

# PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

F. Monteiro Filho<sup>1</sup>, W. A. Rocha<sup>1</sup>, R. M. Almeida<sup>2</sup>, C.W.A.Paschoal<sup>2</sup> e R.R. Corrêa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais  
Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão  
Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, CEP 65027-000, São Luís - MA, Brasil.  
proncor@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão  
Av. dos Portugueses s/n – Campus do Bacanga, CEP 65085-580, São Luís - MA,  
Brasil.

## RESUMO

*Neste trabalho, foi sintetizada amostras de hexaferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) através do método cerâmico, com um etapa de moagem de baixa energia após a calcinação. Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância. Os resultados mostram que amostras obtidas com poder de moagem  $\text{PM}=4:1$  que, após a moagem, as amostras apresentaram além da fase desejada, a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Também, constatou-se, para um tempo de moagem  $\text{TM}=10\text{h}$ , a presença de uma fase de impureza, a ferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ ). As microestruturas apresentaram uma distribuição de tamanho de partículas heterogênea com a presença de aglomerados. Com o aumento do tempo de moagem ( $\text{TM}=10\text{h}$ ) uma redução maior no tamanho das partículas pela fragmentação dos aglomerados formados foi observada. Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram uma forte dependência das variáveis elétricas, como frequência de relaxação e constante dielétrica, com a microestrutura.*

Palavras Chaves:  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , hexaferritas, moagem, impedância.

## INTRODUÇÃO

As hexaferritas lideram o mercado mundial de materiais magnéticos, tanto em aplicações tradicionais, como ímãs permanentes em motores, geradores e transformadores, como em novas tais como a gravação magnética avançada e microondas. A hexaferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) é um material magnético duro, extensivamente usada como ímã permanente, devido seu baixo custo, alta coercitividade, alta resistência à corrosão e estabilidade química <sup>(1)</sup>.

O método cerâmico tem como passo fundamental a moagem. Seu objetivo é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme de vários materiais (durante o processo de separação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (por exemplo nos corantes) <sup>(2)</sup>.

A SrM foi sintetizada pela primeira vez por <sup>[1,2]</sup> na forma de monocristais transparentes. Depois, Routil <sup>[3]</sup> preparou cerâmicas de SrM. Depois, Arendt <sup>[4]</sup> obteve a SrM a partir de sais fundidos com a peculiaridade das amostras serem monodomínios. Rao e colaboradores <sup>[5]</sup> os efeitos da substituição do Fe por Co na estrutura da SrM por efeito Mössbauer. Depois, Qian e Evans <sup>[6]</sup> obteve a SrM por co-precipitação. Em 1984, Oda e colaboradores <sup>[7]</sup> investigaram as propriedades da SrM obtida pelo método de vitro-cerâmica. A estrutura cristalina da SrM foi melhor caracterizada em 1988 por Obradors e colaboradores <sup>[8]</sup>. No mesmo ano, os efeitos substitucionais de íons Fe por Co e Bi nas propriedades magnéticas da sem foram determinados por Turilli e Licci <sup>[9]</sup>. Do ponto de vista de caracterização elétrica, as investigações na SrM são quase todas para altas frequências <sup>[10,11,12,13]</sup>. Apenas uma investigação foi realizada por Pereira e colaboradores <sup>[14]</sup>, mas apenas para cerâmicas extremamente densas e à temperatura ambiente.

Neste trabalho apresentamos a síntese da SrM pelo método cerâmico, onde uma etapa de moagem de baixa energia foi inserida após a de calcinação. As amostras foram analisadas quanto sua estrutura, fases e microestrutura, além dos efeitos da microestrutura e temperatura em suas propriedades elétricas.

