

ESTUDO DO EFEITO DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HEXAFERRITA $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Alves, Y. S. (1); Pereira, C. A. (1); Farias, F. C (1); Mello P. S (1); Alves A. G (1);
Saraiva, I. R. (2); Conde, W. S. (2); Pereira, F. M. (1); Barroso, M. B. (1); Sombra, A.
B. (3);

(1) UFCA; (2) FANOR; (3) LOCEM;

yuri.link2@gmail.com

RESUMO

As hexaferritas são materiais cerâmicos magnéticos quimicamente e termicamente estáveis, de baixo custo e fácil processamento. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeitos do aditivos SiO_2 e CaO nas propriedades estruturais da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e quantificadas pelo método de Rietveld. As amostras dopadas não apresentaram nenhuma mudança estrutural. Com a concentração de dopante utilizada, houve uma diminuição na temperatura de sinterização de todas as amostras $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ de $1100^\circ C/5h$ para $1000^\circ C/2h$. Após adição dos dopantes, observou-se que o crescimento dos grãos nas amostras não ocorreu de maneira uniforme. Esse crescimento não uniforme pode está sendo influenciado pelas concentrações de átomos de Ba e Sr presentes nas amostras, assim como por algum tipo de reação com os elementos dopante.

Palavras-chave: Hexaferritas, auxiliares de sinterização, Temperatura de sinterização, Método de Cerâmico.

INTRODUÇÃO

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos que contêm como elemento principal o ferro, ou seja, é o produto do Fe_2O_3 (óxido de ferro) com outros óxidos e carbonetos, as mesmas tem fórmula química que pode variar significativamente, podendo ter estrutura cristalina cúbica ou hexagonal, quando se fala da estrutura hexagonal corresponde à fórmula $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, onde M são metais divalentes e Fe trivalente^[1].

As propriedades magnéticas das mesmas podem ser classificadas como intrínsecas ou extrínsecas, e são dependentes das características do pó (morfologia, estado de aglomeração, tamanho e distribuição de partículas), da composição e das variáveis de processamento (compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização)^[2].

As hexaferritas desde da sua descoberta tornaram-se muito importante comercialmente e tecnologicamente, representando a maior parte do total de materiais magnéticos fabricados em todo o mundo, e possuem uma infinidade de uso e aplicações, tais como magnetos permanentes, armazenamento de dados, materiais de gravação magnética e componentes em dispositivos elétricos, em especial os que operam em frequências de microondas/GHz.

Existem seis tipos de hexarritas atualmente, são elas: M, U, X, W, Y e Z^[3]. As principais hexaferritas são as do tipo M, ou seja, a hexaferrita de bário ($\text{BaM} = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), de estrôncio ($\text{SrM} = \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) e a de chumbo ($\text{PbM} = \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) que, devido à alta coercividade, são atualmente os magnetos permanentes mais comercializados, tendo grande resistência a campos desmagnetizantes, resistência ao calor e a corrosão, baixa densidade e baixo custo^[3].

Muitos auxiliares de sinterização envolve a formação de fases vítreas em temperaturas relativamente baixas (e.g. SiO_2 , B_2O_3 , Bi_2O_3) entre as partículas do composto cerâmico, ou pela adição/substituição de um óxido com sinterização menor dentro da cerâmica, para reduzir a temperatura de sinterização global. De acordo com Topfer (2005), a adição simultânea de CaO e SiO_2 afeta acentuadamente o comportamento de crescimento de grão e as propriedades magnéticas das hexaferritas. Enquanto o CaO promove a densificação, aumentando a magnetização remanescente, o SiO_2 controla o crescimento de grão^[4]. O presente

trabalho teve como objetivo estudar o efeito dos aditivos SiO₂ e CaO nas propriedades estruturais da Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉ obtida pelo método cerâmico^[5].

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese

Os pós da hexaferrita (Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉) utilizados para compor as amostras foram obtidos pela mistura de Fe₂O₃, BaCO₃, SrCO₃. Inicialmente os materiais foram pesados em proporções estequiométricas, moídos por 1 hora em um moinho planetário de alta energia, a uma velocidade de 370 rpm, em seguida a mistura foi calcinada a 1000°C/24 h, para obtenção da hexaferrita.

Caracterização

Os pós das amostras calcinadas e sinterizadas foram submetidos à difração de raios-X (DRX) para identificação das fases presente no material, e quantificadas pelo método de Rietveld^[6] através do *software DWSB Tolls 2.4*.

