

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS TITÂNIO E COBALTO NAS  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DE ONDAS  
ELETROMAGNÉTICAS DE HEXAFERRITA DE BÁRIO

Márcio Tsuyoshi Yasuda

São Carlos  
2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS TITÂNIO E COBALTO NAS  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DE ONDAS  
ELETROMAGNÉTICAS DE HEXAFERRITA DE BÁRIO

Márcio Tsuyoshi Yasuda

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

Y29ei

Yasuda, Márcio Tsuyoshi.

Estudo da influência de íons titânio e cobalto nas propriedades magnéticas e absorvedoras de ondas eletromagnéticas de hexaferrita de bário / Márcio Tsuyoshi Yasuda. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
226 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Propriedades magnéticas. 2. Microondas. 3. Hexaferritas. 4. Radiação eletromagnética. I. Título.

CDD: 620.11297 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese aos meus pais, Kiyoshi Yasuda e Aparecida Hiroko Yasuda, e irmãos, Edson Massaru Yasuda e Alex Massaki Yasuda, os quais não mediram esforços em me apoiar em mais esta etapa de minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (USP, 2003), Bacharel em Física pela Universidade Estadual Paulista (Unesp, 2000).



*Siccome una giornata bene spesa dà lieto dormire,  
così una vita bene usata dà lieto morire.*

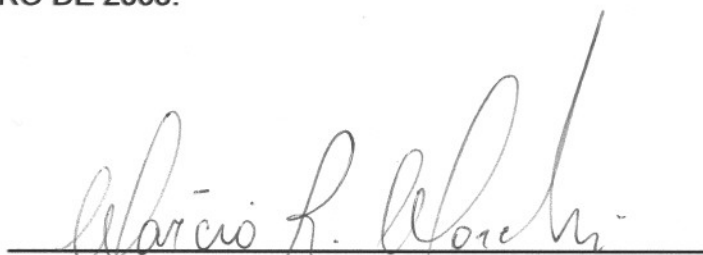
*Leonardo da Vinci*

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

MÁRCIO TSUYOSHI YASUDA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE FEVEREIRO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI

ORIENTADOR

PPG-CEM / UFSCar



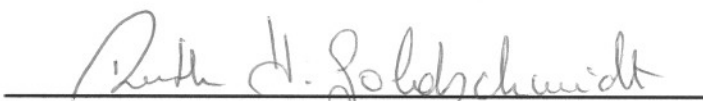
PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARGARIDA JURI SAEKI

IBB / UNESP



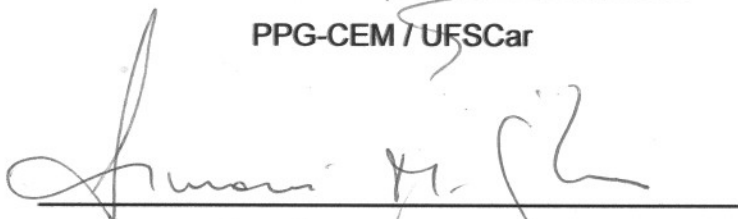
PROF. DR. OSMAR ROBERTO BAGNATO

LNLS



PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. RUTH HERTA G. A. KIMINAMI

PPG-CEM / UFSCar



PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. SIMONI MARIA GHENO

PPG-CEM / UFSCar



## AGRADECIMENTOS

Ao *Sr. Deus*.

Ao *Prof. Dr. Márcio R. Morelli* pela confiança depositada, orientação e amizade durante todo o doutorado. O seu apoio e incentivo foram fundamentais para a elaboração e conclusão desta tese.

Ao *Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho*, pela co-orientação e a disposição da infra-estrutura do Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas.

A *Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth H.G.A. Kiminami*, *Dr. Antônio Carlos C. Migliano*, *Sr. Luis Bernabe*, *Prof. Dr. Fernando M. A. Moreira* e *Prof. Dr. Jean Claude M'Peko* pelo apoio.

Ao amigo *Dr. Haroldo Lhou Hasegawa*, pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Matérias (DEMa), *MSc. Walter Aparecido Mariano*, *Sr. José Roberto Binoto*, *Sr. Leomar Scarpa*, *Sr. Diego Davi Coimbrão*, *Sra. Maria Helena Racy* e *Sr. Geraldo Biason Gomes* pela amizade e apoio técnico.

