

Avaliação de diferentes rotas de síntese para preparação de nanopós de ferritas de níquel dopadas com cromo

A. C. F. M. Costa^{1*}; D. A. Vieira¹; P. Sarubo-Junior²; D. R. Cornejo²;
R. H. G. A. Kiminami³

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

²Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 05508 - 900, São Paulo, SP, Brasil

³Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - Rod. Washington Luiz, Km 235 - São Carlos, SP - Brasil.

(Recebido em 28/09/2008; revisado em 18/11/2008; aceito em 12/12/2008)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas nos últimos anos no campo dos materiais cerâmicos com características magnéticas, principalmente porque, na maioria das vezes, tais materiais conferem propriedades peculiares nem sempre encontradas em outras classes de materiais, tais como nos metais e nos polímeros. Contudo para a obtenção e reprodutibilidade destas propriedades, faz-se necessário um controle severo tanto das condições empregadas para a síntese dos pós, quanto das demais etapas do processamento envolvidas até se chegar ao produto final. Este trabalho enfoca a sinterização de ferrita de Ni-Cr, pelo método de reação de combustão e as características magnéticas tais como densidade de fluxo máxima, perdas por histerese e permeabilidade máxima. Os resultados mostram que foi possível obter nanopós de ferrita Ni-Cr com tamanho de 28-150 nm por meio de reação por combustão utilizando a placa como fonte de aquecimento.

Palavras-chave: Síntese de pós; ferritas Ni-Cr; reação por combustão

Abstract:

Many studies have been undertaken in recent years in the field of ceramic materials with magnetic features, mainly because in most cases, these materials give the peculiar properties which was not always found in other classes of materials, such as in metals and polymers. However, to prepare these powders and to obtain reproducibility of the properties, it is necessary a strict control of the working conditions for the powders synthesis, as well as, to the processing involved until the final product. This work explores the synthesis of Ni-Cr ferrite by combustion reaction and the magnetic characterization such as maximum magnetic flux density, hysteresis loss and maximum permeability. The results show that it was possible to obtain nanopowders of Ni-Cr ferrite with a size of 28-150 nm by combustion reaction and using a heating plate.

Keywords: Synthesis of powders, Ni-Cr ferrites, combustion reaction

* E-mail: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. F. M. Costa)

1. Introdução

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral $MeO.Fe_2O_4$, onde M pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg, e Cu. Essas ferritas cristalizam com 8 átomos por célula unitária, sendo ferrimagnéticas [1]. A estrutura oferece muitas possíveis combinações de cátions que poderão balancear as cargas -8 dos íons de oxigênio. As mais importantes são as (+2, +3) ferrosespínélios, em que o Fe_2O_3 é o maior componente.

Ferritas moles ("soft") são cerâmicas que apresentam alta resistividade combinada às propriedades ferrimagnéticas podendo ser utilizadas em altas ou baixas frequências, o que lhes confere uma grande vantagem sobre outros materiais ferrimagnéticos moles [2].

As ferritas Ni-Cr são materiais cerâmicos ferrimagnéticos e apresentam estrutura cristalina tipo espinélio inverso. São considerados materiais magnéticos moles, pois apresentam baixo campo coercitivo e elevada permeabilidade [3]. Estes tipos de materiais são comumente produzidos através da mistura de óxidos, que consiste na mistura de pós-precusores e uma posterior reação no estado sólido a elevadas temperaturas ($>1200^\circ\text{C}$) [4]. Apesar do método de mistura de óxido cerâmico ser relativamente simples e o mais utilizado industrialmente, este apresenta desvantagens inerentes, como: impurezas acrescidas durante o processo de moagem; baixo controle da composição; baixa homogeneidade química; tamanhos excessivamente grosseiros das partículas, comprometendo na microestrutura e propriedades finais destes materiais [4-10]. Para contornar os problemas advindos do método de mistura de óxidos, métodos químicos em escala de laboratório, tais como: sol-gel [11], co-precipitação [12], hidrotérmica [13], microemulsão [14], reação por combustão [15,16] entre outros foram desenvolvidos, e todos eles visam obter principalmente o controle da homogeneidade química, morfológica e granulométrica destes pós, garantindo assim, o controle da microestrutura e propriedades finais do material [9-17]. O processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilitam a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza. Com relação a outros métodos de síntese, o processo de reação por combustão torna-se