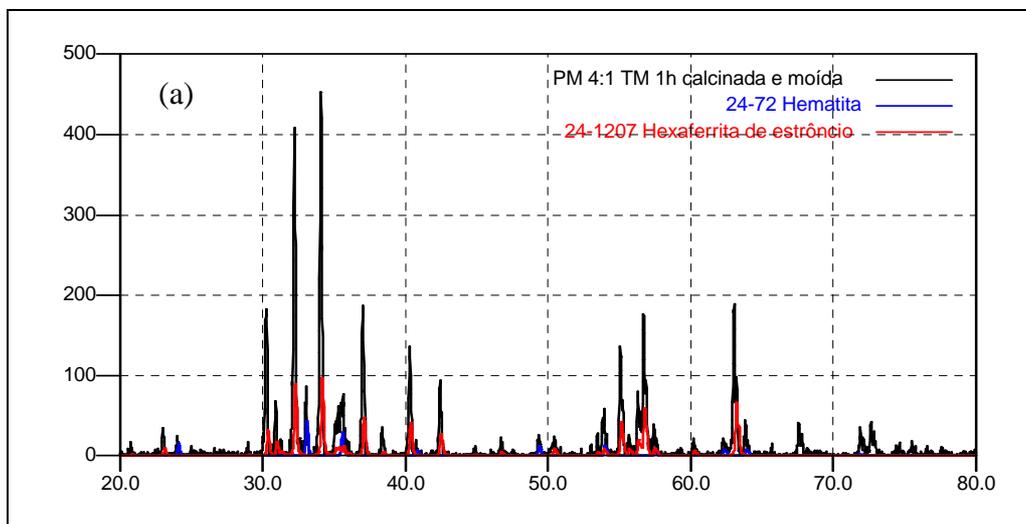
## **MATERIAIS E MÉTODOS**

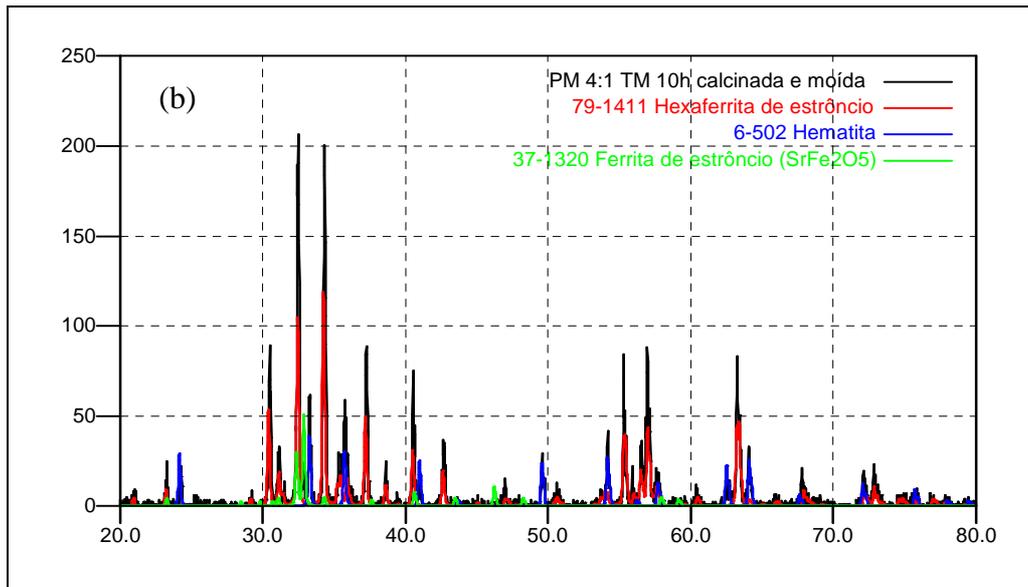
Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho, foram preparados usando-se composição estequiométrica previamente determinada. Os pós de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ) foram homogeneizados e moídos, em moinho de bolas; em duas etapas, uma antes (mistura por 10 min) e outra depois da calcinação (moagem propriamente dita). Posteriormente à moagem, adicionou-se álcool polivinílico (PVA), no limite de 2% do peso da quantidade de pós, para melhorar a energia de coesão das partículas. Os pós finamente secos, foram