Aos colegas *Glauber*, *Simoni*, *Guilherme*, *Pollyane*, *Laís*, *Cláudia*, *Vânia*, *Camila*, *Thiago*, *Jonatas*, *Neto*, *Fernando*, *Manoel*, *Leonardo*, *Vinícius* e *Daniel* entre outros alunos e estagiários do DEMa ou PPG-CEM pela amizade, tornando ainda mais agradável todo o período do doutorado.

A *Sra. Maria Ventura* e *Sra. Maria Sueli Gagnini Gonçalves* pela amizade, carinho e cafezinhos de todas as manhãs, na copa do DEMa.

A querida *Lutieli da Silva Kosby* pela amizade, carinho e dedicação.

A *Fermag Ferritas Magnéticas Ltda* pela amostragem de ferrita comercial.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM).

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) pela bolsa concedida.



## RESUMO

A síntese por mistura de óxidos foi utilizada na produção de hexaferritas de bário dopadas substitucionalmente com íons titânio (**Ti**), cobalto (**Co**), e titânio e cobalto simultaneamente (**CT**). Estas hexaferritas foram processadas a fim de se avaliar as suas propriedades magnéticas e absorvedoras de radiação eletromagnética, na forma de pó e em compactos sinterizados. Compósitos entre estes pós e resina epóxi foram conformados em toróides para o estudo de permeabilidade em altas frequências, assim como de toróides de hexaferritas sinterizadas. O pó de hexaferrita de bário (**BaM**) foi obtido com coercividade de 3,45 kOe e as mesmas condições de sua síntese foram utilizadas para os diferentes tipos de dopagem nas frações atômicas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; e 1,0. Pós de hexaferritas **Ti** ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ) apresentaram as fases secundárias  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{20}$ , e coercividades entre 1,53 e 1,04 kOe. Pós de hexaferritas **Co** ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ) apresentaram as fases hexaferritas do tipo *W*, *Y* e *Z*, e coercividades entre 0,70 e 0,21 kOe. Pós de hexaferritas **CT** ( $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ) apresentaram a fase secundária  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e coercividades entre 0,09 e 1,06 kOe. Amostras sinterizadas por microondas atingiram densidades aparentes próximas às sinterizadas em forno elétrico, microestruturas mais homogêneas e coercividades iguais ou superiores. A heterogeneidade de grãos aumentou com o teor de dopante, onde as composições **Ti** apresentaram maior quantidade da fase hexaferrita do tipo *M*. Os toróides **BaM**, **Ti** e **CT** apresentaram dois picos de ressonância ferrimagnética, em 110 MHz e em 780 GHz. Nos toróides **Co** as fases hexaferritas distintas do tipo *M* contribuíram para tangentes de perda diferentes dos demais toróides. As tangentes de perda dos compósitos apresentaram os mesmos comportamentos observados nos respectivos toróides sinterizados, porém com intensidades inferiores, demonstrando suas menores capacidades absorvedoras. Todos os compósitos se mostraram eficientes na absorção de radiação eletromagnética em aproximadamente 12 GHz, sendo esta de até 20 dB.



## A STUDY ON THE INFLUENCE OF TITANIUM AND COBALT IONS IN THE MAGNETIC AND ELECTROMAGNETIC ABSORPTION PROPERTIES OF BARIUM HEXAFERRITE

