

Características de alta frecuencia de ferritas de NiZnCo obtenidas por síntesis húmeda

F. González Quevedo, I. Guerasimenko, R. Bermúdez y O. Pérez
Laboratorio de Magnetismo, IMRE, Universidad de La Habana

RESUMEN

Utilizando el método de síntesis húmeda con oxidación se obtienen polvos de ferrita en la composición $\text{Ni}_{0,596}\text{-Zn}_{0,144}\text{Co}_{0,017}\text{Fe}_{2,151}\text{O}_{4,47}$. Los materiales obtenidos con estos polvos muestran frecuencias de corte superiores a 130 MHz y productos μQ superiores a 2000 a 100 MHz. Se realiza una evaluación de los materiales obtenidos y de los mecanismos que regulan sus pérdidas a alta frecuencia.

ABSTRACT

By means of the wet method, ferrites powders with composition $\text{Ni}_{0,596}\text{Zn}_{0,144}\text{Co}_{0,017}\text{Fe}_{2,151}\text{O}_{4,47}$ are obtained. The cores sintered from these powders show a practical high frequency limit over 130 MHz, and a μQ product over 2000 at 100 MHz. An evaluation of these materials is done, as well as the mechanism which control the losses at high frequency.

INTRODUCCIÓN

Las ferritas de NiZnCo tienen propiedades que permiten su aplicación en la técnica de alta frecuencia en el rango de 50-150 MHz. Estos materiales suelen obtenerse partiendo de mezclas de óxidos, o de materiales que conducen a la obtención de tales mezclas.

Ha sido reportado (1) que estos métodos de obtención no son adecuados para la obtención de materiales de alta frecuencia, ya que introducen diferentes tipos de inhomogeneidades e impurezas y no permiten un control adecuado de la distribución del tamaño de partícula en los materiales sin-

terizados. Ha sido reportada (2) la utilización de métodos húmedos como alternativa ventajosa para la obtención de ferritas de NiZnCo con frecuencias de corte superiores a 200 MHz. Estos métodos implican el secado y la descomposición de soluciones de sulfatos y la utilización de técnicas especiales de prensado, por lo que no son comúnmente utilizados en la industria para la producción de estos materiales. Por otra parte la descomposición de sulfatos en cantidades industriales está asociada a la posibilidad de contaminación ambiental.

En este trabajo se reporta la obtención de ferritas de NiZnCo con frecuencias de corte superiores a 130 MHz utilizando como método de obtención de los polvos la coprecipitación y oxidación de hidróxidos (síntesis húmeda oxidante). Estos materiales han sido obtenidos utilizando técnicas tradicionales de prensado y en el proceso tecnológico se excluyen totalmente las mezclas y molidas con sus correspondientes pasos de secado. Los materiales obtenidos por síntesis húmeda presentan un producto μQ a 100 MHz superior al de materiales de alta frecuencia que han sido obtenidos en nuestro laboratorio utilizando técnicas tradicionales.

PARTE EXPERIMENTAL

Método de preparación de los polvos:

El método de síntesis húmeda consiste en la coprecipitación homogénea en forma de hidróxidos de una solución acuosa de sales y su posterior oxidación con aire a temperaturas menores que 100 °C. De acuerdo con el estado de los iones Fe en solución, existen dos variantes del método (3):

1. Método de oxidación:

Se parte de una solución en la cual todos los cationes son divalentes y una vez coprecipitados, la suspensión se oxida mediante el burbujeo de aire a una temperatura comprendida entre 60 y 100 °C.

2. Método de neutralización:

La fase espinela se obtiene partiendo de una solución en que los iones de Fe son mayoritariamente trivalentes, este proceso se realiza en ausencia de oxígeno.

En nuestro caso se utiliza el método de oxidación. Se parte de una solución de sulfatos de pureza analítica que contiene a los cationes en la proporción deseada en el material dado. Después de la coprecipitación con una solución de hidróxido de sodio, la suspensión formada por los hidróxidos insolubles de Ni, Zn, Co y Fe se lleva a la temperatura de 80 °C y bajo una agitación vigorosa se burbujea aire a un flujo de 1L/min con el objetivo de oxidar el precipitado intermedio y obtener como producto final la fase espinela. El pH de la suspensión se mantuvo por encima de 10. Una vez

concluida la reacción se procedió al lavado y filtrado reiterado del precipitado para eliminar los restos de hidróxido de sodio formado durante la precipitación. Para llevar a cabo todo el proceso se construyó el reactor que se observa en la figura 1.

