

## PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DA SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z ( $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$ ) OBTIDAS POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

E. S. G. Junior<sup>1</sup>, G. G. G. Junior<sup>1</sup>, P. M. Jardim<sup>1</sup>, T. Ogasawara<sup>1</sup>, L. H. Almeida<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE/UFRJ, Bl.F sala F210

Cidade Universitária, CEP 21941-972, Rio de Janeiro – RJ

edil@metalmat.ufrj.br

### RESUMO

*Devido à dificuldade de se co-precipitar os íons de bário, cobalto, zinco e férrico, quando não se emprega carbonato de bário na síntese da hexaferrita de bário tipo Z ( $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$ ), foi realizado a síntese por precipitação química dos materiais precursores  $Fe(OH)_3$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  e  $Ba(OH)_2$  separadamente por interdispersão ultrassônica. Este trabalho mostra que a hexaferrita de bário tipo Z é obtida com outras fases presentes após calcinações a partir de 900°C; o crescimento das partículas do produto final da síntese em função da temperatura de calcinação é visível; através da medida magnética do pó pode-se observar por meio do ciclo de histerese que o material é magneticamente mole a temperatura ambiente. O método de síntese desenvolvido na pesquisa é um modo promissor para alcançar os resultados que deveriam ser obtidos caso a co-precipitação dos hidróxidos citados acima fosse termodinamicamente possível.*

*Palavras-chave: hexaferrita de bário tipo Z, precipitação química, síntese, dispersão coloidal por ultra-som.*

### 1. INTRODUÇÃO

Devido estrutura cristalina complexa, a temperatura necessária para a fase de sinterização da hexaferrita de bário tipo Z deve atingir 1300°C, quando o método cerâmico convencional é usado. No entanto, síntese utilizando métodos químicos exigem menores temperaturas de sinterização. O método químico utilizado no trabalho por precipitação química/interdispersão ultrassônica produz um material homogêneo e com tamanhos de partícula próximo de uma região submicrométrica ou nanométrica em baixas temperaturas de processamento [1, 4].

Devido à composição química complexa de  $Co_2Z$ , qualquer desvio da estequiometria ou determinados estados de oxidação dos elementos que compõem podem afetar as propriedades magnéticas do material negativamente [1, 2].

A Hexaferrita de Bário tipo Z é um material a temperatura ambiente magneticamente mole apresentando alta estabilidade térmica, altos valores de campo anisotrópico e permeabilidade, e ressonância ferromagnética na região de GHz, o que o torna útil na região de microondas para a confecção de núcleos de indutores e na comunicação na faixa de UHF (300MHz a 3GHz) [2, 3, 4, 5]

O presente trabalho consiste no estudo da síntese do pó da hexaferrita de Bário tipo Z por precipitação química *dos materiais precursores  $Fe(OH)_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  e  $Co(OH)_2$  separadamente por inter-dispersão ultrassônica*, seguida de secagem e calcinação, visando: (a) elevada homogeneidade das partículas; (b) reduzir a temperatura e alcançar menores granulometrias de pó da hexaferrita com menor custo de moagem e menor contaminação; (c) obter melhor estequiometria e pureza, com pós nanométricos; (d) evitar o uso e a formação de carbonato de bário, que exige uma maior temperatura de calcinação.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Seguindo a tendência de produção de materiais cerâmicos de melhor qualidade e com melhores propriedades finais, a produção da Hexaferrita de Bário tipo Z realizada neste trabalho, segue o método químico de síntese, especificamente o de precipitação química. Precursores usados são Nitrato férrico nonohidratado (Vetec), Hidróxido de Bário octahidratado (Vetec), Nitrato de zinco hexahidratado (Vetec), Nitrato de cobalto hexahidratado (Vetec) e Hidróxido de Amônio (Vetec) que foi adicionado em quantidade suficiente nas soluções de Nitrato férrico, nitrato de zinco e nitrato de cobalto separadamente para provocar a precipitação e em conseqüência atingir o pH=10. Após filtração e lavagem (com hidróxido de amônio concentrado) separadamente, os precipitados de hidróxido férrico, hidróxido de zinco e hidróxido de cobalto foram inter-dispersados numa dispersão concentrada de hidróxido de bário (cujo pH será maior do que 10). Uma íntima inter-dispersão de hidróxidos foi promovida pelo emprego de um misturador ultrassônico. A secagem da lama de hidróxidos interdispersos, de  $Fe(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$  e  $Ba(OH)_2$  foi realizada numa estufa a 100°C, posteriormente os subseqüentes hidróxidos secos sofreram um tratamento térmico e foram calcinados durante 4 horas em um processo de diferentes temperaturas, até conseguir obter a fase da  $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$ , mas ainda sim com outras fases ainda presentes (900°C, 1000°C e 1100°C).