vantajoso devido à sua simplicidade, pequeno tempo de duração entre a preparação de reagentes, produto final não necessitar de etapas intermediárias de tratamento térmico subsequentes, e baixos consumos de energia envolvida durante a síntese. Além do mais, o método não-convencional de reação por combustão sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estruturas e composição desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água [18]. Esta pesquisa tem como objetivo estudar a síntese de pós de ferritas níquel dopada com o íon de transição Cr^{3+} por meio da síntese por reação de combustão em placa de aquecimento e sua caracterização. A influência da substituição simultânea dos íons de Fe^{3+} por Cr^{3+} na síntese e características finais dos pós será também investigada.

2. Materiais e métodos

Para a síntese dos pós do sistema $NiFe_{2-x}Cr_2O_4$ onde $x = 1,0; 0,5$ e $0,0\%$ mols de Cr^{3+} foi realizada por meio do método de reação de combustão utilizando-se $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Cr(NO_3)_3.9H_2O$, e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ como reagentes precusores e fontes de cátions e a uréia [$CO(NH_2)_2$] como combustível. A mistura inicial (composição estequiométrica) foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 de acordo com a química dos propelentes [19]. Para preparação dos pós, as reações ocorreram diretamente sobre uma placa quente pré-aquecida a aproximadamente 480°C . As amostras foram designadas MO3, MO4 e MO5. As reações ocorreram em um cadinho de sílica vítrea. A medição experimental da temperatura máxima e tempo da chama de combustão foram determinados utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum GX ($\pm 2^\circ\text{C}$) e um cronômetro digital marca CONDOR, respectivamente. Após combustão as amostras provenientes foram inseridas em um forno mufla a $500^\circ\text{C}/30$ minutos para garantir a eliminação total dos voláteis oriundo da reação. Os pós resultantes foram passadas em peneiras de #200 mesh ($74 \mu\text{m}$) para posterior caracterização.

Os pós foram caracterizados quanto à formação de fases por difração de raios-X usando um difratômetro Siemens, modelo D5000, radiação Cu $K\alpha$; área superficial específica, por adsorção de nitrogênio (BET) em um equipamento

Micromeritics, modelo Gemini – 2370, a morfologia dos pós foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio ZEISS, modelo DSM (940); a densidade real foi determinada pelo método de picnometria a hélio com um equipamento Micromeritics, model ACCUPYC 1330 e as propriedades magnéticas do pó sintetizado (campo coercivo, magnetização de saturação, e magnetização remanente) foram obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram estimadas pela área da curva σ -H. Os ciclos de histerese magnética dos pós foram obtidos utilizando um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), operando em campo aplicado de -6000 até $+6000$ Oe desenvolvido pelo Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do

Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Recife- PE. Todas essas medidas foram feitas na temperatura ambiente.

3. Resultados e discussão

As análises das características dos pós obtidos por reação de combustão foram realizadas em função da concentração de íon Cr^{3+} sobre o sistema $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com $x = 1,0; 0,5$ e $0,0$ mols. A Figura 1a e b mostra os pontos experimentais e a curva de tendência para temperatura máxima e do tempo de chama de combustão em função da concentração de Cr^{3+} no sistema $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ para os pós preparados por reação de combustão usando placa como fonte de aquecimento.