prensados uniaxialmente na forma de amostras cilíndricas. As amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 750°C por 1 hora. A caracterização estrutural das amostras foram realizadas em um difratômetro de raios-X, com radiação Cu-K $\alpha$ , varredura contínua, velocidade de 0,033°/min, ângulo de difração 2 $\theta$  variando de 20° a 80°. A caracterização microestrutural foi realizada em em um Microscópio elertônico de Varredura modelo TOPCON SM-300. Posteriormente, foram feitas as caracterizações elétricas utilizando-se um impedancímetro Solatron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica modelo 1296 intervalo de freqüência 1 a 10<sup>6</sup> Hz, tensão aplicada 10 mV.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas dos pós moídos após a calcinação, com PM = 4:1 e TM = 1, e 10 horas são mostrados na Figura 1. Como mostram os difratogramas das amostras calcinadas e moídas com PM = 4:1, foram observadas, após moagem, além da fase SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, a fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Constata-se ainda para TM = 10h, a presença de uma fase de impureza, a ferrita de estrôncio (SrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

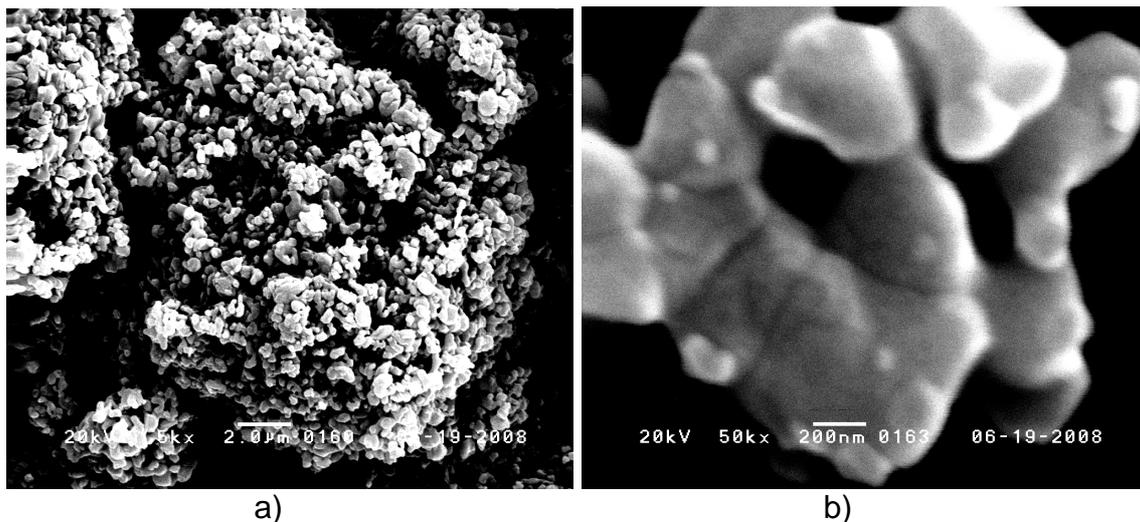




b)

Figura 1 - Difratogramas das amostras calcinadas e moídas com PM = 4:1 por (a) TM = 1h e(b) TM = 10h.

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias da amostra calcinada e moída com PM = 4:1 por 1h. Na figura 2a é apresentada a microestrutura onde se observa uma distribuição homogênea do tamanho de partículas com poucos aglomerados, isto devido ao tempo de moagem não ser suficiente para promover a aglomeração das partículas. Na figura 2b observa-se que partículas com tamanhos maiores de 200nm estão presentes na microestrutura.



a)

b)

Figura 2 - da amostra calcinada e moída com PM = 4:1 e TM=1h para uma magnificência de: (a)5000X e (b) 50000X.