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós calcinados do material formado, se deu através do difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu 6000, com fonte de raios-X de cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  e  $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$ ) e monocromador de grafite.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde utilizou-se um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6460LV, operando sob tensões aceleradoras dos elétrons de 20kV, com poder de ampliações de imagens de 1000 a 30000 vezes, que foi usado para permitir uma boa amostragem acerca da morfologia, tamanho e arranjo das partículas da substância em estudo. O pó calcinado sofreu esse tipo de caracterização para se conseguir relacionar seus parâmetros microscópicos com as propriedades magnéticas observadas.

Propriedades magnéticas foram medidas através do Magnetometro de Amostra Vibrante, que foi usado para determinar as propriedades magnéticas dos materiais através de alíquotas de 50mg dos pós calcinados da hexaferrita de bário tipo Z pelo o método de precipitação química.

## 5. RESULTADO E DISCUSSÃO FINAL

Fig. 1 ilustra as análises de DRX do material sintetizado por precipitação química, calcinado em diferentes temperaturas.

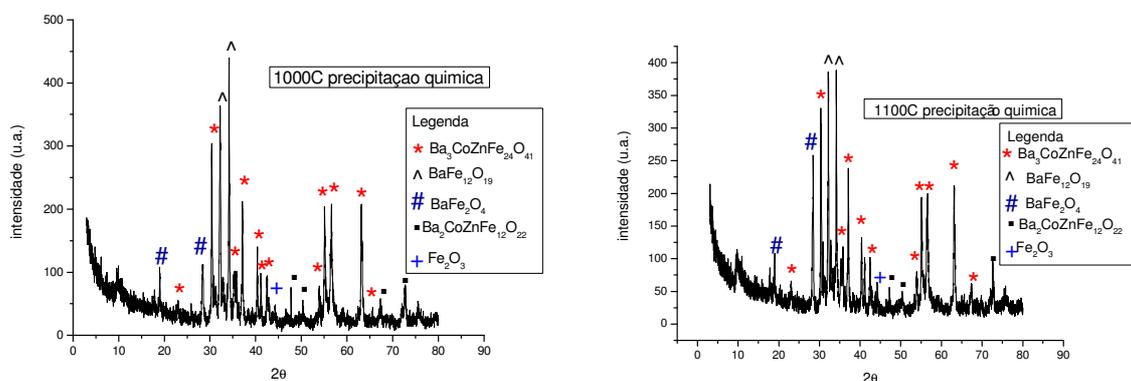


Figura 1 – Análises de difração de raios X para o pó  $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$  em função das temperaturas de calcinação.

Observa-se no decorrer do processo de calcinação a presença de óxidos e de ortoferritas e a fase da hexaferrita de bário tipo Z desejada só aparece a 1000°C, durante um processo de calcinação de 4 horas do processo da mistura coloidal por inter-dispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico, hidróxido de cobalto, hidróxido de

zinco e de bário. Isto já era esperado, pois, de fato, a obtenção da hexaferrita de bário tipo Z só ocorre em elevadas temperaturas, porém em temperaturas bem menores do que aquela requerida pelo método da mistura de pós (1300°C) [1, 4].

A figura 2 mostra micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário tipo Z calcinado a 1100°C produzido pelo método de precipitação química, onde já podemos observar a forma hexagonal de algumas partículas. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde os tamanhos destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação se encontram numa faixa de tamanho entre 400nm á 800nm, o que pode ser facilmente observado pelas imagens do MEV.

Observa-se que as partículas encontram-se aglomeradas na forma de emaranhados. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.

Já os tamanhos de partículas obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica ficam próximo da referida faixa nanométrica esperada para pós de hexaferrita; nanopós de hexaferrita de 113nm foram obtidos por co-precipitação química/calcinação realizada por Radwan, Rashad & Hessien [6].

