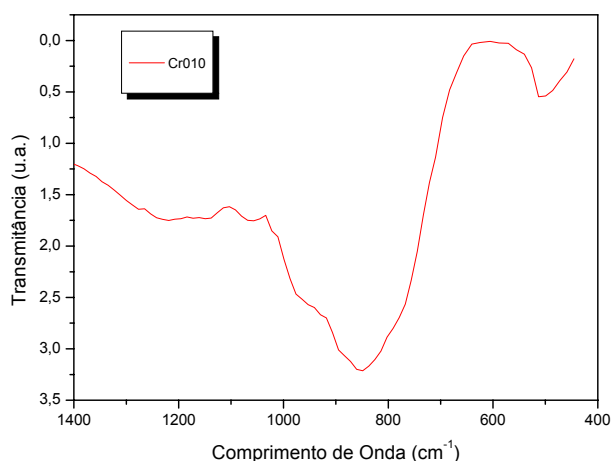


Figura 2 - Espectro vibracional na região do infravermelho dos pós do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  para 0,10 moles de  $\text{Cr}^{3+}$ .

De acordo com o espectro observam-se duas bandas de absorção abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  que são características da ferrita do tipo espinélio. A banda de absorção  $\nu_1$  localizada na faixa de  $840\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda  $\nu_2$  localizada na faixa de  $410\text{ cm}^{-1}$ , corresponde às vibrações dos sítios octaédricos. El-Sayed<sup>(18, 19)</sup> estudando a influência do zinco e do cromo em algumas propriedades das feritas Ni-Zn obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos também observou as bandas de absorção  $\nu_1$  e  $\nu_2$  características da ferrita do tipo espinélio abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  e ainda uma banda de absorção  $\nu_3$  bem menor do que a banda  $\nu_2$ . Waldron and Hafner citado por El-Sayed, atribuiu à banda  $\nu_1$  as vibrações intrínseca dos sítios tetraédricos e a banda  $\nu_2$  as vibrações dos sítios octaédricos e a terceira banda  $\nu_3$  associada com as vibrações de um íon metálico decorrentes dos campos de força entre os sítios vizinhos octaédricos ou tetraédricos, que foi observada abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . No espectro da figura 2, esta terceira banda não foi observada, pois a faixa utilizada no equipamento foi de  $1400\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 3 exhibe a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,10$  moles de  $\text{Cr}^{3+}$ ) preparados por reação de combustão.

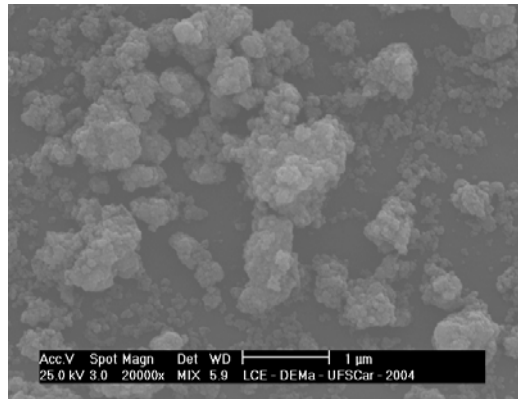


Figura 3 - Micrografia obtida por MEV mostrando a morfologia dos pós do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  para 0,10 moles de  $\text{Cr}^{3+}$ .

Por meio da micrografia, verifica-se que as partículas do sistema ferrita Ni-Zn-Cr são muito pequenas, o que acarretou na formação de aglomerados moles (constituídos por ligações fracas de Van der Waals) de partículas nanométricas para o sistema estudado.

A Figura 4 exibe a dependência da magnetização ( $\sigma$ ) em função do campo magnético aplicado ( $H$ ) por meio do laço de histerese para os pós do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  com  $x = 0,10$  moles de  $\text{Cr}^{3+}$ . Através da curva foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$  ou  $\sigma_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$  ou  $\sigma_s$ ). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função  $\sigma = \sigma_s(1 - \alpha/H)$ , onde  $\sigma$  é a magnetização,  $\sigma_s$  é a magnetização de saturação,  $\alpha$  é o parâmetro do fitting e  $H$  é o campo aplicado.

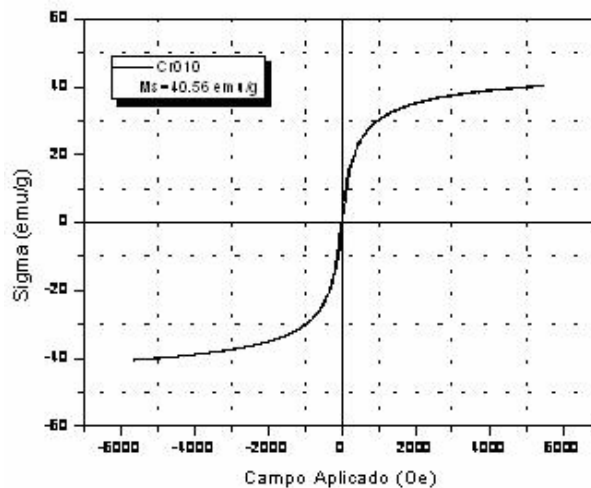


Figura 4 - Curva de histerese  $\sigma$ - $H$  dos pós do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  para 0,10 moles de  $\text{Cr}^{3+}$ .

De acordo com a Figura 4, pode-se verificar que os pós do sistema ferrita Ni-Zn-Cr apresenta ciclo  $\sigma \times H$  estreito, com comportamento de um material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização).