Na Figura 3 são apresentadas as micrografias da amostra calcinada e moída por 10h com PM 4:1. Na figura 3a observa-se que a microestrutura apresenta uma distribuição de tamanho de partículas mais heterogênea e com menor presença de aglomerados, isto devido ao aumento do TM ocasionar uma redução maior no tamanho das partículas pela fragmentação dos aglomerados formados. Na figura 3b observa-se que aglomerado com tamanho de partícula menor que 200nm se faz presente.

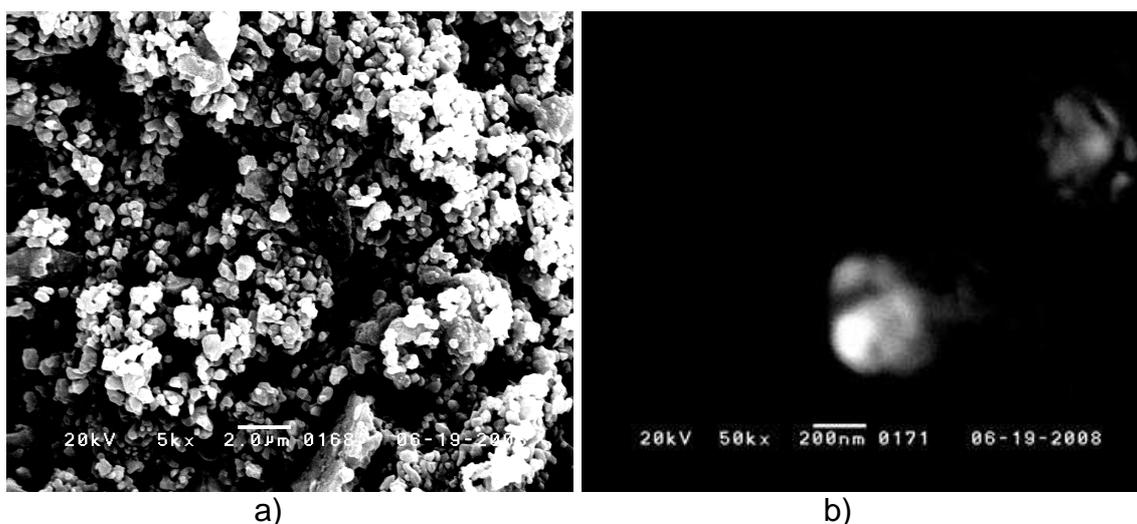


Figura 3 - da amostra calcinada e moída com PM = 4:1 e TM=10h para uma magnificência de: (a)5000X e (b) 50000X.

A Figura 0.1 mostra a parte real da constante dielétrica e perda dielétrica em função da frequência para as amostras de SrM obtidas a temperatura ambiente.