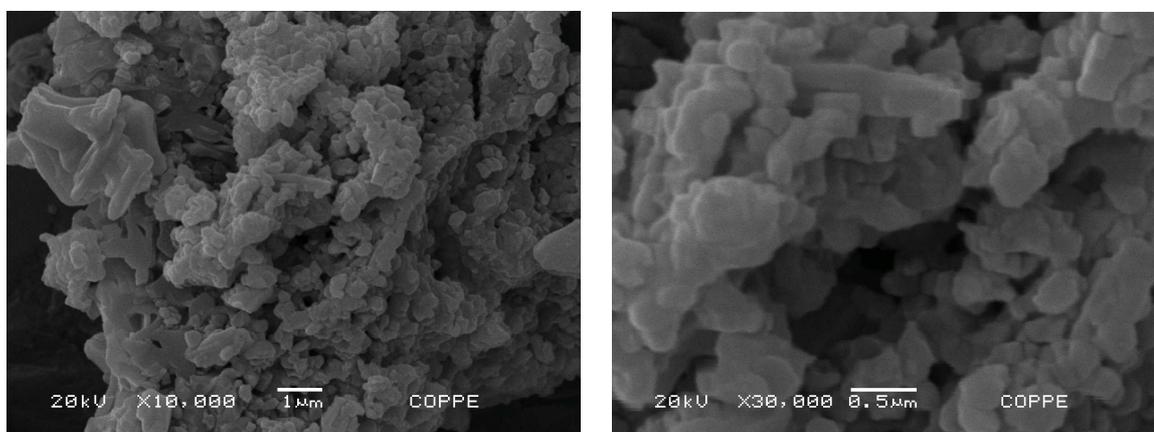


Figura 2 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo Z, produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

A medida magnética do pó de hexaferrita de bário tipo Z foi obtida através de uma calcinação a 1000°C realizada pelo método de precipitação química, onde é possível ser observada através da curva de histerese do pó de hexaferrita, na Figura 3.

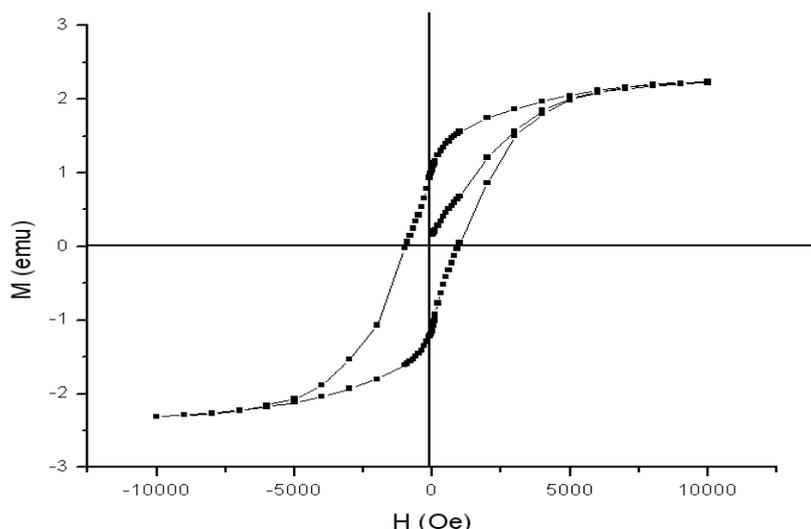


Figura 3 - Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo Z obtida a 1000°C pelo método de precipitação química.

A medida realizada com o pó de hexaferrita de bário tipo Z aproximou-se da saturação e teve um comportamento “mole” ou “macio”, com isso alcançando um melhor alinhamento dos domínios magnéticos das partículas.

Kubo et al. [7] e Kurisu et al [8] mostraram que, em partículas nanométricas, a magnetização de saturação das hexaferritas de bário diminui com o aumento da área superficial das partículas, ou seja, com a diminuição do tamanho das partículas.

## 5. CONCLUSÕES

(a) O método de síntese desenvolvido na presente pesquisa é uma opção muito promissora de obter os resultados que deveriam ser obtidos se a co-precipitação estequiométrica de hidróxidos férrico, de cobalto, de zinco e de bário fosse termodinamicamente possível, uma vez que se consegue aproximar da cristalização plena da hexaferrita de bário tipo Z numa calcinação a 1100°C durante 4 horas da mistura coloidal por inter-dispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico e de bário.