Preparación de los toroides

Utilizando polvos de la mezcla de tres remesas de 100 g cada una, obtenidas según se describe anteriormente, se prensaron toroides con 22 mm de diámetro externo, 8 mm de diámetro interno y 6 mm de altura. Estos toroides fueron hechos con polvos de dos tipos:

Grupo A: Polvos no sometidos a tratamiento térmico previo a la sinterización.

Grupo B: Polvos sometidos a tratamiento térmico a temperaturas de 500 900 °C antes de la sinterización.

Los toroides se prensaron a 2.5 T/cm², con un contenido del 1.7 % de alcohol de polivinilo.

La sinterización se llevó a cabo al aire, a temperaturas comprendidas entre 1100 °C y 1200 °C.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Caracterización de los polvos obtenidos en el reactor

El análisis cuantitativo por absorción atómica de los polvos arrojó la composición Ni_{0.596}Zn_{0.144}Co_{0.017}Fe_{2.150}O_{4+γ}. El tamaño promedio de los granos del polvo es inferior a 0.2 μm. La superficie específica de los polvos es de 50 m²/g. En la figura 2(a) se observa la diferencia de la magnetización específica de saturación, σ_s medida a 25 °C para polvos tratados térmicamente al aire, entre 100 °C y 1200 °C, sufriendo un posterior enfriamiento brusco desde la temperatura de tratamiento. A 200 °C los polvos pierden casi el 50 % de su magnetización específica inicial. La curva dinámica de σ_s vs. temperatura en la figura 2(b), indica la presencia de por lo menos dos fases ferromagnéticas en el material, una de las cuales tiene una temperatura de Curie de 600 °C. En la figura 3 se muestran las temperaturas de Curie de los polvos obtenidos en el reactor en dependencia de las temperaturas de tratamiento térmico.

Los espectros Mössbauer de los polvos tratados entre 100 °C y 1200 °C se muestran en la figura 4. Entre 600 y 900 °C los espectros Mössbauer ganan en definición y a 1200 °C aparece la relación correcta entre las intensidades de las líneas, sugiriendo la formación completa de la fase espinela en este rango de temperaturas.

Los patrones de Debye-Scherrer de los polvos no tratados térmicamente muestran las líneas características de una espinela con parámetro de red

$a = 8.385 \text{ \AA}$, así como líneas débiles que coinciden en posición y relación de intensidades con las líneas más fuertes del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-FeOOH}$.

En la figura 5 se observa el termograma para los polvos salidos del reactor, observándose un pico endotérmico a 95°C , probablemente asociado a la evaporación del agua absorbida en la superficie de los granos así como varios picos exotérmicos superpuestos entre 170°C y 370°C . La ausencia del fuerte pico exotérmico entre 400°C y 460°C , característico de la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ sugiere que el material no contiene $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Entre 600°C y 900°C la amplia región exotérmica presente sugiere un proceso de recristalización, seguido de sinterización a temperaturas superiores a 960°C . Los resultados obtenidos demuestran que los polvos que se obtienen a la salida del reactor no son monofásicos, estando constituidos mayoritariamente por una fase espinela magnética, con temperaturas de Curie cercanas a 600°C y con una magnetización específica superior a 60 emu/g . Esta fracción magnética presumiblemente consiste en magnetita, o una combinación de la misma con ferrita de níquel, y está acompañada de otras fracciones, posiblemente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e hidróxidos de hierro y ferritas de NiZn con alto contenido de Zn.

Determinación de la constante $|K_1|$ de anisotropía magnética

El valor absoluto de la anisotropía magnética fue determinado utilizando la resonancia ferromagnética (RFM). Para ello, partiendo de muestras policristalinas del grupo A y de muestras elaboradas desde mezclas de óxidos puros, en la misma composición, se prepararon materiales sinterizados, de los cuales se prepararon esferas de diámetros comprendidos entre $0,5$ y $0,7 \text{ mm}$, las cuales fueron pulidas a espejo con polvos abrasivos de menos de $2 \mu\text{m}$. La densidad de los materiales sinterizados se midió utilizando un método hidrostático, con corrección para la porosidad abierta y con una repetibilidad de 0.01 g/cm^3 . El ancho de línea de RFM se determinó para una frecuencia de 9.1 GHz , con un barrido de campo de 1000 Oe/min y utilizando un resonador de paso. Los resultados de dichas mediciones se observan en la figura 6, donde se puede establecer que existe una relación aproximadamente lineal, acorde con el modelo suministrado por Schlomann (4), según el cual el ancho de línea de RFM, representado en lo que sigue por $2\Delta H$, está relacionado con la porosidad del policristal magnetizado a saturación según la ley:

$$\Delta H_{\text{pol}} = \Delta H_{\text{mono}} + \left| \frac{K_1}{M_0 \mu_0} \right| 1,5 \left(4\pi \frac{M_0}{\mu_0} \right) p$$

donde

ΔH_{pol} : ($2\Delta H$) para el policristal (Oe).

ΔH_{mono} : ($2\Delta H$) para el monocristal (Oe).

K_1 : constante de anisotropía magnética.

M_0 : magnetización de saturación.

p : porosidad

En nuestro caso $M_0 = 410$ G. Extrapolando a $(p=0)$ en la recta ajustada a los puntos experimentales, se tiene que $2\Delta H = 150$ Oe.

Suponiendo un ancho de línea para el monocristal menor que 50 Oe, (5), entonces se tiene que $|K_1| > 6 \times 10^4$ erg/cm³, lo cual está en concordancia con lo reportado en (7, 8, 9), donde estos valores están comprendidos entre $1,7$ y 7×10^4 erg/cm³ para las ferritas de Ni y NiZn. Suponiendo que en el material fuera posible bloquear completamente el movimiento de las paredes de dominio, la frecuencia de resonancia por rotación de dominio quedará determinada por (6):

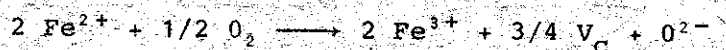
$$f_r = \frac{2}{3} |K_1| \gamma / \pi M_0 > 560 \text{ MHz}$$

la cual representa una cota a la frecuencia máxima de trabajo para nuestro material. La permeabilidad correspondiente a la rotación de dominios, quedaría determinada por (6).

$$\mu = 1 - \frac{4}{3} \frac{\gamma M_0}{f_r} < 17$$

Permeabilidad y pérdidas a altas frecuencias:

Se observa en la tabla 1 que las ferritas del grupo A no cumplen la relación predicha por Globus (10) entre la permeabilidad inicial y el tamaño promedio del grano. Esto puede estar asociado al efecto de la alta porosidad intragranular de nuestros materiales. Por otra parte, los poros intragranulares bloquean de manera incompleta las paredes de dominio, según (11), lo que permite explicar la baja frecuencia de corte observada en los materiales de este grupo. Los materiales del grupo B tienen tamaños de grano de 1 μm y aún menores. Esto se logra mediante un tratamiento térmico previo, el cual presumiblemente, disminuye la actividad de los polvos a la temperatura de sinterización. Los polvos tratados a 900 °C presentan una mejor compactación en el prensado que los polvos del grupo A y semejante a la de los polvos obtenidos por descomposición de óxidos; sin embargo, los materiales sinterizados presentan porosidades elevadas, del orden del 20 %. Esto último puede estar asociado a una sobreoxidación del polvo a la temperatura de 900 °C con la creación de una alta concentración de vacancias catiónicas, a través de una reacción del tipo (12):



y una posterior migración de las vacancias hacia las fronteras de grano en el proceso de sinterización. Los polvos del grupo B tratados a 900 °C presentan permeabilidades iniciales a baja frecuencia cercanas a las calcula-

das como de rotación pura para este material. Está reportado (13) que las fronteras de grano bloquean de manera eficiente el movimiento de las paredes de dominio, ya que al disminuir el tamaño de grano la relación entre la superficie y el volumen de los mismos aumenta, con lo que resulta una menor contribución de las paredes de dominio a los procesos dinámicos de magnetización.

Por otra parte, al reducir el diámetro de los granos, los mismos llegan a ser del orden del tamaño de los dominios y suponiendo granos esféricos, aislados por la porosidad del material, el radio crítico sería (6):

$$r_c = \frac{9\gamma\mu_0}{2M_s^2} \sim 0,9 \mu\text{m}$$

donde γ es la energía superficial de la pared de dominio a 300 K, siendo aproximadamente igual a $0,2 \text{ erg/cm}^2$ según (14). La predicción anterior se confirma, como tendencia, para las muestras 5, 6, 7 del grupo B. En particular, la muestra 5 presenta el menor tamaño de grano unido a la más alta porosidad, y para la misma el producto μQ a 100 MHz alcanza el valor 2050, lo cual representa un incremento del 50 % respecto a las muestras NAF-30, preparadas desde mezclas de óxidos y carbonatos y técnicas cerámicas convencionales.