Após a confirmação das fases da hexaferrita, as amostras foram sinterizadas 1000°C/2h, e submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia e tamanhos de grãos, e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para quantificação dos elementos presentes nas amostras.

As amostras da hexaferrita foram dopadas com adição simultânea de SiO₂/CaO (0,75/0,25), onde a concentração total do aditivo (SiO₂ + CaO) foi de 1%.

A nomenclatura das amostras foi selecionada conforme a variação de Ba nas amostras sem aditivos, e as amostras com aditivos foram nomeadas acrescentando no final a sigla SiC, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 01: Nomenclatura das amostras da hexaferrita Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉.

Amostras	Nomenclatura		
	% Ba	Sem aditivos	1% aditivos SiO ₂ /CaO (0,75/0,25)
BaFe ₁₂ O ₁₉	100	BFO100	BFO100SiC
Ba _{0,90} Sr _{0,10} Fe ₁₂ O ₁₉	90	BFO90	BFO90SiC
Ba _{0,15} Sr _{0,85} Fe ₁₂ O ₁₉	15	BFO15	BFO15SiC
SrFe ₁₂ O ₁₉	0	SFO100	SFO100SiC

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados de DRX, observou-se a formação da fase hexaferrita evidenciada pelos picos de maiores intensidades, entre 30° e 40° ($hkl = 107$ e 114), com exceção da amostra BFO100, todas as outras amostras apresentaram pequenas quantidades de uma segunda fase, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), identificada pelo em pico $2\theta = 33,11^\circ$ ($hkl = 104$), como poder ser observado na Figura 1.

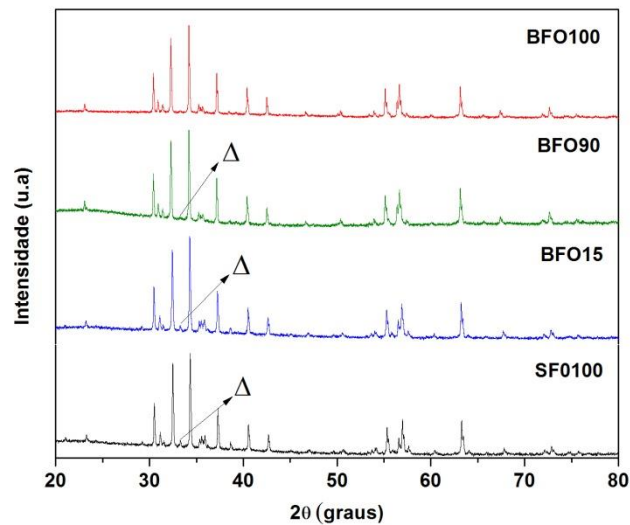


Figura 1: DRX das amostras de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sem aditivos calcinadas a $1000^\circ/24\text{h}$, $\Delta = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A Figura 2 apresenta DRX das amostras das hexaferritas $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, com adição de 1% SiO_2/CaO (0,75/0,25) e sinterizadas $1000^\circ/2\text{h}$. Durante o processo de identificação das mesmas, verificou-se que não houve nenhuma alteração nas fases obtidas. Assim como, observou-se os picos de difrações característicos das substâncias dopantes, SiO_2 e CaO , identificados pelos picos em $2\theta = 46,8^\circ$ ($hkl = 201$) e $67,02^\circ$ ($hkl = 222$), respectivamente.

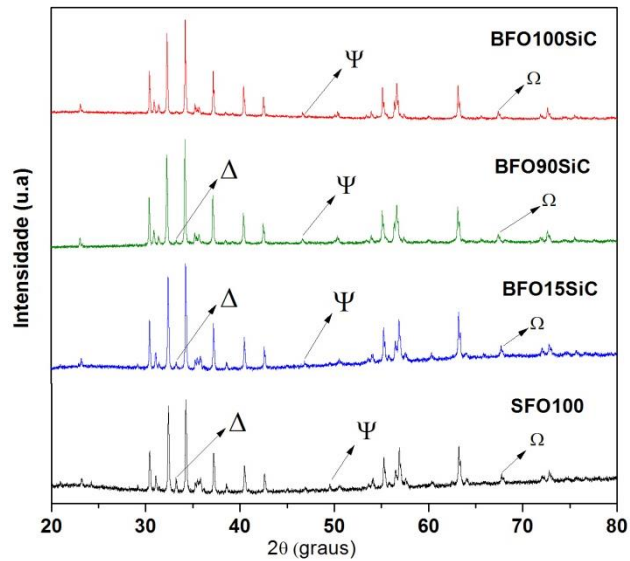


Figura 2: DRX das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ com adição de 1% SiO_2/CaO (0,75/0,25), sinterizadas $1000^\circ/2h$. $\Delta = \alpha-Fe_2O_3$; $\Psi = SiO_2$ e $\Omega = CaO$.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos no refinamento de Rietveld. Como pode ser observado na Tabela 2, os valores de R_{wp} (*weighted residual error* = erro residual) das amostras ficaram na faixa entre 14 – 19 %. As amostras que tiveram os menores valores foram BFO100 (14,77%) e SFO100 (16,39%), provavelmente porque no refinamento utilizou-se o padrão adequado para as referidas amostras.

