

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE COBALTO E DE MANGANÊS

Cesar Rogerio M. Silva¹; Fabiana V. da Motta², Mauricio B. Delmonte²; Carlos A. Paskocimas²

1- IFBA; 2- UFRN

cesarrog@ifba.edu.br

Resumo

O tratamento térmico aplicado aos pós de ferritas alteram suas propriedades magnéticas, logo existe a necessidade de observar os limites e condições apropriadas para que o tratamento térmico não se torne um fator de perda. Neste trabalho foram produzidas amostras de pós de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e de manganês (MnFe_2O_4), pelo método químico da coprecipitação. Durante o tratamento térmico podem ocorrer efeitos indesejáveis no material, como por exemplo, o surgimento ou incremento dos picos de hematita e/ou magnetita. Na busca de eliminar ou restringir a formação de óxidos de ferro foram testadas condições de temperatura, tempo e atmosfera de calcinação. Os pós de ferritas obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, magnetometria e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos indicam que a calcinação aplicada acima da temperatura de 900°C e a utilização de atmosfera de argônio produzem ferritas de fase única, baixa coercividade (<0,3 kOe) e elevada magnetização (>45 emu/g).

Palavra-chaves: ferritas, manganês, cobalto, magnetização, coprecipitação.

INTRODUÇÃO

Em 1946 J. L. Snoek, Philips Labs, demonstrou que era possível sintetizar cerâmicas (*ferritas*) com propriedades magnéticas fortes, alta resistividade elétrica e baixas perdas⁽¹⁾. Associado ao avanço das pesquisas das ferritas se encontra o avanço da eletrônica, da microeletrônica e telecomunicações, e nesta perspectiva diversos materiais e dispositivos foram criados a partir deste marco histórico.

As ferritas são soluções sólidas com formação cristalina tipo intersticial ou substitucional. Entre os diversos sistemas de estruturas cristalinas encontradas nas ferritas, pode-se destacar: o cúbico, o hexagonal, o tetragonal, o ortorrômbico e o monoclínico. Sistemas estes que combinados formam grupos ou tipos de ferritas: Espinélio, Perovskita, Granada e Magnetoplumbita.

As ferritas do tipo espinélio são as mais estudadas científica e tecnologicamente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivos magnéticos de alta resistividade.

Esses materiais se destacam não apenas pelos altos valores de resistividade e permeabilidade magnética inicial que apresentam, como também, pelos baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas, altas densidades de fluxo de saturação, baixa coercividade e boa absorção de radiação eletromagnética⁽²⁾.

As ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e de manganês (MnFe_2O_4) são ferritas do tipo espinélio, e segue a fórmula MFe_2O_4 , na qual M em geral é um íon metálico (cátion) ou a combinação de dois ou três íons metálicos (cátions).

As ferritas tipo espinélio são formadas por íons metálicos do grupo III, tais como: cobalto (II) (Co^{2+}), níquel (II) (Ni^{2+}), ferro (II) (Fe^{2+}), ferro (III) (Fe^{3+}), cromo (III) (Cr^{3+}), alumínio (Al^{3+}), zinco (Zn^{2+}) e manganês (II) (Mn^{2+})⁽³⁾.

Um aspecto importante na formação de ferritas é a estequiometria de oxigênio, cujas mudanças podem alterar drasticamente suas propriedades. Parte da necessidade de um equilíbrio de oxigênio é provocada pelo teor de ferro. Nas ferritas em que mais de 50 por cento em moles de Fe_2O_3 é utilizado na mistura inicial, o excesso de ferro é normalmente convertido para FeO ou Fe_3O_4 , se a estequiometria do espinélio for preservada. Além de alterar as propriedades químicas, produz efeito cristalográfico no material, o que pode exercer uma influência sobre os aspectos microestruturais, influenciando as taxas de difusão dos cátions⁽⁴⁾.

As ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, e, portanto, as suas características apresentam grande dependência com a microestrutura⁽⁵⁾.

As propriedades magnéticas das ferritas dependem da estrutura eletrônica, da estrutura cristalina e da microestrutura (grãos e contornos de grão).