### ABSTRACT

In this work Cobalt and Titanium doped Barium hexaferrites were synthesized by the ceramic method in order to study their use as electromagnetic absorbing materials in high frequencies. The dopants were used individually (**Ti** and **Co**) and with both simultaneously (**CT**). Ceramic characteristics and magnetic properties of calcined powders, as well as of their pellets sintered in electric and microwave furnaces were evaluated. For the high frequency permeability measurements, hexaferrites ring-shaped sintered and ring-shaped composites with the hexaferrite powders and epoxy resin were produced. Barium hexaferrite powder (**BaM**) presented 3.45 kOe of coercivity and the same synthesizing conditions were used in all hexaferrites with dopant atomic fractions of 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; and 1,0. In **Ti** hexaferrites ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ) microstructures there were  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{20}$  phases and they presented coercivities between 1,53 and 1,04 kOe. **Co** hexaferrites ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ) microstructures showed *W*, *Y* and *Z* hexaferrites types phases, with coercivities between 0,70 and 0,21 kOe. In **CT** hexaferrites ( $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ) it was presented  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  phase, with coercivities between 0,09 and 1,06 kOe was presented. Most of the pellets sintered in microwave furnace had apparent densities close to those of the pellets sintered in electric furnace and their coercivities were higher or equal. The grains heterogeneity increased with dopant quantities and the **Ti** microstructures presented more quantity of *M* type hexaferrites in comparison to other samples. The ring-shaped sintered samples of **BaM**, **Ti** and **CT** hexaferrites showed ferrimagnetic resonance peaks in 110 MHz and 780 GHz. In **Co** hexaferrites the presence of hexaferrites different from *M* type contributed to the different tangent loss in comparison to other hexaferrites. The tangent loss of composites showed the same peaks observed in the ring-shaped sintered samples but with smaller intensities. These composites showed absorption loss up to 20 dB in 12 GHz too.





## PUBLICAÇÕES

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. **Cerâmica**, v.53, p.404-410, 2007.

YASUDA, M. T.; GHENO, S. M.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Estudo do efeito de dopagens sobre a microestrutura de hexaferritas de bário e suas propriedades magnéticas. In: 7<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Pós-Graduação, 2007, São Carlos. Anais do 7<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Pós-Graduação, 2007.

MASCARO, M. B.; YASUDA, M. T.; MORELLI, M. R. Processamento e estudo de propriedades de hexaferritas de bário e compósitos hexaferritas de bário/resina epóxi. In: 7<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Iniciação Científica, 2007, São Carlos. Anais do 7<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Iniciação Científica, 2007.

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Efeito do excesso de Bário na formação da fase hexaferrita BaM. In: 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz de Iguaçu. Anais do 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Contribuição de Dopantes Substitucionais na Microestrutura de Hexaferritas do Tipo BaM. In: 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz de Iguaçu. Anais do 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Barium Hexaferrite Ceramic Powders Obtained by Combustion Method Associated to High Energy Milling. In: Fifth International Latin American Conference on Powder Technology, 2005, Salvador. Fifth International Latin American Conference on Powder Technology, 2005.

YASUDA, M. T.; HASEGAWA, H. L.; MORELLI, M. R. Avaliação das Condições de Processamento de Hexaferritas de Bário Dopadas com Cobalto e Titânio. In: 6<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Pós-Graduação, 2005, São Carlos. Anais do 6<sup>a</sup> Jornada Científica da UFSCar / Congresso de Pós-Graduação, 2005.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Magnetismo e Materiais Magnéticos.....	5
2.1.1 Histórico.....	5
2.1.2 Fundamentos Teóricos.....	7
2.1.3 Classificação Magnética dos Materiais.....	11
2.1.4 Propriedades Magnéticas.....	18
2.1.4.1 Propriedades Magnéticas Intrínsecas.....	19
2.1.4.2 Propriedades Magnéticas Extrínsecas.....	22
2.2 Cerâmicas Ferrimagnéticas.....	27
2.2.1 Hexaferrita de Bário.....	29
2.2.2 Hexaferrita de Bário Dopada.....	36
2.3 Radiação Eletromagnética.....	39
2.3.1 Absorção de Radiação Microondas.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Seleção das Matérias Primas.....	58
3.2 Síntese dos Pós Cerâmicos.....	60
3.2.1 Técnicas de Caracterização dos Pós Cerâmicos.....	63
3.2.1.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	64
3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66