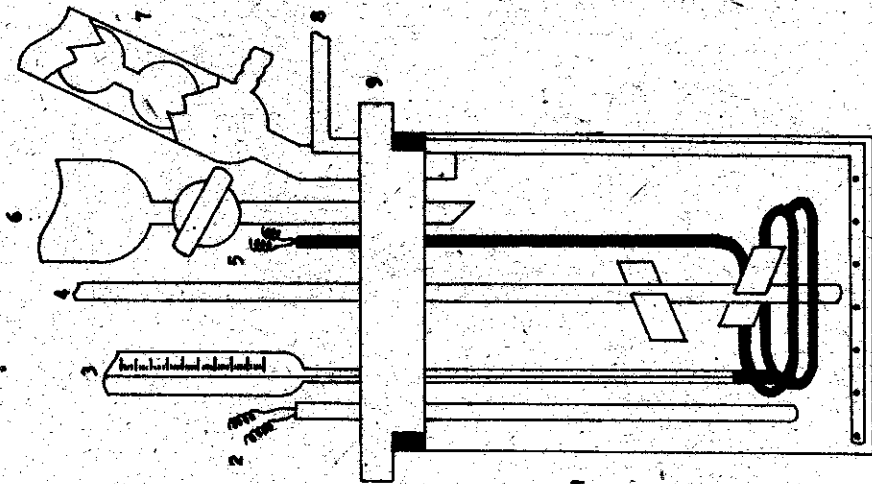
El bloqueo de las paredes por la microestructura es relativamente independiente de la temperatura y es por ello que la curva μ vs. T para estos materiales es relativamente estable, como se observa en la figura 7.

CONCLUSIONES

En los materiales obtenidos el aumento de la frecuencia de corte se logra a través del bloqueo de las paredes de dominio por una microestructura con pequeños tamaños de grano y alta porosidad. Un tratamiento previo a la sinterización a 900°C y sinterización al aire, a una temperatura de 1200°C permite obtener ferritas con un producto μQ a 100 MHz superior en 50 % a otras ferritas obtenidas en nuestro laboratorio utilizando técnicas convencionales. Se demuestra la posibilidad de obtener ferritas de NiZnCo con altos productos μQ a frecuencias superiores a 100 MHz utilizando el método de síntesis húmeda y técnicas convencionales de prensado y sinterización.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes del colectivo del Laboratorio de Magnetismo del Instituto Físico-Técnico Ioffe de Leningrado, y muy especialmente, a los compañeros A.G. Gurevich, M. Emirian y T.A. Chaplignina, por la ayuda prestada en la realización de las mediciones de RFM.



- 1 Recipiente de Vidrio
- 2 Control de Temperatura
- 3 Termómetro
- 4 Agitador
- 5 Calentador
- 6 Desifrador
- 7 Condensador
- 8 Burbujeador
- 9 Tapa

Figura 1. Reactor para la obtención de polvos coprecipitados

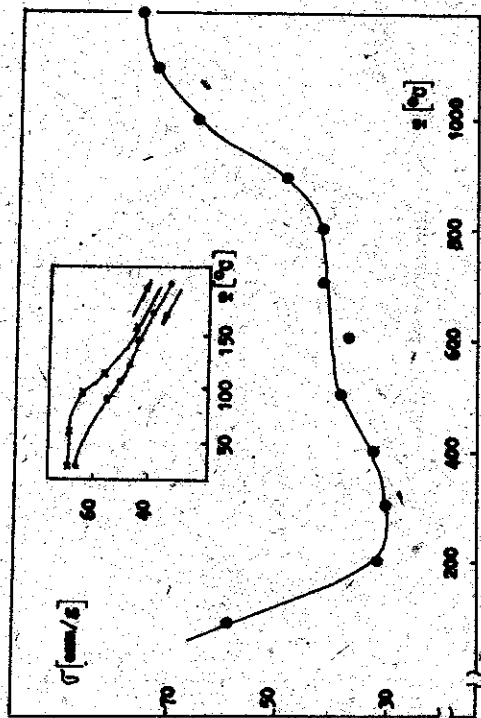


Figura 2.