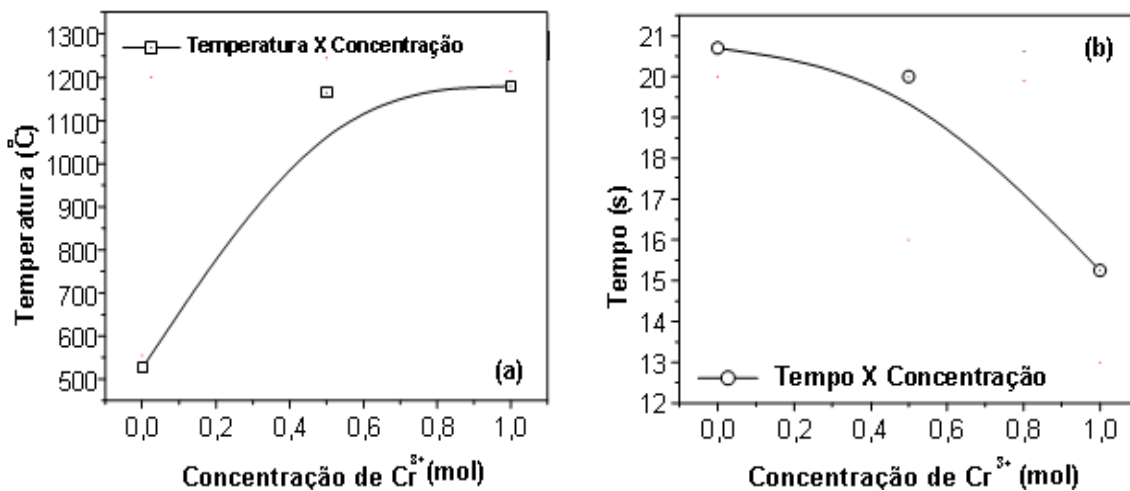


Figura 1. (a) Temperatura máxima da chama de combustão e (b) tempo de chama de combustão em função da concentração de Cr^{3+} .

Podemos observar que a elevação da concentração de Cr^{3+} causa um aumento na temperatura máxima e redução do tempo de chama de combustão. O fato de o cromo tender a elevar a temperatura da síntese, deve-se provavelmente ao calor de formação do cromo ser inferior ao calor de formação do ferro, o que desta forma necessita de gerar maior temperatura para a formação da fase ocorre. Este comportamento já foi reportado por Ramalho et. al. [20] quando estudou o sistema ferrita Ni-Zn dopado com cromo por reação de combustão usando um Becker tipo pirex para a síntese.

A Figura 2a e b mostram os difratogramas de raios-X dos pós preparados na placa de aquecimento. Podemos observar que os pós obtidos apresentaram apenas a formação da fase cristalina cúbica do espinélio inverso ferrita Ni-Cr. Exceção foi observada apenas para a composição MO3 (0,5 mol de cromo) que apresentou a fase majoritária ferrita Ni-Cr e traços de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase secundária. Para pó da composição MO5, sem cromo observou-se que a temperatura de combustão de 525°C não foi suficiente para obter a fase da ferrita de Ni-Cr com boa cristalinidade.

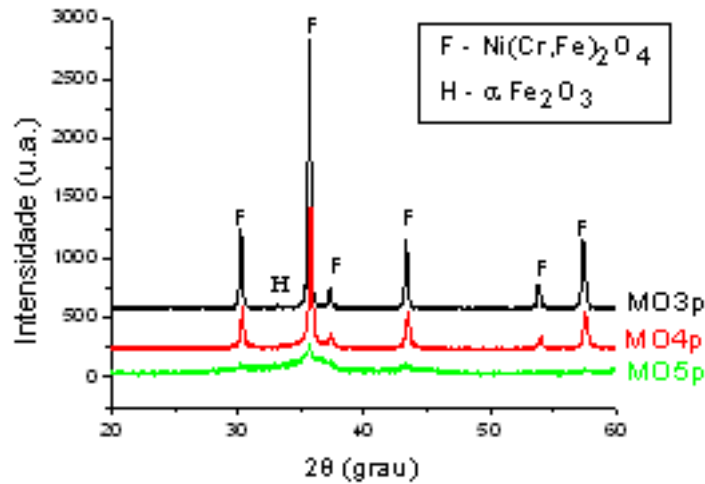


Figura 2. Difratoograma de raios X para: (a) placa de aquecimento [MO3, MO4 e MO5].