O momento magnético em um material surge primeiramente por existirem átomos com elétrons desemparelhados como acontece, por exemplo, nos íons dos metais de transição e nos íons das terras raras⁽⁶⁾.

Originalmente a ferrita é um composto óxido mineral denominada de magnetita, com a seguinte formulação química Fe_3O_4 ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, que também é conhecido pela nomenclatura de tetróxido de ferro-III. Pode-se identificar que o material é um composto de óxidos de ferro, que seja, óxido de ferro (FeO) e o trióxido de ferro-II (Fe_2O_3).

A teoria sobre o magnetismo diz que sua origem está na existência dos momentos angulares, orbital ($\vec{L}$) e spin ($\vec{S}$), estes momentos originam os momentos magnéticos, orbital ($\vec{\mu_L}$) e spin ($\vec{\mu_S}$), respectivamente⁽⁷⁾⁽⁸⁾. O momento magnético é a menor representação de um campo magnético, e se dá em uma escala nanométrica.

O momento dipolar magnético orbital total de um átomo qualquer, pode expresso vetorialmente pela equação (A) ^(7; 8):

$$\vec{\mu_L} = \frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (A)$$

onde: e é o valor da carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C);

m_e é o valor da massa do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg).

Correspondentemente o momento dipolar magnético de spin pode ser expresso vetorialmente pela equação (B) ⁽⁹⁾:

$$\vec{\mu_S} = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad (B)$$

Curva de Magnetização e Histerese Magnética

A curva de magnetização e histerese magnética (Figura 1) representa o comportamento magnético de determinado material quando submetido a um campo magnético externo, onde se encontram identificados os estágios de magnetização (a e c) e os estágios de desmagnetização (b e d). É através da curva de magnetização e histerese magnética que se pode analisar o comportamento dos materiais pesquisados e obter informações sobre parâmetros como: Susceptibilidade magnética (χ_m), energia de magnetização, perda de energia por ciclo de histerese, magnetização ou indução de saturação (M_s ou B_s), magnetização ou indução remanente (M_r ou B_r), força coercitiva (H_c), permeabilidade inicial, permeabilidade máxima, região de rotação dos domínios, energia coercitiva e outros.

Os materiais magnéticos podem ser considerados materiais magnéticos duros (difícil desmagnetização) ou moles (fácil desmagnetização). A diferença entre estes materiais consiste no comportamento de variação de fluxo magnético, conforme

curva de histerese magnética (Figura 1), que quando larga representa material magnético duro e quando estreita representa material magnético mole.

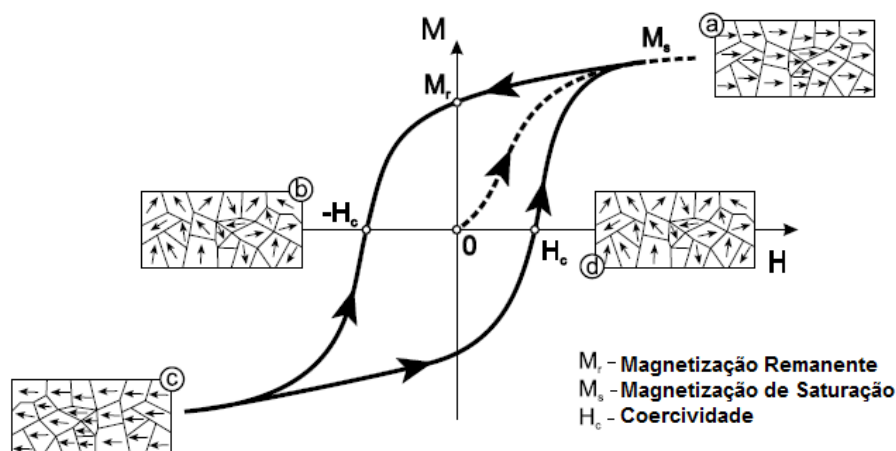


Figura 1 – Curva de Magnetização e Histerese magnética, com pontos fundamentais ⁽¹⁰⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho o processo para obtenção do pó de ferrita utilizado foi a rota química por coprecipitação. Os materiais utilizados no processo da coprecipitação para obtenção das ferritas de manganês e de cobalto, objetos deste trabalho se encontram descritos no quadro 1:

Quadro 1 – Reagentes utilizados na síntese para obtenção das ferritas.