- (a) Magnetización específica de saturación σ_g , medida a 20°C , para diferentes temperaturas de tratamiento al aire
- (b) Curva dinámica de σ_s vs. temperatura, entre 30° y 150°C

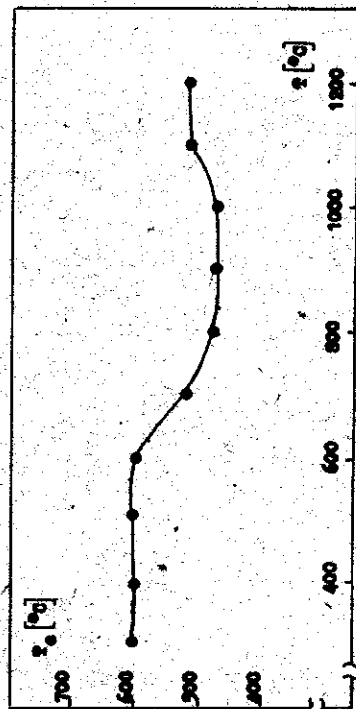


Figura 3. Temperatura de Curie del polvo en dependencia de la temperatura de tratamiento térmico al aire

Figura 4. Espectro Mössbauer de los polvos en dependencia de la temperatura de tratamiento térmico al aire

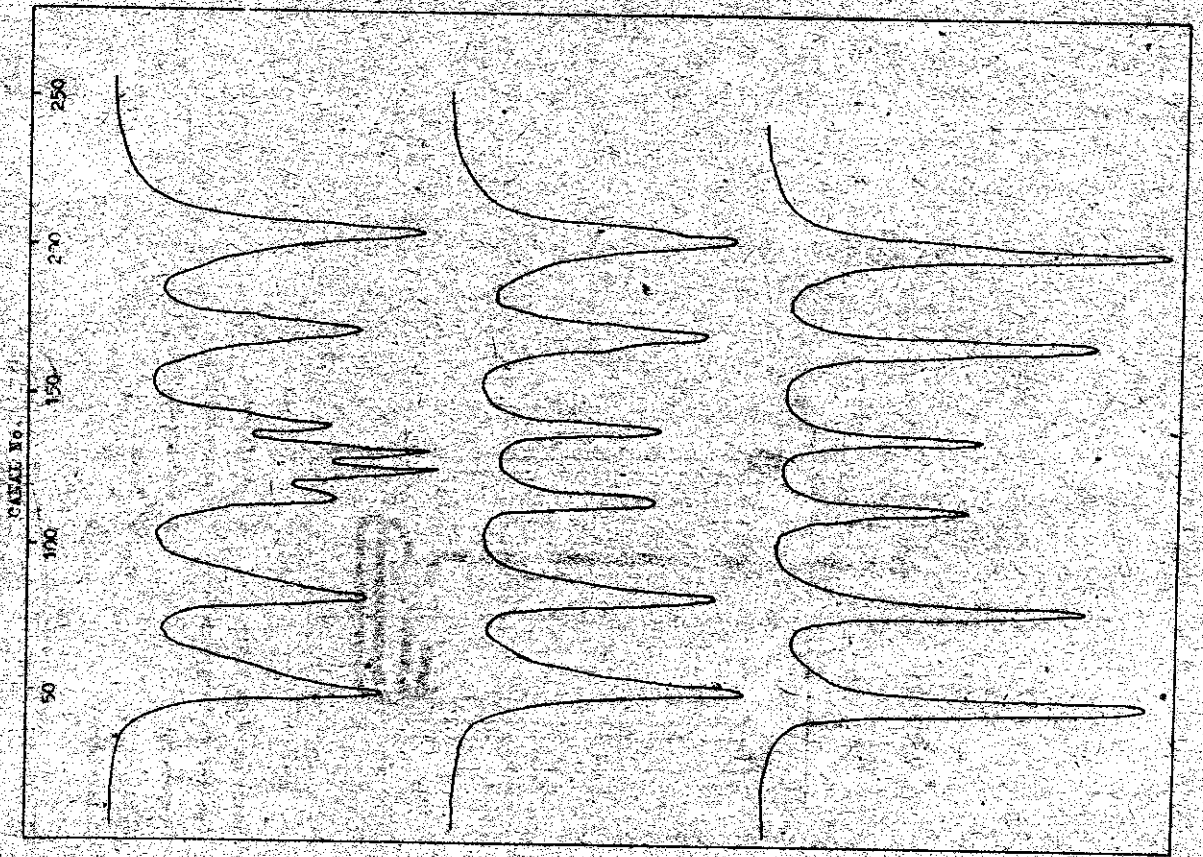
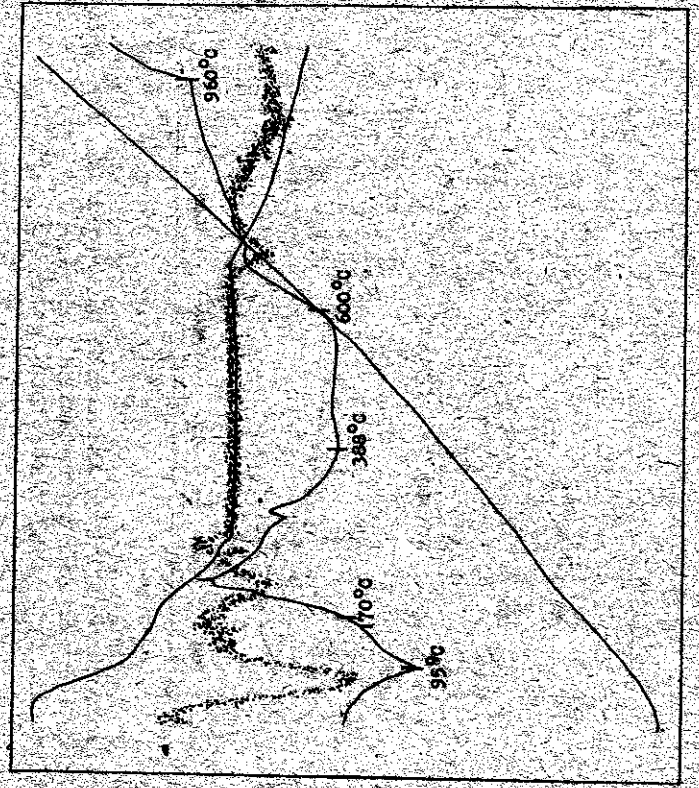