Na placa, a ignição inicia no fundo do cadinho e difunde pela solução formando um gradiente de temperatura não uniforme. A Tabela 1 mostra as características dos pós preparados por reação de combustão em placa aquecedora. Observamos por meio dos resultados experimentais, o que o aumento da concentração de Cr^{3+} no sistema proporcionou redução na área superficial. Estes resultados obtidos

pela área superficial devem-se, principalmente, a temperatura e ao tempo de chama de combustão medidos experimentalmente, cujos valores apresentados na Figura 1a e b foram 540; 1148; 1175°C e 20,8; 20,1; 15,2 segundos para os pós obtidos. Estes resultados, também, revelam que os pós são constituídos por partículas nanométricas.

Tabela 1. Características dos pós dos sistemas $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com $x=1,0; 0,5; 0$ em mol preparado por reação de combustão na placa de aquecimento

Sistemas	MO3p	MO4p	MO5p
	$\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$	$\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	NiFe_2O_4
Área superficial (BET) [m^2/g]	15,8	59,4	71,6
Tamanho de partícula* [nm]	69,4	18,6	15,6

* Calculado a partir da área superficial

A Figura 3a, b e c mostram a morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os pós dos preparados por reação de combustão em placa aquecedora. Analisando as micrografias, observamos que as nanopartículas dos três sistemas são relativamente pequenas < 200 nm, o que ocasionou a formação de aglomerados moles de nanopartículas.

Para todos os sistemas estudados observou-se que as nanopartículas apresentaram morfologia e tamanho uniformes, constituídas apenas por nanopartículas primárias aglomeradas com pode ser visto nas Figuras 3a, b e c. Observou-se que o pó sem cromo é muito mais solto e menos aglomerado. Partículas menores, possuem maior tensão

superficial, o que gera força motriz para favorecer ao aumento do estado de aglomeração. Experimentalmente (no processo de peneiramento), observou-se que quanto maior a concentração de Cr^{3+} no sistema, menos friável, ou seja, mais difícil desaglomerar o pó. Através destas micrografias podemos então observar que para todas as composições houve a formação de aglomerados moles (fácil desaglomeração) com morfologia irregular e um aspecto poroso constituído de partículas bastante finas e que o estado de aglomeração torna-se menos denso à medida que se eleva a concentração de íons Fe^{3+} na cromita de níquel (NiCr_2O_4).