Substância reagente	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de Ferro – III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	99	Ultrapure
Nitrato de Manganês (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	99	Ultrapure
Nitrato de Cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	98,9	Ultrapure
Hidróxido de Sódio (NaOH)	40	99	Sigma-Aldrich

Foram produzidas duas amostras, uma de ferrita de manganês (MnFe-0) e uma de cobalto (CoFe-0), seguindo o relação estequiométrica desejada, mesma ordem de adição dos reagentes, mesma temperatura de síntese, mesmo tempo de envelhecimento, mesma velocidade de agitação e mesmo pH.

As amostras sintetizadas foram lavadas e centrifugadas por três vezes cada uma, com objetivo de estabilizar o pH do material em 7. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 70°C durante doze horas.

Posteriormente estas amostras foram calcinadas por um tempo de 240 minutos, em forno tubular com atmosfera controlada de argônio devido à necessidade de controlar a estequiometria do oxigênio durante o tratamento térmico. Aplicou-se as novas nomenclaturas, MnFe-900 e CoFe-900, para as amostras calcinadas, considerando a aplicação do tratamento térmico à 900°C.

Todas as amostras foram maceradas e peneiradas com 400 mesh, de modo a desfazer grandes aglomerados próprios de pó com partículas muito finas.

Posteriormente, as amostras sintetizadas foram calcinadas em forno tubular com atmosfera controlada de argônio, por um tempo de 240 minutos, a uma temperatura de 900°C. As amostras calcinadas com atmosfera de argônio receberam as seguintes nomenclaturas: MnFe-900-Ar e CoFe-900-Ar.

Nas duas etapas de calcinação foi utilizado o mesmo degrau de aquecimento de 6°C/minuto. O resfriamento ocorreu em aproximadamente 8 horas.

CARACTERIZAÇÃO

Foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX) com objetivo de analisar as características estruturais e morfológicas do material de pesquisa.

Os ensaios magnéticos objetivam caracterizar os pós de ferritas obtidos, permitindo classificar magneticamente as ferritas produzidas. Neste trabalho foram feitos ensaios de magnetometria de amostra vibrante (MAV).

Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises de caracterização dos pós obtidos por microscopia de varredura eletrônica (MEV), o que permitiu avaliar as características morfológicas dos pós. Os ensaios de MEV foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do IFBA, utilizando microscópio eletrônico de varredura marca Tescan modelo VEGA 3 LMU.

Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas no laboratório de análises por raio-X do PPGCEM da UFRN, utilizando difratômetro Shimadzu modelo XRD-7200. Condições de medição: Tubo de raios X ($k\alpha\text{Cu}$, $\lambda=1,5406\text{\AA}$), voltagem = 40.0kV, corrente = 30.0mA, $2\theta = 5.00 - 80.00$, modo contínuo, velocidade de varredura = 2.00 (graus/minuto).

Magnetização de amostra vibrante

As curvas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro Princeton Applied Research, modelo 530, no laboratório da UFESA. As curvas foram realizadas a temperatura ambiente (300K) em um campo magnético de até 10KOe.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura revelaram que a amostra MnFe-0 tem característica de material aglomerado, formado por partículas de poucos nanômetros, o que pode ser visto através da figura 2.

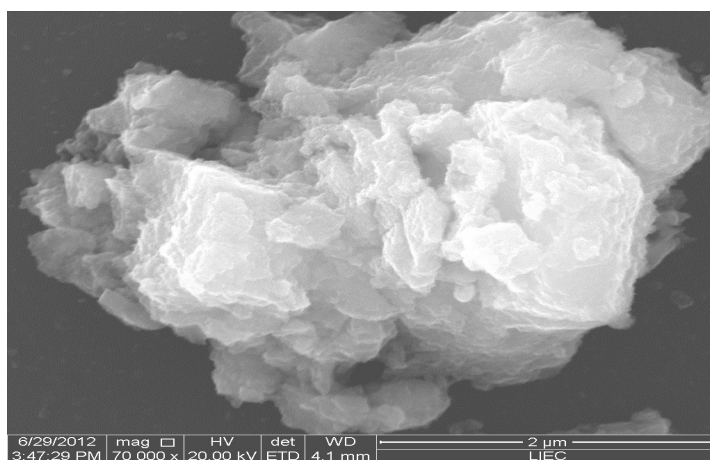


Figura 2 – Micrografia da amostra MnFe-0.