Todas as amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ obtiveram valores de S próximos de 1 (1,00 – 1,15), logo o refinamento foi satisfatório, confirmando assim que os valores de R_{wp} obtidos atingiram o limite esperado para os dados das difrações experimentais. Os mesmos estão bem próximos dos valores encontrados por Pires Junior (2012)^[7]. Segundo Rodrigues (2014)^[8] um valor de $S = 1,3$ ou menos é usualmente considerado como satisfatório.

As amostras da hexaferrita apresentaram tamanho médio de cristalito (L_c) na faixa de 52 – 66 nm, sendo que a amostra com maior tamanho de cristalito foi SFO100 (65,74 nm) e com menor tamanho foi a BFO100 (52,09 nm).

O tamanho de cristalito obtido para a amostra SFO100 está acima do valor encontrado por Thompson et al. (2005)^[9], em torno de 45,30 nm, obtido pelo método sol-gel e calcinado à $1100^\circ C/5h$. E foi menor do que o valor encontrado por Yen-Pein et al. (2003)^[10], aproximadamente 75 nm, obtido pelo processo de combustão em microondas e calcinada $1000^\circ C/2h$.

O L_c da amostra BFO100 está dentro faixa de L_c encontrado por Rezlescu et al. (1999), de 50 - 330 nm, para hexaferrita de bário obtida por cristalização em vidro, em temperaturas de 200-800°C/2h.

Tabela 02: Parâmetros estatísticos obtidos no Refinamento de Rietveld da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Amostras	Massa (%)	R _{WP} (%)	R _{EXP} (%)	S	L _c (nm)*		
					Planos cristalográficos (hkl)		
					110	107	114
BFO100	100	14,77	13,11	1,12	50,97	52,08	53,25
BFO90	95,48	17,70	16,15	1,10	56,80	57,04	57,31
α-Fe₂O₃	4,52						
BFO15	73,45	18,55	16,23	1,13	54,72	55,64	56,96
α-Fe₂O₃	26,55						
SFO100	97,27	16,39	15,20	1,07	65,13	65,90	66,20
α-Fe₂O₃	2,73						

* L_c = tamanho de cristalito

As Figuras 03 e 04 mostram as imagens obtidas pelo MEV para amostras sinterizadas 1000°C/2h.

Como pode ser observado nas Figuras 3 e 4, todas as amostras apresentaram grãos distribuídos de forma heterogênea, aglomerados em diferentes massas, com formas agudas e alguns deles apresentando formas hexagonais, com diversas dimensões tamanhos.

Com a concentração de dopante utilizada, houve uma diminuição na temperatura de sinterização de todas as amostras $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ de 1100°C/5h [6] para 1000 °C/2h, o que se considera bastante satisfatório, já que as amostras se apresentaram bem densificada, como pode ser visto na Figura 4. Segundo Taguchi et al. (1997)^[11], a adição simultânea de sílica e óxido cálcio em hexaferritas tipo M, aumenta a densificação enquanto reduz o crescimento de grãos.

Segundo Tokar (1969)^[12], a densificação da hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$ pode ser aumentada com adição de sílica e existem várias propostas de mecanismos para explicar o aumento da densificação. Segundo Harmer et al. (1986)^[13], o SrO reage preferencialmente com sílica formando uma fase líquida de baixa viscosidade que auxilia na sinterização, mas uma certa quantidade de estrôncio pode ser perdido a

amostra. Para Kools (1978)^[14], é pouco provável que isso seja um fator, já que a fase M pura requer temperatura necessária para fundir a sílica. Acima de 1075° C, aparecem íons Fe^{2+} na sílica da $SrFe_{12}O_{19}$ dopada, e a condutividade aumenta acentuadamente em concentrações de 0,4% peso de sílica por causa disso. Como a concentração de íons Fe^{2+} aumenta o número de vacâncias de oxigênio aumenta, e isto aumenta a taxa de sinterização, baixando a temperatura máxima de densificação^[15].