Os parâmetros de histerese dos pós correspondentes ao sistema de composição nominal  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,10$  moles de  $\text{Cr}^{3+}$ ) obtido por reação de combustão, foram calculados a partir do gráfico da Figura 4. Os valores de  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$ ,  $M_r/M_s$  e  $W_B$  obtidos foram: 30 kOe; 2,7 emu/g; 41 emu/g; 0,07 e 4443 emu/gxkOe, respectivamente. De acordo com os resultados, verifica-se que os pós de ferrita dopada com cromo mostram-se adequados para serem utilizados como dispositivos magnéticos moles e podem ser considerados em situações onde as perdas magnéticas devam ser pequenas. Pal et al. <sup>(20)</sup>, quando estudaram as propriedades magnéticas e elétricas das ferritas Ni-Zn dopadas com óxido de bismuto obtidas pelo método de mistura de óxidos, observaram que a magnetização de saturação para o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Bi}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  com  $0 \leq x \leq 0,2$ , diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 70,1 emu/g para 49,2 emu/g. HUA YANG et al. <sup>(21)</sup>, quando avaliaram as propriedades magnéticas das nanopartículas das ferritas Ni-Mn dopadas com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  preparadas pelo método de emulsão, observaram que a magnetização de saturação e o tamanho de partícula diminuiu com a adição de  $\text{Nd}^{3+}$  no sistema  $\text{Ni}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . Os valores de magnetização variaram de 41,7 emu/g para 29 emu/g para valores de  $x = 0,1$  e 0,2 moles de  $\text{Nd}^{3+}$ , respectivamente. Esses resultados foram obtidos para um tamanho de partícula em torno de 16 nm. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os dos outros autores, observamos que os resultados são semelhantes.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que:

1. Os pós obtidos por reação de combustão apresentaram formação da fase cristalina ferrita Ni-Zn-Cr, com tamanho de cristalito de 21 nm.

2. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas de absorção abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  características da ferrita espinélio.
3. Para o sistema estudado, observou-se a formação de aglomerados moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals) de nanopartículas.
4. O cromo presente no sistema levou a um estreitamento do ciclo  $\sigma \times H$ , com comportamento de material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização).

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a RENAMI (Rede de Nanotecnologia e de Interfaces) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEREIRA, S. L. et al., Avaliação das alterações introduzidas pela prensagem e sinterização nas propriedades magnéticas e hiperfinas das ferritas de NiZn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41, 1997, v. 1, p. 129-131.
2. ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J.; MACEDO, W. A. A. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., junho de 1997, v.1, p. 142-145.
3. BHISE, B. V. et al. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, p. 922-924, 1991.
4. ANIL KUMAR, P. S. Low temperature synthesis of  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  powder and its characterization. *Materials Letters*, v. 27, p. 293-296, 1996.
5. VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; KISHAN, P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 208, p. 13-19, 2000.
6. ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. A study of nanocrystalline NiZn-ferrite- $\text{SiO}_2$  synthesized by sol-gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p. 277-280, 1999.
7. HUANG CHIN-LIN, MATIJEVIC, E. Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites. *Solid State Ionics*, v. 84, p. 249-258, 1996.

8. VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; GUPTA, R. G. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v.192, p. 271-276, 1999.
9. PAL, M.; BRAHMA, P.; CHAKRAVORTY, D.; BHATTACHARYYA, D.; MAITI, H. S. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 164, p. 256-260, 1996.
10. KIMINAMI, R. H. G. A., Aceito para publicação na revista KONA J., 2001.
11. JAIN, R. S.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. ***Combustion and Flame***, v. 40, p. 71-79, 1981.
12. ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. ***Journal Materials Research***, v. 9, n. 8, p. 1997-2004, 1994.
13. ARUMA, S. T.; PATIL, K. C. Synthesis and properties of nanosize titania. ***Journal of Materials Synthesis and Processing***, v. 4, n. 3, p. 175-179, 1996.
14. KIMINAMI, R. H. G. A. et al. Microwave synthesis of alumina powders. ***Journal of the American Ceramic Society Bulletin***, v. 70, n.3, p. 63-67, 2000.
15. KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.
16. COSTA, A. C. F. M. ***Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn***. 2002, 221p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
17. SURESH, K.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle Mg-Zn ferrites. ***Journal of Materials Science Letters***, v. 13, p. 1712-1714, 1994.
18. EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. ***Ceramics International***, v. 28, p. 363-367, 2002.
19. EL-SAYED, A. M. Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites. ***Ceramics International*** (in press) 2001.
20. Pal, M.; Brahma, P.; Chakravorty, D. Magnetic and electrical properties of nickel-zinc ferrites doped with bismuth oxide. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v. 152, p. 370-374, 1996.

21. HUA YANG et al. The synthesis and the magnetic properties of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Ni-Mn ferrites nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (in press) 2003.

**FERRITES Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>1,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>: SYNTHESIS, MORPHOLOGY AND MAGNETIC PROPERTIES**

**ABSTRACT**

*Ni-Zn ferrite is one of spinel type ferrites more scientific and technologically studied, mainly for the applications in the electroelectronic industry as high resistivity magnetic device. Researches have been developed with the intention of investigating the doped effect in the ferrite spinel lattice seeking to improve your properties. This way, this work has as objective obtain the system Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,10 in Cr's Mols<sup>3+</sup>) by combustion reaction and subsequent structural, morphologic and magnetic characterizations. The resulting powders were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption by BET, infrared spectroscopy, scanning electronic microscopy and magnetic measures by means of a vibrant sample magnetometer. The X-ray diffraction patterns showed that the composition resulted in nanometric powders with direct formation of the Ni-Zn-Cr inverse spinel ferrite phase, with crystallite size corresponding to 21 nm, an equivalent superficial area to 17.36 m<sup>2</sup>/g and a saturation magnetization of 41 emu/g.*

Keywords: chromium, Ni-Zn ferrite, combustion reaction, nanoparticles