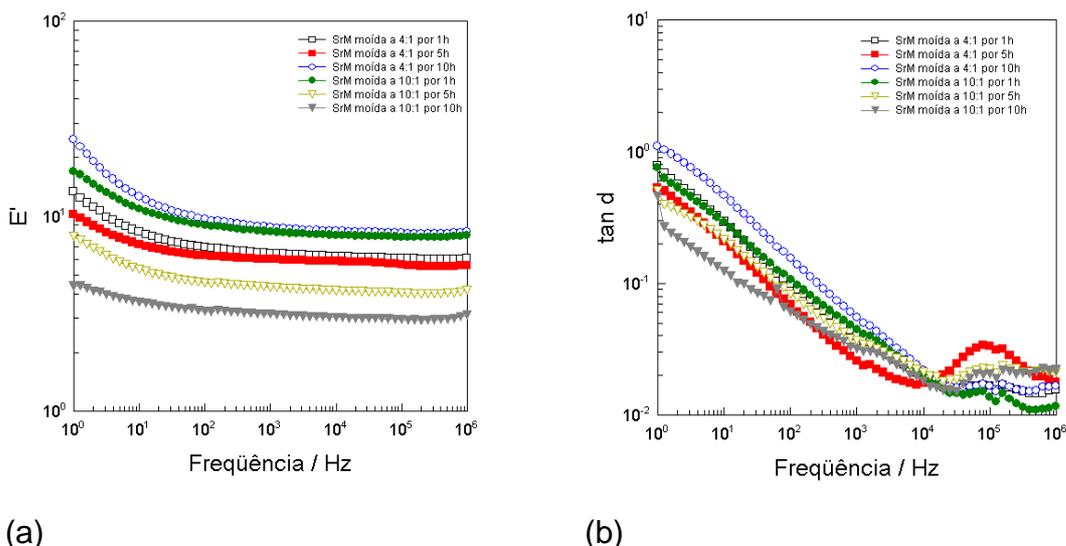


Figura 0.1 – (a) Parte real da constante dielétrica e (b) Perda dielétrica em função da frequência para as amostras de SrM.

Como esperado, a constante dielétrica e a perda apresentam comportamento comum a todas as hexaferritas, onde diminuem rapidamente quando a frequência cresce. Este comportamento indica que o hopping entre os íons  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  não consegue mais responder à troca de polaridade do campo. Como podemos observar, para as amostras obtidas com  $\text{PM} = 4:1$ , a constante dielétrica tem seu valor máximo para  $\text{TM} = 10\text{h}$ . Este efeito é oriundo da microestrutura da amostra, uma vez que esta amostra apresentou a maior porosidade entre todas aquelas com  $\text{PM} = 4:1$ , gerando mais polarização de contorno de grão. Na Figura 0.1b podemos observar nas perdas um pico para a maioria das amostras que ocorre para frequências da ordem de 100 kHz. Este pico está associado ao hopping de elétrons entre os íons  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

O efeito da temperatura na relaxação no contorno de grão pode ser mais bem visualizado analisando-se a parte imaginária do módulo elétrico, mostrado na Figura 0.2. A análise do comportamento da frequência de relaxação com a temperatura pode ser observado na Figura 0.3. Como podemos perceber a frequência de relaxação para o mecanismo de polarização do contorno de grão cresce praticamente de forma exponencial com a temperatura. Para os comportamentos obtidos, temos que a energia de ativação é da ordem de 0,73 eV e 0,83 eV para as amostras moídas por 10 h com  $\text{PM} = 10:1$  e  $\text{PM} = 4:1$ , respectivamente. Ou seja, a

energia de ativação para o mecanismo de polarização para o contorno de grão é ligeiramente maior para amostras com poder de moagem menor.

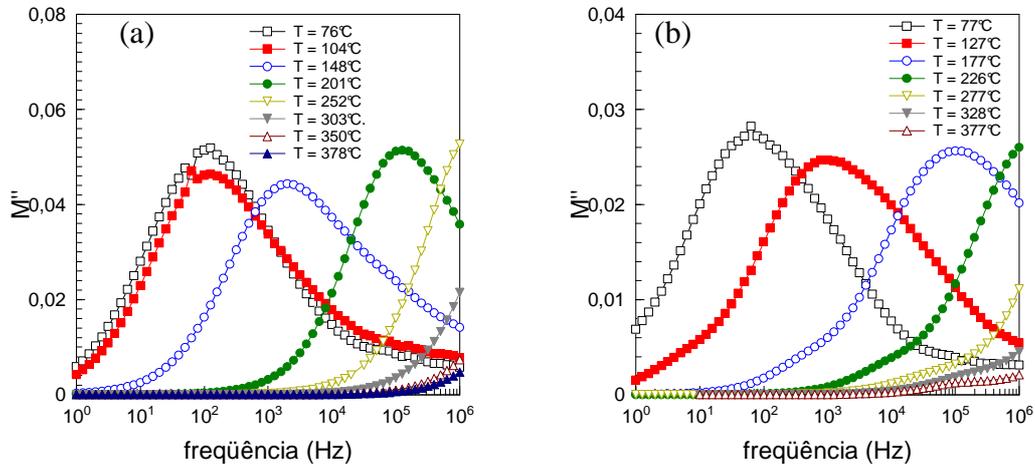
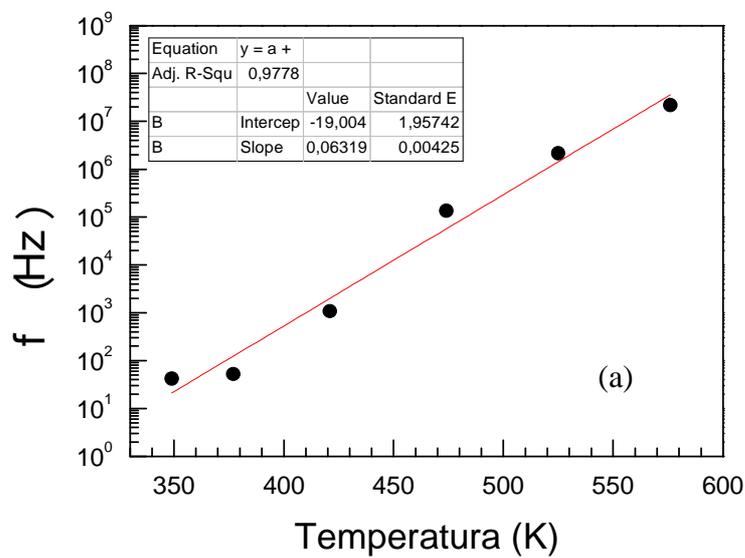