Como pode ser observado na Figura 4, a amostra SFO10OSiC ($SrFe_{12}O_{19}$ dopada), parece apresentar uma fase líquida sobre os grãos e entre os grãos, assim como pode ser observado nas demais amostras, mas estudos mais detalhados precisam ser realizados para confirmação.

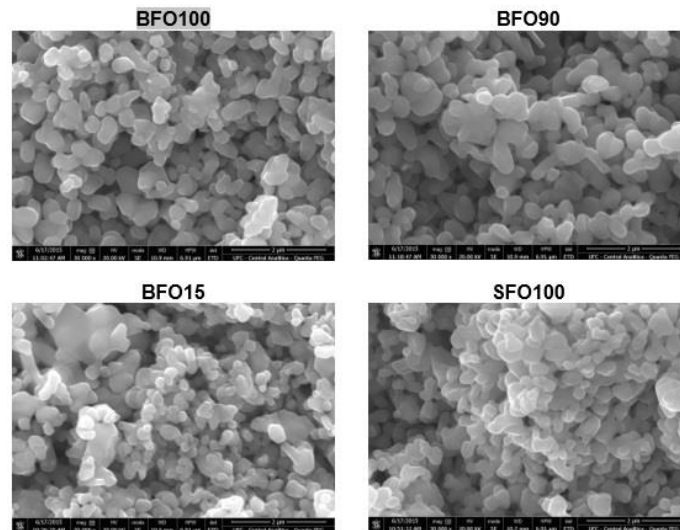


Figura 03: Micrografias das amostras sem aditivos sinterizadas a 1000°C/24h.

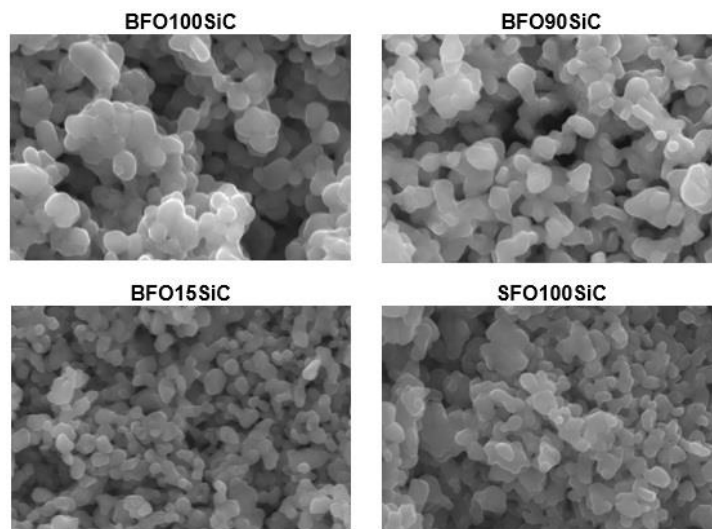


Figura 04: Micrografias das amostras com adição de 1% SiO_2/Ca (0,75/0,25), sinterizadas 1000°C/2h.

Como pode ser visto na Tabela 3, para as amostras BFO100 e BFO15, houve um aumento no tamanho de grão, após a adição do dopante. Enquanto as amostras BFO90 e SFO100, apresentaram comportamento diferente, na amostra BFO90 praticamente não houve variação no tamanho de grão, enquanto na amostra SFO100 o dopante ocasionou a diminuição nos tamanhos dos grãos. Esse comportamento pode estar sendo influenciado pelas concentrações de átomos de Ba e Sr presentes nas amostras, ou por algum tipo de reação com os elementos dopantes.

Tabela 3: Variação do tamanho de grão das amostras sem e com aditivos, sinterizadas a 1000°C/ 2h.

Amostras	Tamanho de grão (MEV)
BFO100	454,38 ± 224,92 nm
BFO90	628,13 ± 247,92 nm
BFO15	314,57 ± 135,69 nm
SFO100	428,44 ± 212,32 nm
BFO100SiC	604,67 ± 246,57 nm
BFO90SiC	629,57 ± 243,29 nm
BFO15SiC	335,05 ± 106,79 nm
SFO100SiC	368,63 ± 183,15 nm

Os resultados obtidos no EDS das amostras sem e com aditivos, sinterizadas a 1000°C/2h, reforçaram a existência das fases da hexaferrita, assim como a presença dos elementos dopantes em pequenas concentrações, conforme observados no DRX.