A figura 3 apresenta a micrografia da CoFe-0, que também tem aspecto de material aglomerado, formado por partículas nanométricas.

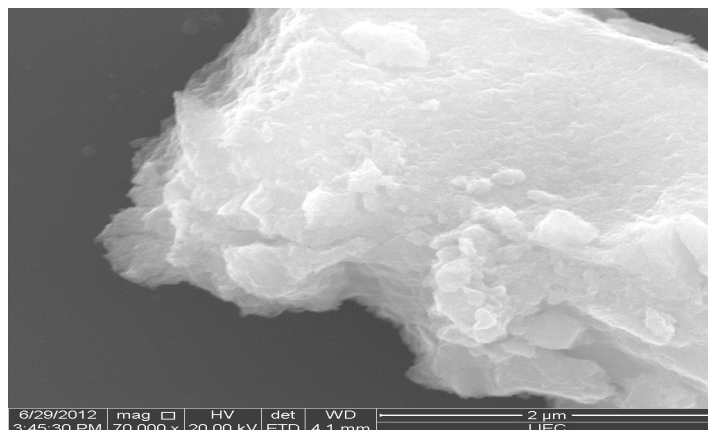


Figura 3 – Micrografia da amostra CoFe-0.

Os resultados de DRX identificam que as amostras sintetizadas apresentam boa cristalinidade, porém com uma pequena quantidade de material amorfo, mas é significativa a formação da fase de ferrita. As figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas para as amostras MnFe-0 e CoFe-0, respectivamente.

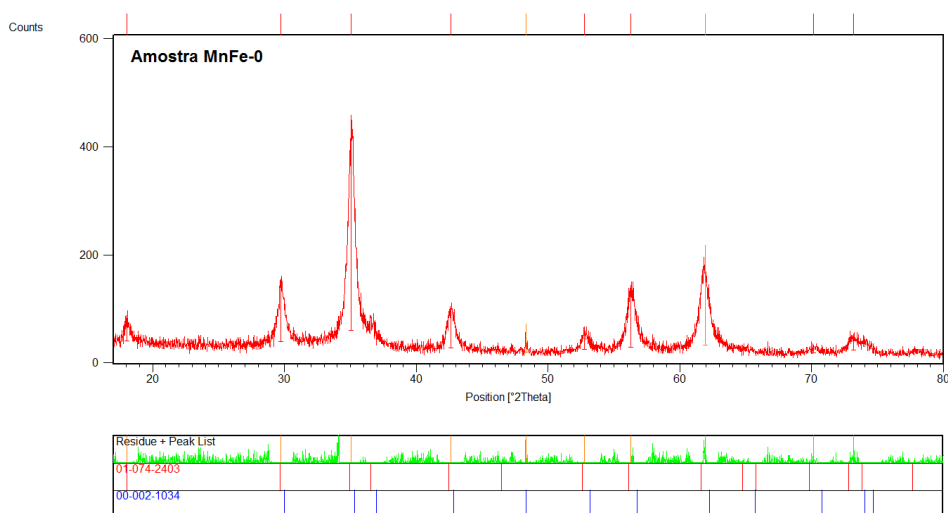


Figura 4 – Difratograma amostra MnFe-0.

As *Pattern List* 01—074-2403 e 00-002-1034 são padrões tipo Jacobsite (MnFe_2O_4), sendo que o segundo padrão apresenta grau de inversão no espinélio. Para o difratograma da figura 5 a *Pattern List* 01-079-1744 é da ferrita CoFe_2O_4 . Estas amostras apresentaram diâmetro médio de cristalito da ordem de 8nm.