3.2.1.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	68
3.2.1.4 Medidas Magnéticas.....	69
3.3 Preparação dos Compósitos Hexaferritas/Resina Epóxi.....	72
3.3.1 Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética.....	74
3.4 Conformação e Sinterização de Hexaferritas.....	77
3.4.1 Pastilhas para Medidas Magnéticas.....	79
3.4.1.1 Sinterização em Forno Elétrico.....	79
3.4.1.2 Sinterização em Forno de Microondas.....	81
3.4.2 Toróides para Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética.....	85
3.4.3 Técnicas de Caracterização dos Corpos Sinterizados.....	86
3.4.3.1 Método Hidrostático.....	87
3.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
3.4.3.3 Medidas Magnéticas.....	91
3.4.3.4 Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética.....	91
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
4.1 Características Cerâmicas dos Pós.....	95
4.2 Propriedades Magnéticas dos Pós.....	108
4.3 Características Cerâmicas e Microestruturais das Pastilhas Sinterizadas em Forno Elétrico e Forno Microondas.....	114
4.4 Propriedades Magnéticas das Pastilhas Sinterizadas em Forno Elétrico e Forno Microondas.....	145
4.5 Características Cerâmicas dos Toróides Sinterizados em Forno Elétrico	154
4.6 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Toróides Sinterizados em Forno Elétrico.....	154
4.7 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Compósitos Hexaferrita/Resina Epóxi – Analisador HP 4291A.....	163
4.8 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Compósitos Hexaferrita/Resina Epóxi – Analisador Agilent 8722ES.....	171
5 CONCLUSÕES.....	179
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	183
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185
GLOSSÁRIO.....	197

APÊNDICE A.....	199
APÊNDICE B.....	211
APÊNDICE C.....	215
APÊNDICE D.....	219



## INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Configurações estáveis e campo anisotrópico em função das constantes de anisotropia $K_1$ e $K_2$ [14,18].....	21
Tabela 2.2 - Classes das principais ferritas [26].....	28
Tabela 2.3 - Localização dos íons $Fe^{3+}$ em uma célula unitária de hexaferrita de Bário [19].....	33
Tabela 2.4 - Dados cristalográficos e propriedades magnéticas primárias (intrínsecas) de ferritas tipo $M$ , à temperatura ambiente [34]...	34
Tabela 2.5 - Principais radiações eletromagnéticas presentes no dia-a-dia em uma cidade de médio e grande porte [58].....	43
Tabela 2.6 - Bandas de radiação eletromagnética que compõem a radiação microondas [65].....	46
Tabela 3.1 - Códigos adotados para as hexaferritas produzidas e para uma hexaferrita de bário comercial.....	57
Tabela 3.2 - Procedência e grau de pureza dos reagentes químicos utilizados na obtenção das hexaferritas por mistura de óxidos.....	58
Tabela 3.3 - - Distribuição de tamanho de partículas para diferentes condições de mistura realizadas em um moinho de bolas.....	61
Tabela 4.1 - Resultados de área superficial e diâmetro médio das partículas das hexaferritas de bário. Valores médios de medidas em duplicata.....	99
Tabela 4.2 - Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.18 a 4.24. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente.....	127



Tabela 4.3 - Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.25 a 4.29. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente..... 136

Tabela 4.4 - Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.30 a 4.34. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente..... 144

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Momento de dipolo magnético ( $\vec{\mu} = \vec{p}_m$ ) e momento angular intrínseco ( $\vec{L}$ ) para um elétron [11].....	10
Figura 2.2 - Classificação magnética da maioria dos elementos químicos em temperatura ambiente [12].....	12
Figura 2.3 - Exemplos de arranjo dos momentos magnéticos e comportamento da susceptibilidade magnética $\chi_m$ para diferentes materiais de acordo com a classe magnética [12]....	13
Figura 2.4 - Esboço do comportamento da susceptibilidade magnética em relação à temperatura de um material. $T_N$ = temperatura de Néel e $T_C$ = temperatura de Curie. Adaptado da referência [13].....	15
Figura 2.5 - Direções de fácil e difícil magnetização na anisotropia magnetocristalina da estrutura de cobalto [12].....	20
Figura 2.6 - Loop de histerese formada pela magnetização (1° e 3° quadrantes) e desmagnetização (2° e 4° quadrantes) de um material magnético por um campo magnético $\vec{H}$ em ambos os sentidos. Adaptado da referência [1].....	23
Figura 2.7 - Esquema da divisão da magnetização em domínios. (a) monodomínio, (b) dois domínios, (c) quatro domínios e (d) domínios fechados [12].....	26
Figura 2.8 - Exemplo de paredes entre domínios magnéticos. (a) parede fina e (b) parede grossa [12].....	27
Figura 2.9 - Diagrama de composições das hexaferritas. <i>Me</i> representa um íon bivalente da primeira série de transição ou uma combinação de íons onde a valência total é dois. As fases <i>M</i> , <i>X</i> , <i>W</i> , <i>U</i> , <i>Z</i> e <i>Y</i> representam os diferentes tipos de hexaferritas apresentadas na Tabela 2.2, enquanto que os termos <i>F</i> e <i>S</i> representam a fase $BaFe_2O_4$ não magnética e uma ferrita com estrutura cúbica espinélio, respectivamente [31].....	30