CONCLUSÃO

A adição simultânea SiO₂ e CaO é adequada para promover a densificação da hexaferrita sem permitir que os grãos cresçam muito. Para a concentração total de 1% de SiO₂/CaO (0,75/0,25), ocorreu a diminuição na temperatura de sinterização de todas as amostras da hexaferrita de 1100°C/5h para 1000°C/2h, assim como melhorou a densificação, mas as amostras apresentaram comportamento diferentes quanto ao crescimento dos grãos após adição do aditivo nessa concentração: nas amostras BFO100 e BFO15, ocorreu um crescimento significativo dos grãos, enquanto na amostra BFO90, os grãos permaneceram praticamente com os mesmos tamanhos, na amostra SFO100, ocorreu uma diminuição no tamanho dos

grãos. Este comportamento pode estar relacionado com as concentrações dos átomos de Ba e Sr presentes nas amostras, ou por algum tipo mecanismo reacional que pode estar ocorrendo durante o processo de densificação, e pela proporção SiO₂/CaO utilizada não ser adequada para controlar esse crescimento. Por isso, outras proporções do aditivo estão sendo testadas e futuramente os resultados obtidos serão publicados.

AGRADECIMENTOS

À FUNCAP e UFCA, pelo auxílio financeiro.

Ao LOCEM pela a disponibilidade de seus equipamentos e laboratório.

À Central analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES, pela análises MEV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. BUSCHOW, K.H.J. New Developments in hard magnetic materials. **Reports of Progress in Physics**. v.54, p. 1123-1213, 1990.
2. GARCIA JUNIOR, E. S. **Síntese de hexaferrita de bário por inter-dispersão ultrassônica de precipitados químicos**. 2009, 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
3. CASTRO, W. S., **Sinterização em forno de micro-ondas da hexaferrita de bário dopado com cromo**. 2014, 164p. Tese (Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, 2014. São Paulo.
4. TOPFER, J. et al. Influence of SiO₂ and CaO additions on the microstructure and magnetic properties of sintered Sr-hexaferrite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 9, p. 1681-1688, 2005.
5. PEREIRA, F. M. M., **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M (Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉) para o uso em dispositivos eletrônicos**. 2009, 128p. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Inorgânica), Universidade Federal do Ceará, Ceará.
6. Young, R. A. **The Rietveld Method**. United States of American: Oxford University Press/IUCr, Oxford, 298 p. 1996.

7. G. F. M. Pires Júnior, A. J. M. Sales, H. O. Rodrigues, J. C. Sales, A. S. B. Sombra. **Caracterização dielétrica e magnética da eletrocerâmica $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ dopada com Bi_2O_3 para aplicações em componentes eletrônicos.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil, p 456 – 466.
8. Rodrigues. H. O. **Estudo das propriedades, dielétrica e magnéticas do compósito cerâmico $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_x-(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e microondas.** 2014, 192p. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática), Universidade Federal do Ceará, Ceará.
9. THOMPSON, S.; SHIRTCLIFFE, N. J.; O'KEEFEB, E. S. Synthesis of $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ through sol-gel auto-ignition and its characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 292, p. 100–107, 2005.
10. YEN-PEIN, F.; CHENG-HSIUNG, L.; KO-YING, P. Strontium hexaferrite prepared by a microwave-induced combustion process and some of their properties. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 349, p. 228-231, 2003.
11. TAGUCHI, H. Recent Improvements of Ferrite Magnets. *J. Phys IV*, 7:C1–299, 1997.
12. TOKAR, M. Microstructure and Magnetic Properties of Lead Ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 52, p. 302-306, 1969
13. HARMER, M. P.; CHAN, H. M.; SMYTH, D. M. In: **compositional control of ceramic microstructures** – an overview. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Defect Prop Process, High Tech Non-metal Mater; p. 125. 1986.
14. KOOLS, F. *Ber Dt Keram Ges*. v. 55, 301, 1978.
15. COLAN, V. A. L., **Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros estruturais.** 2010, 194p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Pulo.

ABSTRACT

The Hexaferrites are magnetic ceramic materials chemically and thermally stable, low-cost and easy processing. The objective of this work was to study the effects of

SiO₂ and CaO additives on structural properties of hexaferrite Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and quantified by the Rietveld method. The doped samples showed no structural change. With the concentration of dopant employed, there was a decrease in the sintering temperature of all samples Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉ 1100 °C/5h to 1000 °C/2h. After addition of dopants, it was observed that the growth of the grains in the samples did not occur uniformly. This uneven growth can be influenced by the concentrations of Ba and Sr atoms present in the samples, as well as some sort of reaction with the dopant elements.

Keywords: Hexaferrites, sintering aids, sintering temperature, ceramic method.