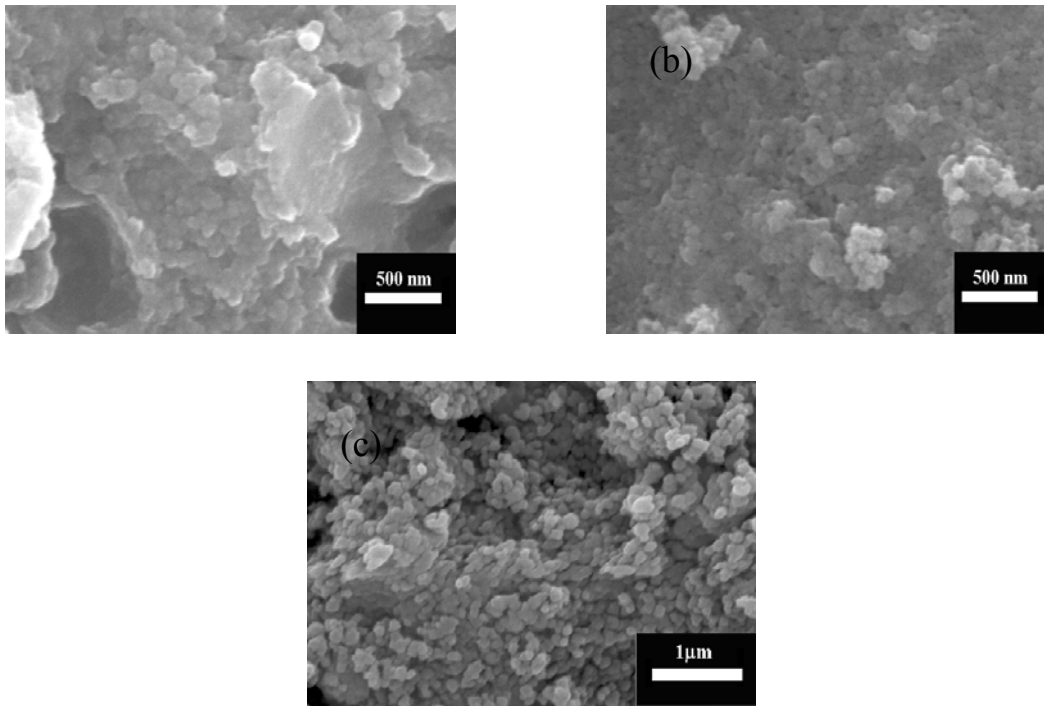


Figura 3: Micrografia obtida por MEV mostrando a morfologia dos pós: (a) MO3p ($\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$), (b) MO4p ($\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$) e (c) MO5p (NiFe_2O_4).

As Figuras 4a, b, c representam as curvas de histerese para os sistemas preparados por reação de combustão em placa aquecedora.

Observou-se que a magnetização de saturação (M_s) para os pós obtidos (MO3, MO4, MO5) foi 1,75; 19,06; e 39,14 emu/g, respectivamente. Por meio das curvas de histerese $\sigma \times H$, podemos observar que o aumento da concentração de Cr^{3+} causou um alargamento do laço de histerese e

redução da magnetização de saturação, ou seja, se afasta do comportamento de materiais magnéticos moles (baixo campo coercitivo, baixa perda por histerese e valores de magnetização elevados).

A Tabela 2 mostra os dados magnéticos (campo coercivo, magnetização de saturação, magnetização remanente e perda por histerese) obtidos a partir das curvas $\sigma \times H$.

Tabela 2 - Dados magnéticos do pós sintetizados na placa de aquecimento

Síntese na Placa	MO5	MO4	MO3
	NiFe_2O_4	$\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	$\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$
Hc (Oe)	70,94	120,36	1080,82
M_s (emu/g)	39,14	19,06	1,76
Mr (emu/g)	3,86	4,50	0,58
Mr/ M_s	0,10	0,24	0,33

A ferrita de níquel é conhecida por ser um espinélio inverso, cuja célula unitária é representada pela fórmula $(\text{Fe}_{1-x})[\text{NiFe}_{1+x}]\text{O}_4$. Os íons Cr^{3+} são conhecidos por ser um elemento paramagnético [21] cujo momento magnético de Bohr é $3\mu_B$. O Fe^{3+} e o Ni^{2+} são magnéticos, cujo momento magnético de Bohr é $5\mu_B$ e $2\mu_B$, respectivamente. Entretanto, a magnetização teórica calculada para a ferrita NiFe_2O_4 , $\text{NiFe}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ e $\text{NiFe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{O}_4$ é $48\mu_B$, $46,4\mu_B$ e $46,4\mu_B$, respectivamente. Então uma redução nas propriedades magnéticas quando

da substituição simultânea do cromo por ferro na rede espinélio da ferrita de níquel é esperado. Porém, esperávamos que apesar da redução da magnetização prevista também um aumento no campo coercivo fosse observado, de forma que esses materiais pudessem ser utilizados como absorvedores de radiação eletromagnética. Além do mais, se o aumento da concentração de cromo favorecesse a obtenção de um menor tamanho de partícula, essas seriam mais reativas e conseqüentemente favoreceriam a maior força

motriz necessária para se obter em uma menor temperatura de sinterização grãos maiores e com isso aumentaria a área de domínio, melhorando assim os parâmetros magnéticos. Porém verificamos nesse trabalho, que o cromo tem efeito

contrário, aumenta o tamanho da partícula e como ele é paramagnético, aumentando a concentração diminui a magnetização e aumenta o campo coercivo.