Figura 2.10 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Onde $x$ representa a região de duas fases sólidas, $\bullet$ representa a região de uma fase sólida, $\Delta$ representa a região de fases sólida e líquida coexistindo e $\circ$ representa a região de uma fase líquida [31].....	31
Figura 2.11 - Representações da estrutura cristalina da hexaferrita do tipo $M$ com o elemento Bário como o elemento bivalente, ou seja, da hexaferrita de Bário [12,19].....	32
Figura 2.12 - Célula unitária da hexaferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), ilustrando seus respectivos blocos $RSR^*S^*$ e os sítios intersticiais em que se encontram os íons $\text{Fe}^{3+}$ [32].....	33
Figura 2.13 - Onda representativa de uma radiação eletromagnética [56].....	40
Figura 2.14 - Parte representativa ( $10^2$ Hz a $10^{20}$ Hz) do espectro de radiações eletromagnéticas [57].....	41
Figura 2.15 - Simulação para o caso hipotético do comportamento do coeficiente de reflexão com as grandezas relativas de permeabilidade e permissividade isoladamente e crescendo monotonamente com a frequência.....	49
Figura 2.16 - Polarizações dielétricas em resposta a frequência do campo elétrico. Os termos MW, IR, V e UV representam respectivamente as regiões de microondas, infravermelho, visível e ultravioleta [68].....	50
Figura 3.1 - Diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [51]. Os pontos azuis indicam as composições apresentadas na Tabela 3.1 e a letra $B$ indica a fase de composição $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{20}$ .....	56
Figura 3.2 - Diagrama de equilíbrio ternário do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$ [31]. Os pontos azuis indicam as composições apresentadas na Tabela 3.1. As composições tipo Y, W e Z referem-se a $\text{Ba}_2\text{CoFe}_{12}\text{O}_{22}$ , $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , respectivamente.....	56

Figura 3.3 - Fluxograma das etapas envolvidas no processamento de pós das hexaferritas e conformação de compósitos hexaferritas/resina epóxi. Os métodos utilizados para a caracterização física e estudo das propriedades das hexaferritas são também apresentados.....	60
Figura 3.4 - Difração com interferência destrutiva (a) e com interferência construtiva (b) de raios X por um cristal. Adaptado da referência [92].....	65
Figura 3.5 - (a) esquema de um microscópio eletrônico de varredura tradicional e (b) bolha de interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Adaptados da referência [94].....	67
Figura 3.6 - (a) Esquema resumido da aplicação do efeito Hall. (b) Sensor Hall do permeâmetro magnético. Adaptado da referência [97].	70
Figura 3.7 - Exemplo de <i>loop</i> de histerese obtido pelo permeâmetro magnético passo a passo.....	72
Figura 3.8 - Moldes de teflon utilizados para a conformação dos compósitos de hexaferrita de bário/resina epóxi e exemplos de toróides conformados.....	73
Figura 3.9 - (a) Configuração da geração do fluxo de sinal para as medidas de impedância e cálculo da permeabilidade [98]. (b) Porta-amostras acoplado a estação de teste do HP 4291A para as medidas em toróides.....	75
Figura 3.10 - (a) Analisador de sinais Agilent 8722ES acoplado ao porta-amostras PC-7 e disposto para medidas via técnica da linha de transmissão/reflexão e (b) esquema das múltiplas reflexões nas interfaces entre o ar (I e III) e a amostra (II) por um guia de onda.....	77
Figura 3.11 - Fluxograma das etapas de conformação e sinterização de toróides e pastilhas de hexaferritas. Os métodos utilizados para a caracterização das amostras sinterizadas são também apresentados.....	78