(b) Os tamanhos de grão obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica (<800nm) estão próximo da faixa nanométrica dos mais finos pós nanocristalinos de hexaferrita de bário tipo Z conhecidos na literatura recente [6, 9].

(c) A avaliação ilustrativa feita em magnetômetro de extração, para o produto novo, Figura 3, não deixam dúvida de que o produto da síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica chegou próximo da cristalização plena com uma coercividade de 1121Oe conforme esperado por se tratar de um material magneticamente mole, mesmo não tendo alcançado o ponto de sua saturação.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro, em termos de Bolsas de Estudos, Auxílio à Pesquisa e Outras Formas de apoio tais como Taxas de Bancada e assemelhados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., CAPITANEO, J. L., PINHO, M. S., "Co<sub>2</sub>Z Hexaferrite obtained by the citrate precursor method in an inert atmosphere", **Revista material**, v. 3, n.2, pp. 374-379, 2008.
- [2] WANG, X., LI, L., YUE, Z., *et al.* "Preparation and magnetic characterization of the ferroxplana ferrites Ba<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 246, pp. 434-439, 2002.
- [3] ZHANG, H., ZHOU, J., WANG, Y., *et al.* "The effect of Zn ion substitution on electromagnetic properties of low-temperature fired Z-type hexaferrite", **Ceramics International** v. 28, pp. 917-923, 2002.
- [4] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., "Magnetic Properties and Microstructure of Co<sub>2</sub>Z Hexaferrite synthesized by citrate precursor method", **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, pp. 711-716, 2004.
- [5] ZHANG, H., ZHOU, J., WANG, Y., LI, L., YUE, Z., WANG, X., GUI, Z., "Investigation on physical characteristics of novel Z-type Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>(0,8-x)Cu<sub>0,40</sub>Zn<sub>2x</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> hexaferrite", *Material Letters*, v. 56, pp. 397-403, 2002.
- [6] RADWAN, M., RASHAD, M. M., HESSIEM, M. M., "Synthesis and Characterization of Barium Hexaferrite Nanoparticles", **Journal of Materials Processing Technology** v. 181, pp. 106-109, 2007.
- [7] KUBO, *et al.* "Particle effects on magnetic properties of BaFe<sub>12-2x</sub>Ti<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>19</sub> fine particles", *Journal of Applied Physics*, v.57, n.1, pp. 4280-4282, 1985.

- [8] KURISU, S.; IDO, T.; YOKOYAMA, H., "Surface effect on saturation magnetization of Co and Ti substituted Ba-ferrite fine particles", IEEE Transactions on Magnetics, v.MAG-23, n.5, pp. 3137-3139, 1987.
- [9] MOGHADDAM, K. S., ATAIE, A., "Role of Intermediate Milling in the Processing of Nano-Size Particles of Barium Hexaferrite via Co-Precipitation Method", **Journal of Alloys and Compounds**; v. 426, pp. 415-419, 2006.

**CRYSTALLIZATION OF THE PROCESS ON THE SYNTHESIS OF THE Z-TYPE  
BARIUM HEXAFERRITE ( $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$ ) BY ULTRASONIC INTER-  
DISPERSION OF CHEMICAL PRECIPITATES**

**ABSTRACT**

*Due to the difficulty of co-precipitate ions of barium, cobalt, zinc and ferric, when not employing barium carbonate in the synthesis of Z-type barium hexaferrite ( $Ba_3CoZnFe_{24}O_{41}$ ), the synthesis was carried out by chemical precipitation of precursor materials  $Fe(OH)_3$ ,  $Co(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  and  $Ba(OH)_2$  separately by ultrasonic inter-dispersion. This work shows that the Z-type barium hexaferrite is obtained from other phases after calcinations from 900°C, the growth of particles of the final product of synthesis depending on the calcination temperature is visible, by measuring the magnetic powder can be observed through the hysteresis loop that is magnetically soft material at room temperature. The synthesis method developed in this research is a promising way to achieve results that would be obtained if the co-precipitation of the hydroxides mentioned above was thermodynamically possible.*

*Key-words: Z-type barium hexaferrite, chemical precipitation, synthesis, ultrasonic colloidal dispersion.*