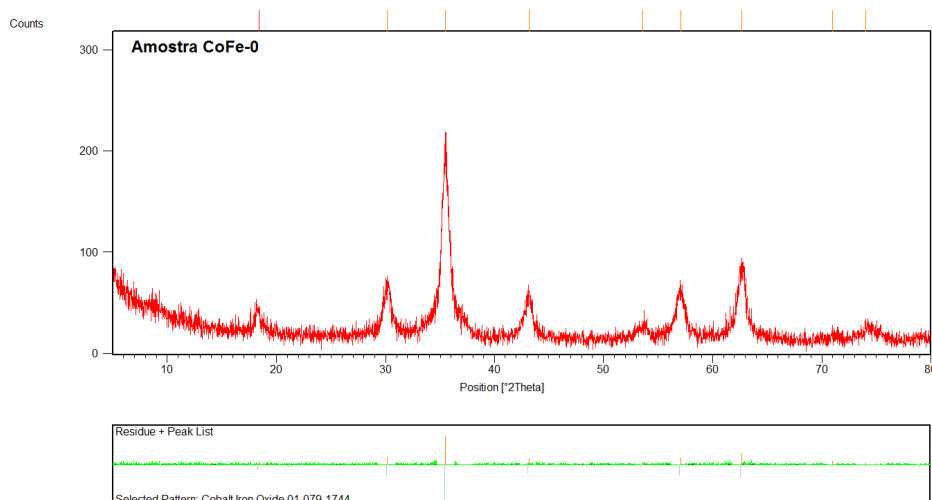


Figura 5 – Difratoograma amostra CoFe-0.

As figuras 6 e 7 apresentam os difratogramas das amostras MnFe-900 e CoFe-900, através dos quais é possível verificar o aumento significativo da cristalinidade do material, a definição dos picos de fase única e o crescimento dos grãos.

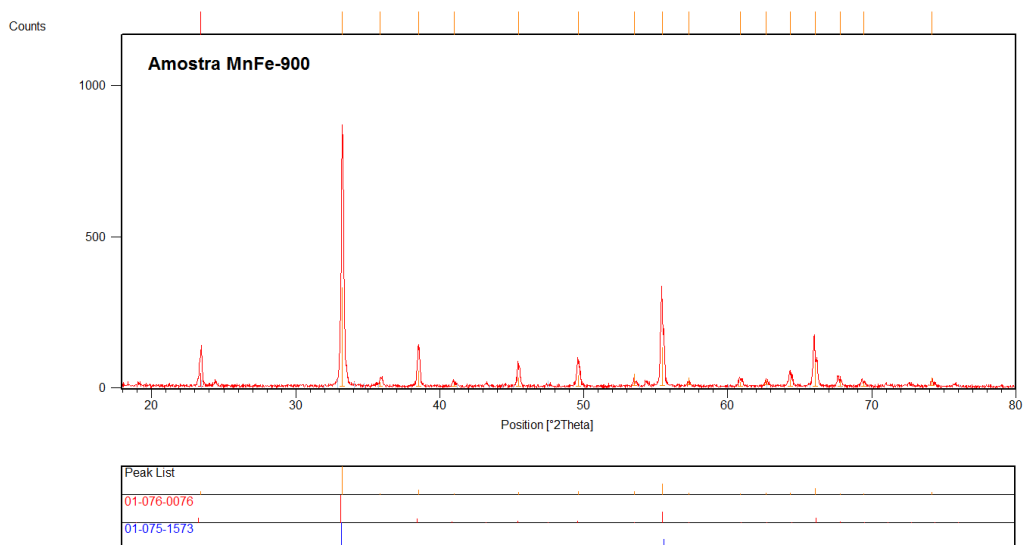


Figura 6 – Difratoograma da amostra MnFe-900.

Pelo difratograma da amostra MnFe-900 apresentado na figura 6 é possível identificar que amostra apresenta variação de composição estequiométrica, que pode ser atribuída a atmosfera utilizada (ar). Por este motivo foi realizada calcinação em forno com atmosfera controlada de argônio, cujo resultado é apresentado na figura 8. Esta amostra apresentou diâmetro médio do cristalito de 140nm.

A figura 7 revela o difratograma da amostra CoFe-900 calcinada em forno convencional tipo mufla sob atmosfera de ar. Pode-se verificar que o resultado

apresenta fase unida de ferrita de cobalto. É identificado diâmetro médio de cristalito da ordem de 135nm.