Figura 5. Termograma entre 30 y 1000 °C de los polvos



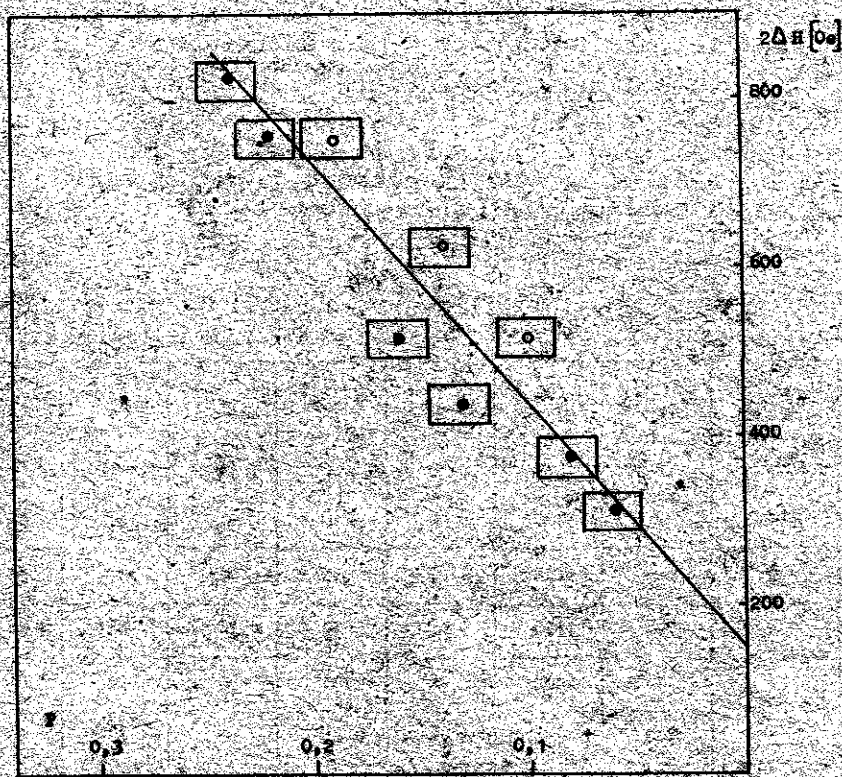


Figura 6. Ancho de la línea de RMN vs. porosidad del policristal

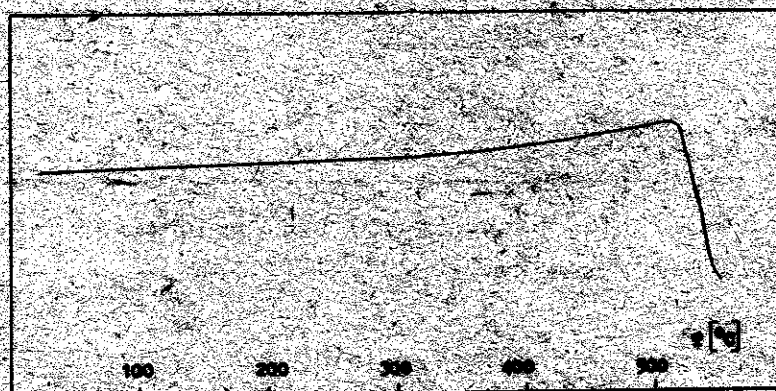


Figura 7. Dependencia de la permeabilidad con la temperatura de la muestra 5 del grupo B

Tabla 1. Características de las ferritas de NiZnCo sinterizadas.
 T_{tr} : temperatura de tratamiento térmico de los polvos,
 T_s : temperatura de sinterización al aire, P: porosidad,
 \bar{d} : diámetro promedio del grano, μ' : parte real de la permeabilidad a bajas frecuencias,
 μ''_c : valor máximo de la permeabilidad, $f_{0,1}$: frecuencia para la cual $Q=10$, $(\mu Q)_{100}$: producto μQ a 100 MHz

Tipo de muestra	No. de muestra	T_{tr} [°C]	T_s [°C]	P [%]	\bar{d} [μ m]	μ'	μ''_c	$f_{0,1}$ [MHz]	$(\mu Q)_{100}$
A	1	-	1100	11	10 *	30	32	65	-
	2	-	1150	9	10 *	30	32	65	-
	3	-	1200	12	10	30	32	60	-
	IV	-	1200	9	10	30	32	60	-
B	3	500	1150	7	0,65	30	32	60	-
	4	500	1100	7	-	30	33	60	-
	7	900	1100	20	1,0	20	25	>130	1900
	6	900	1150	20	-	20	25	>130	2000
	5	900	1200	20	0,65	25	31	>130	2050
Cerámicas de óxidos y Carbonatos.	NAP-30	-	1200	20	2,0	36	48	120	1260