Figura 0.2 – Parte imaginária do módulo elétrico para as amostras de SrM moídas por 10h com os poderes de moagem de (a) 10:1 e (b) 4:1.



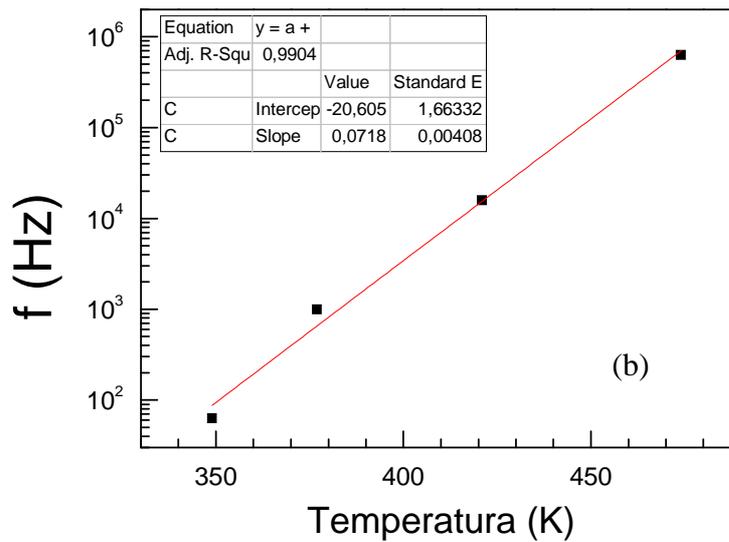


Figura 0.3 – Dependência com a temperatura da frequência de relaxação do bulk para as amostras de SrM moídas por 10h com os poderes de moagem de (a) 10:1 e (b) 4:1.

A resistividade do grão pode ser calculada a partir do ajuste das curvas de impedância. A dependência desse parâmetro com a temperatura é dada na Figura 0.4. Claramente, a resistência cai com a temperatura, praticamente de forma exponencial, com energia de ativação da ordem de 0,66 eV para a amostra moída com PM = 4:1 e TM = 10h, que é da ordem daquele valor obtido para o hopping na hexaferrita de Bário.