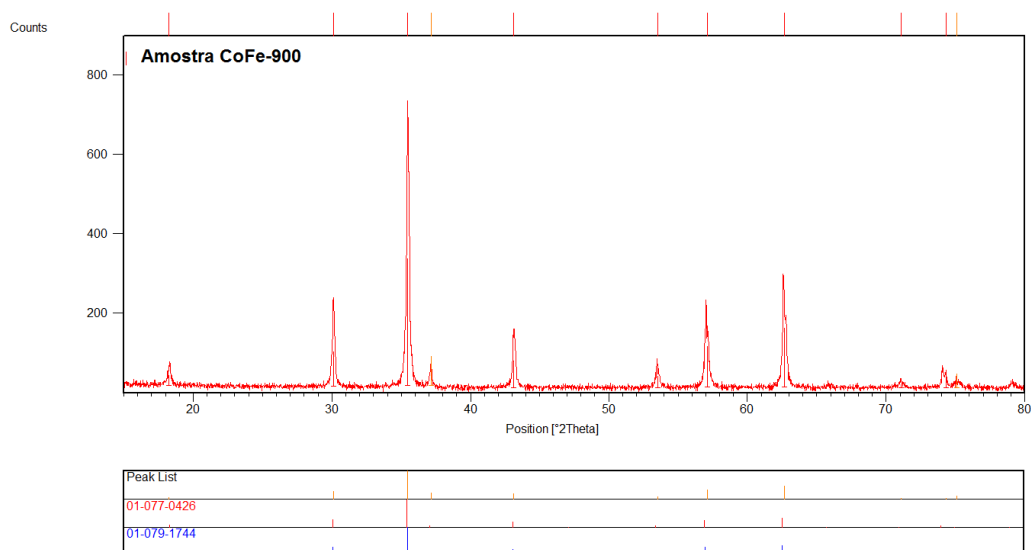


Figura 7 – Difratoograma da amostra CoFe-900.

A figura 8 trás a curva difratométrica da amostra MnFe-900-Ar com análise de seus picos e fases, onde foi identificada a composição e combinação de 100% de fase ferrita $MnFe_2O_4$ pela utilização da *Parttern list* 01-074-2403 (Jacobsite).

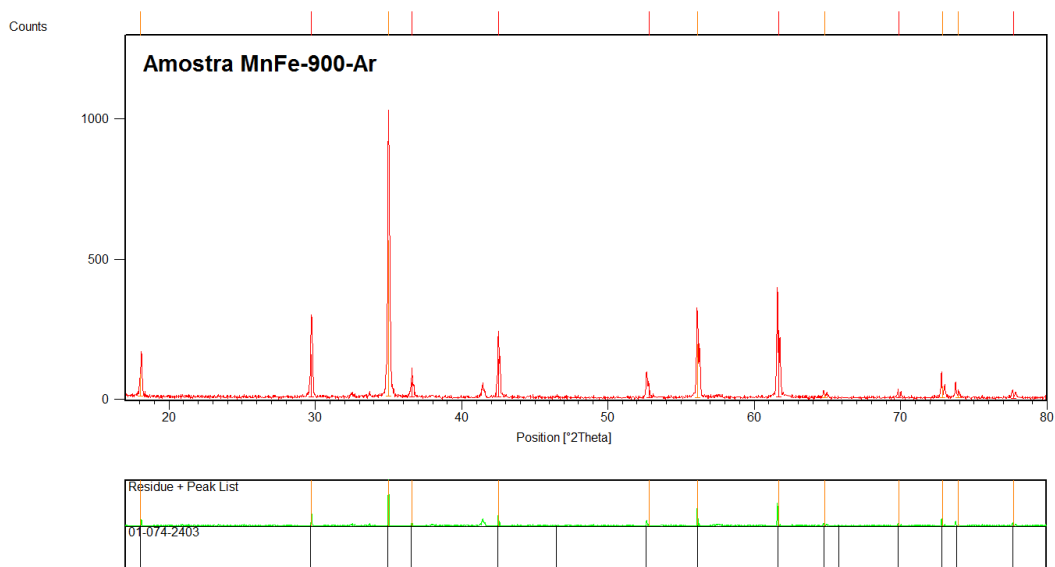


Figura 8 – Difratoograma da amostra MnFe-900-Ar.