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Lau, G.J.M. de; P.F.G. Bauguerts; J.L.H. Wijgergans y A.L. Stuijts
Ber, Dtsch. Keram. Gess. 52, 207, 1975.
- (2) Lau, J.G.M. de
Bull. Am. Ceram. Soc. 49, 572, 1970.
- (3) Schaefer M., H y J. Zacharias
Hermsdorfer Technische Mitteilungen, 54, 1735, 1979.
- (4) Schlömann, E.
Proc. Int. Conf. Mag. Mat. 600, 1957.

- (5) Srivastava, C.M.; M.J. Patni y N.G. Nanadikar
Journal de Physique, Colleque C1 supp. No. 4, Tome 38, pág. C1.
267, 1977.
- (6) Chikazumi, S.
Physics of Magnetism, N. York, 1966.
- (7) Potakova, V.A.; V.P. Romanov; N.D. Zverov; O.I. Gromovenko
E.V. Rubalskaya
Phys. Stat. Sol. (a) 4, 327, 1971.
- (8) Broese van Groen, A.; J.A. Schulkes y D.A. Annis
J. Appl. Phys. 38, 1133, 1967.
- (9) Enz, U. y J. Liebertz
Naturwiss. 51, 54, 1964.
- (10) Globus, A. y P. Duplex
IEEE Trans. Magn. Mat. 2 441, 1966.
- (11) Buck, G. y E. Ross
Phys. Stat. Sol. 31, 659, 1969.
- (12) Letiuk, L.M. y G. Yuravlov
Química y Tecnología de las Ferritas (ruso) Leningrado, 1983.
- (13) Globus, A. y P. Duplex
Phys. Stat. Sol. (a) 3, 53, 1970.
- (14) Guyot, M. y A. Globus
Journal de Physique, tome 38, pág. C1-157.