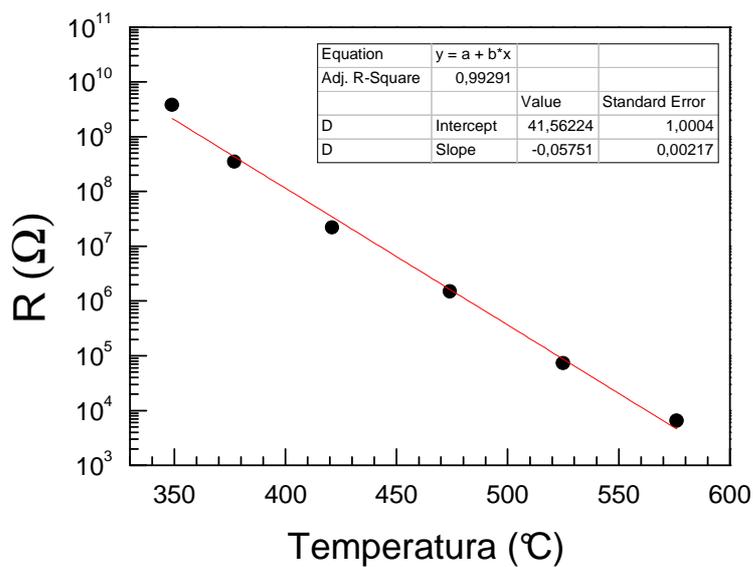


Figura 0.4 – Dependência da resistência do grão da amostra de SrM moída por 10 h com poder de moagem de 4:1.

De posse da impedância das amostras investigadas para altas temperaturas, podemos calcular a condutividade em função da temperatura para vários valores de frequência. Um comportamento típico dessas amostras é mostrado na Figura 0.5. Como podemos perceber, a condutividade da SrM apresenta um platô que separa dois processos (duas inclinações), semelhante ao resultado obtido por Huanosta-Tera. Para altas temperaturas o processo domina com energia de ativação da ordem de 0,4 eV (calculada para  $f = 10^4$  Hz). Esta energia é mais alta que aquela obtida por Huanosta-Tera para a SrM. Acreditamos que tal efeito está associado à alta porosidade de nossas amostras, uma vez que Huanosta-Tera utilizou amostras extremamente densas em seu trabalho.

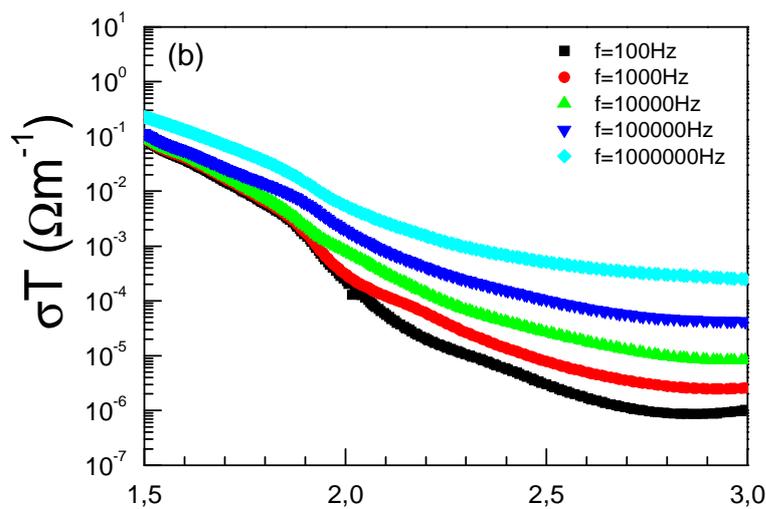


Figura 0.5 – Dependência característica condutividade das amostras de SrM em função da temperatura.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de hexaferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) através da moagem de baixa energia a fim de verificarmos a influência do processamento nas propriedades da mesma, foram obtidas

características como: a presença de fase hematita, de fase de impureza de ferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ ), distribuição não uniforme de tamanho de partículas e elevada aglomeração, partículas de tamanho menor de 200 nm foram obtidas.