A figura 9 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de magnetização para as amostras MnFe-0 e MnFe-900. Percebe-se que com a aplicação do tratamento térmico a amostra apresentou elevação da sua magnetização de saturação, assim como, é possível verificar que a curva da amostra MnFe-900 é bem mais estreita

que a da amostra MnFe-0. Estes fatos implicam que a amostra MnFe-900 tende a se comportar como material magnético mole e apresentará uma menor perda de energia durante a ocorrência de um ciclo magnético.

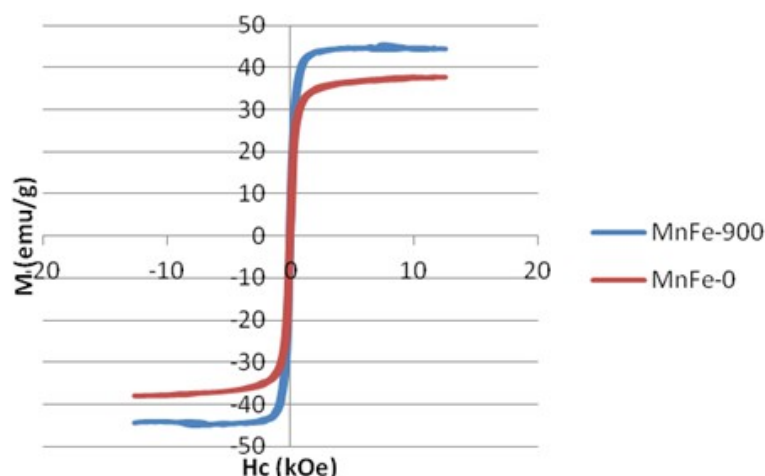


Figura 9 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras MnFe-0 e MnFe-900.

A figura 10 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de magnetização para as amostras CoFe-0 e CoFe-900. O tratamento térmico provocou na magnetização de saturação e na magnetização remanente. As duas amostras apresentam uma coercividade mais significativa se comparadas com as curvas de magnetização das amostras de manganês, como também valores de magnetização inferiores. Ainda assim, estas amostras tendem a se caracterizar como materiais magnéticos tipo mole, sendo que apresentarão uma maior perda de energia durante a ocorrência de um ciclo magnético.

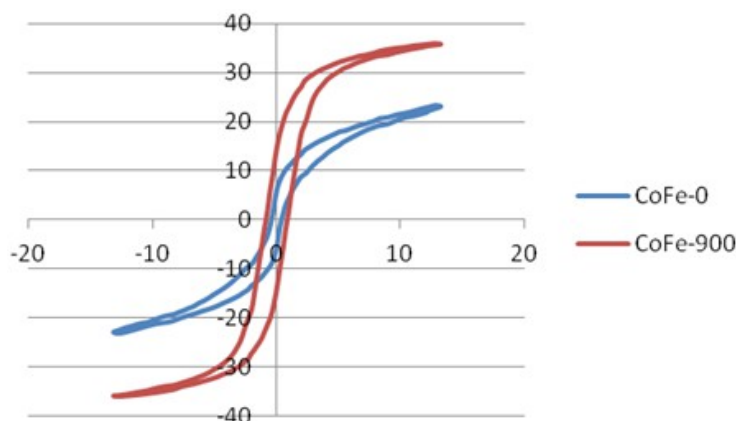


Figura 10 – Curvas dos ensaios de magnetização das amostras CoFe-0 e CoFe-900.

A tabela 1 apresenta os valores de alguns parâmetros magnéticos determinados pelos ensaios de magnetometria de amostra vibrante. Observa-se que a aplicação do tratamento térmico elevou os valores da magnetização de saturação

e remanente. Observa-se também elevação na relação Mr/M_{sat} . Porém, a coercividade da ferrita de manganês sofreu redução com o tratamento térmico, o que é um fator bastante interessante para redução de perdas nas ferritas.

Tabela 1 – Valores magnéticos obtidos das amostras.