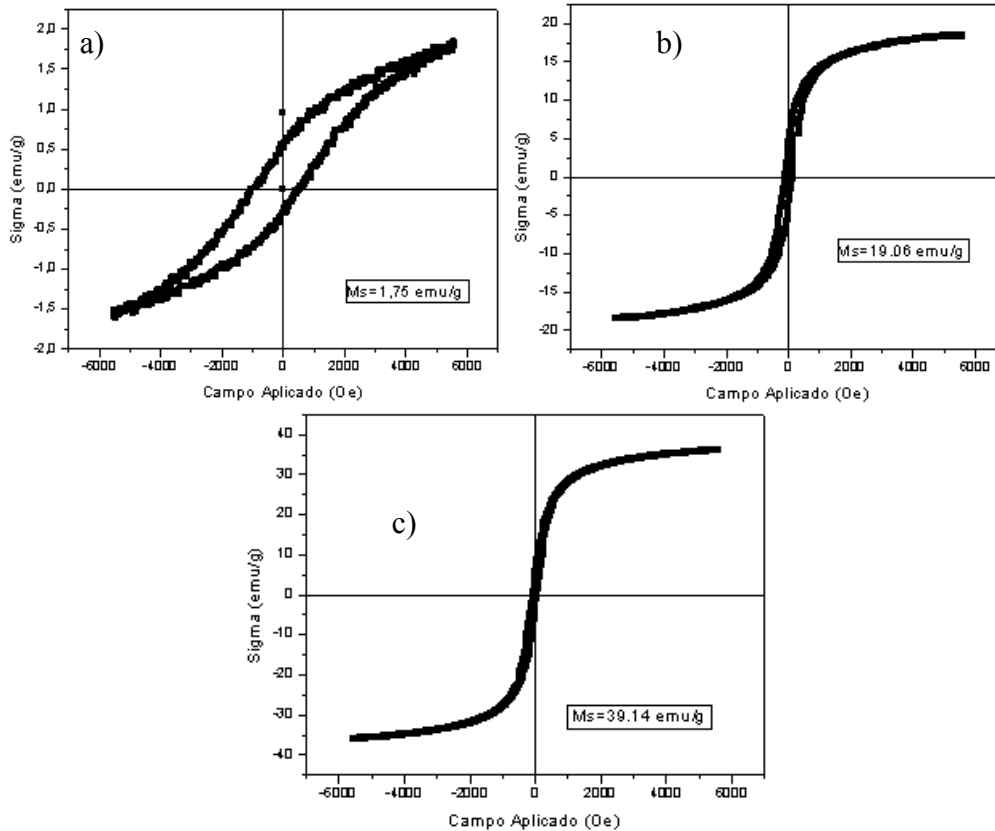


Figura 4: Curva de histerese para os pós sintetizados por reação de combustão na placa de aquecimento: (a) MO3 ($\text{NiCr}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$), (b) MO4 ($\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$) e (c) MO5 (NiFe_2O_4).

Por meio da Tabela 2, podemos observar que o aumento da concentração de cromo reduziu drasticamente a magnetização de saturação e aumentou excessivamente o campo coercivo. Observamos que para os sistemas com $X = 0,0$ e $0,5$ mol de cromo os parâmetros magnéticos sintetizados em placa de aquecimento se comportam melhor, mostrando assim a influência do tamanho de partícula. Partículas maiores resultam em uma maior área de domínio, o que favorece a um aumento da magnetização. Outro aspecto, que pode ser avaliado, foi que a substituição de 1,0 mol de ferro por cromo foi excessivamente alta, perdendo assim, a característica de uma ferrita e se comportando mais como uma cromita, a qual não tem característica como materiais ferrimagnéticos moles. Deve-se salientar que a concentração de ferro para constituir um sistema ferrita deve ser igual ou superior a 70%

Por meio dos resultados obtidos ficou evidente a influência significativa do cromo em substituição aos íons de ferro na rede da ferrita de níquel tanto na síntese, quanto nas características morfológicas e magnéticas dos pós sintetizados. Diante disso, é sugestivo se avaliar em trabalhos futuros níveis de concentração inferior a $x = 0,5$ mol de cromo.