As amostras obtidas com TM = 10h foram as que apresentaram após processamento: maior densidade aparente, microestrutura mais homogênea, menos porosidade e fase de hexaferrita de estrôncio mais acentuada. Apresentando, conseqüentemente, melhores medidas elétricas através da espectroscopia de impedância. Foram realizadas medidas em função da temperatura para a impedância da amostra. Para altas temperaturas, a divisão entre grão e contorno de grão no espectro de impedância foi mais clara, devido o incremento sofrido pela frequência de relaxação do grão em virtude do aumento de temperatura.

Agradecimentos: Ao CNPq, CAPES, FAPEMA, IFMA e a UFMA pelo incentivo a pesquisa

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alamolhoda, S. and Seyyed Ebrahi, S.A. A study on the formation of strontium hexaferrite nanopowder by a sol-gel auto-combustion method in the presence of surfactant; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; vol. 303 ; 2006 ; pp. 69-72.
2. Adair, J.H.; Denkwicz, R.P. and Osseo Asare, K. 135-45 in Ceramics Transactions. Vol 1, Am.Ceram.Soc.(1988).
- 3 Huanosta-Tera. A et al. Eletrical Characterization of (Sr, Sr-Ba, Ba) M-type ferrites by AC measurements, Vol 42, (2000), pp 603–607.
4. BRIXNER, L. H. X-ray study and electrical properties of the system  $\text{SrMo}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_3$ . Journal of inorganic and Nuclear Chemistry. Vol 15, Issues 3-4, October 1960, pp 356-358.
5. RAOUTIL, M. Rockwell et al. Strontium-based eletronic ceramics for high-temperature applications. Journal of Solid State Chemistry, Vol 12, Issues 3-4, 15 January 1975, pp-330.
6. ARENDT, R. H. The molten salt synthesis of single magnetic domain  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  crystals. Journal of Solid State Chemistry, Vol 18, Issues 4, December 1973, pp-339-347.
7. RAO, K. V et al. High pressure studies of invar-related systems. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 10, Issues 2-3, February-March 1979, pages 257-258.

8. OBRADORS, X et al. Neutron diffraction study of crystallographic and magnetic structures of the  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  m-type hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 69, Issues 3, November 1987, pages 317-324.
9. TURILLI, G and LICCI, F. Substitutional effects induced by Bi and Co in  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 75, Issues 1-2, November 1988, pages 111-114
10. IQBAL, Muhammad Javed et al. Synthesis, physical, magnetic and electrical properties of Al–Ga substituted co-precipitated nanocrystalline strontium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 320 (2008), pages 881–886.
11. FENG, Mei Lai et al. Evolution of vortex states under external magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 239,(2002), pp 1– 4.
12. KAUR, Balwinder et al. Modifications in magnetic anisotropy of M—type strontium hexaferrite crystals by swift heavy ion irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 305, (2006), pages 392–402.
13. NARANG, S. Bindra et al. Complex permittivity and complex permeability of Sr ions substituted Ba ferrite at X-band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 320, (2008), pages 1657–1665.
14. PEREIRA, L.F.D et al. Magnetic field at  $^{140}\text{Ce}$  in Dy sites in  $\text{DyX}$  (X= Cu, Ag) compounds studied by perturbed angular correlation spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 320, (2008), pp e478– e480.

## **CHARACTERIZATION $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ FERRITE**

### **ABSTRACT**

In the present work, the  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ferrite was obtained by the high energy milling technique using a milling power of 4:1 under different times (1, 5 and 10h). The product was calcined, grounded for the particles size reduction and sintered at temperatures of 1100, 1200 and 1300°C. Further, x-ray diffraction and scanning electron microscopy experiments were carried out in order to identify the phases and analyze the particles morphology, respectively. DC electrical conductivity measurements indicated that the strontium ferrite behaves as a semiconductor. At low temperatures, the bands conduction mechanism predominated; while the load carrier mobility diminished at high temperatures. The electrical conductivity of the strontium ferrite samples changed from 15.2 to  $85(\Omega\text{cm})^{-1}$ , and its resistivity assumed values between 0.012 to 0.066( $\Omega\text{cm}$ ).

Key-words: hexaferrite, ball milling, impedance.