Amostra	M_{sat} (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_{sat}	H_c (koe)
MnFe-0	37,7	12,18	0,351	0,124
MnFe-900	45,4	16,25	0,358	0,031
CoFe-0	23,3	5,66	0,243	0,368
CoFe-900	36,0	14,26	0,396	0,871

Os difratogramas ainda revelam que pela aplicação de tratamento térmico ocorreu difusão de massa, e conseqüentemente, o crescimento dos grãos. Este fato é revelado pelo estreitamento dos picos.

CONCLUSÕES

O tratamento térmico é fator determinante na difusão de massa nos materiais, assim, neste trabalho ficou demonstrada a ocorrência do crescimento de grãos quando da aplicação do tratamento térmico. A difusão de massa que provocou o crescimento significativo dos grãos, que tinham diâmetro da ordem de pouco nanômetros e alcançaram com a calcinação centenas de nanômetros.

Como afirmado, as propriedades magnéticas das ferritas sofrem influência direta da estrutura cristalina do material. O tamanho do grão é significativo para se determinar a velocidade de transição ou rotação dos domínios magnéticos, onde a formação de monodomínio magnético leva a redução desta velocidade.

Em ambas amostras os valores de magnetização de saturação e remanente sofreram elevação com o tratamento térmico, porém a coercividade foi reduzida para ferrita de manganês, dando à amostra um caráter de material magneticamente mole. A ferrita de cobalto pode ser classificada como material magnético mole, porém nesta condição em que foi produzida indica perdas durante os ciclos magnéticos.

O tratamento térmico com atmosfera controlada com gás argônio permite a conservação de fase única em ferritas de manganês.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Morales da UFESA pelos ensaios de MAV e Mössbauer.

Ao LIEC pelos ensaios de MEV.

REFERÊNCIAS

- [1] DIAS, C. J. Disponível em <http://sme.dcm.fct.unl.pt/u/dias/docencia/Ceramicos/CER.PDF>, acessado em junho/ 2012.
- [2] DINIZ A. P. A. ; SILVA, V. J. ; COSTA A. C. F. M. ; COMEJO D. R. ; GAMA L. et al. – **Influência da Temperatura de Calcinação sobre a morfologia e Propriedades Magnéticas de ferrita Ni-Zn-Sm**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Bahia, Brasil, 2007.
- [3] FADIGAS, J. **Apostila de química analítica qualitativa**. Centro Tecnológico da Bahia, Ceteb-BA, Camaçari, Bahia, Brasil, 2006.
- [4] GOLDMAN, A. **Modem Ferrite Technology**. 2ª Ed. Ferrite Technology. Pittsburgh, PA, USA, 2006.
- [5] LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA, J.C.. – **Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco**. CBECIMAT, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- [6] SMITH, W. F. – **Princípio de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.
- [7] BUSCHOW, K. H. J. and BOER, F. R. - **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [8] COEY, J. M. D. - **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge University Press. Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York, 2009.
- [9] KELLER, F. J.; GETTYS, W. E.; SKOVE, M. J. – **Física**, v. II, Makron Books (Grupo Pearson), São Paulo, 1999.
- [10] MORJAN, R. and PRASALOVICH, S. - **Magnetic Hysteresis**. Chalmers University of Technology Goteborg University, Sweden, 2003.

TITLE

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF COBALT AND MANGANESE FERRITES

ABSTRACT

The heat treatment applied to the ferrite powders alter its magnetic properties, then there is the need to observe the limits and conditions appropriate for the heat treatment does not become a loss factor. In this work, samples were produced ferrite powders of cobalt (CoFe_2O_4) and manganese (MnFe_2O_4), the chemical co-precipitation method. During the heat treatment, side effects in the material, for example, the appearance or increase of the peak of hematite and / or magnetite. In seeking to eliminate or restrict the formation of iron oxides were tested conditions of temperature, time and atmosphere of calcination. The ferrite powders were characterized by X-ray diffraction, magnetometry and transmission electron microscopy. The results indicate that the calcination temperature applied above 900°C and using argon producing ferrite single phase, low coercivity ($<0.3\text{ kOe}$), and high magnetization ($> 45\text{ emu / g}$).

Key-words: ferrites, manganese, cobalt, magnetization, co-precipitation.