4. Conclusões

Baseado nos resultados do estudo de síntese para os pós de ferrita Ni-Cr, preparados por reação de combustão utilizando como fonte de aquecimento a placa, conclui-se que:

A síntese por reação de combustão utilizando placa de aquecimento é um processo favorável para a obtenção de pós cristalinos com tamanho nanométrico variando de 15-70 nm de ferrita Ni-Cr.

O aumento da concentração de cromo por ambas proporcionou aumento da temperatura e redução do

tempo de chama de combustão, o que interferiu diretamente no aumento do tamanho de partícula.

O aumento da concentração de cromo nos pós obtidos causou uma redução da magnetização de saturação e aumento do campo coercivo.

Os sistemas de ferrita Ni-Cr (para $x = 0,0$ e $0,5$ mol) estudados apresentaram características magnéticas que permitem o uso desses materiais como magnéticos moles (permeável) e intermediários (meio de gravação magnética), com ciclos de histerese relativamente estreitos.

Referências

- [1] Dias, J. C.; Martin, I. M.; Nohara, E. L. ; Rezende, M. C.; Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, vol. 18, no. 1, Março, 2005.
- [2] Pujar, R. B.; S. N. Kulkarni, C. B. Bellad, e B. K. Chougule, Compositional, temperature and frequency dependence of initial permeability in Zr⁴⁺ substituted Mg-Zn ferrites, *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, p.1668-1669, 1997.
- [3] Verma, A.; T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan, *J. Magn. Mater.* 208 (2000) 13-19.
- [4] Kondo, K.; T. Chiba, S. Yamada, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 254-255, (2003) 541-543.
- [5] Costa, A. C. F. M.; E. Tortella, M. R. Morelli e R. H. G. A. Kiminami, *J. Metastable and Nanocryst. Mater.* 14 (2002) 57-63.
- [6] Zhang, Y.; G. C. Stangle, *J. Mater. Res.* 9, 8 (1994) 1997-2004.
- [7] Costa, A. C. F. M., Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos (2002).
- [8] Bacmann, J. J.; G. Cizeron, *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 4 (1968) 209-212.
- [9] Klug, H.; L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*. New York: Wiley, 1962.
- [10] Dean, J. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*. 12 Ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
- [11] Zhang, Y.; G. C. Stangle, *J. Mater. Res.* 9, 8 (1994) 1997-200.
- [12] Cesteros, P.; F. Salagre, J.E. Medina, Sueiras. *Chem. Mater.* 12 (2000) 331.
- [13] Meyer, F.; R. Hemplemann, S. Mathur, M. Veith, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1955.
- [14] Ono, S.; S Hironi, *Journal American Ceramic Society*, 80 (10) 2533 (1997).
- [15] Minami, T.; *J. Alloys and Compounds* 315 (2001) 123-128.
- [16] Kiminami, R. H. G. A. *KONA Powder and Particle*, n.19 (2001) 156-165.
- [17] Areán, C. O.; M. Penarroya Mentrut, A. J. López López, J. B. Parra *Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 253-258.
- [18] Kiminami, R. H. G. A.; Microwave synthesis of alumina powders. *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, vol. 70, n. 3, pp. 63-67, 2000.
- [19] Jain, S. R.; K. C. Adiga, V. Pai Verneker., *Combustion and Flame*, 40, (1981), 71-79.
- [20] Costa, A. C. F. M.; L. Gama, R. H. G. A. Kiminami, M. A. F. Ramalho, C. O. Paiva-Santos, V. H. S. Utuni., Effect of substituting chromium in nickel ferrite: synthesis and characterization. *Proceedings of the Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH*. São Paulo - SP, 2003. v. CDRom. p. 1297-1298.
- [21] Halliday, D. e R. Resnick, *Física*, vol. 3, cap. 37, 4a ed.