Figura 3.12 -Variação microestrutural no processo de sinterização. (a) partículas do pó prensado. (b) Difusão no contato entre as partículas e formação de poro no início da sinterização. (c) Com a sinterização contínua, o poro muda de forma e tamanho. (d) Região ampliada entre grãos durante a difusão atômica [102].....	79
Figura 3.13 - (a) molde utilizado para a conformação de amostras em toróides e (b) toróides sinterizados com a altura recomendada para as medidas de permeabilidade magnética no equipamento HP 4291A.....	85
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica em relação ao tempo de medida para as amostras (a) <b>BaM</b> , (b) <b>Ti1</b> , (c) <b>Co1</b> e (d) <b>CT1</b> .....	94
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X de pós de hexaferrita de bário produzido em laboratório ( <b>BaM</b> ) e comercial ( <b>Fer</b> ).....	95
Figura 4.3 - Difractogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com titânio ( <b>Ti</b> ), de fórmula geral $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ .....	96
Figura 4.4 - Difractogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com cobalto ( <b>Co</b> ), de fórmula geral $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ...	97
Figura 4.5 - Difractogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com cobalto e titânio simultaneamente ( <b>CT</b> ), de fórmula geral $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ .....	98
Figura 4.6 - Diâmetro médio das partículas dos pós de hexaferritas.....	100
Figura 4.7 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>BaM</b> e (b) da amostra <b>Fer</b> sem ter sido submetido a moagem.	102
Figura 4.8 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>Ti2</b> , (b) <b>Co2</b> e (c) <b>CT2</b> .....	103
Figura 4.9 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>Ti4</b> , (b) <b>Co4</b> e (c) <b>CT4</b> .....	104
Figura 4.10 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>Ti6</b> , (b) <b>Co6</b> e (c) <b>CT6</b> .....	105

Figura 4.11 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>Ti8</b> , (b) <b>Co8</b> e (c) <b>CT8</b> .....	106
Figura 4.12 - Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) <b>Ti10</b> , (b) <b>Co10</b> e (c) <b>CT10</b> .....	107
Figura 4.13 - <i>Loops</i> de histerese magnética das hexaferritas de bário em pó. (a) <i>Loops</i> de histerese e curvas de desmagnetização de hexaferritas sem dopantes, (b) histereses de hexaferritas dopadas com titânio, (c) histereses de hexaferritas dopadas com cobalto e (d) histereses de hexaferritas co-dopadas com cobalto e titânio.....	108
Figura 4.14 - Propriedades magnéticas dos pós de hexaferritas de bário. (a) Comportamento da indução magnética de saturação ( $B_S$ ) e remanência ( $B_R$ ) e (b) comportamento da coercividade dos pós com diferentes tipos e teores de dopagem.....	110
Figura 4.15 - Retração diametral (%R) das pastilhas das hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.....	115
Figura 4.16 - Densidade aparente (DA) das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.....	117
Figura 4.17 - Porosidade aparente (%PA) das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.....	118
Figura 4.18 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas <b>BaM</b> sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. Magnificação de 2000x.....	120

- Figura 4.19 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Fer** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase circulada em azul é identificada como sendo distinta da matriz e sua composição apresentada na Tabela 4.2, denominada por ( $\alpha$ ) em (a) e ( $\beta$ ) em (b). Magnificação de 400x..... 121
- Figura 4.20 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti2** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases em tons mais claros em (a) e (b) circuladas em azul são identificadas como ( $\chi$ ) e ( $\delta$ ), respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 800x..... 122
- Figura 4.21 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase de tom mais claro em (a), circulada em azul, é identificada como ( $\epsilon$ ) na Tabela 4.2. Magnificação de 400x..... 123
- Figura 4.22 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A composição do grão de tamanho exagerado em relação aos grãos da matriz em (a) e a fase de tom mais claro em (b), circulados em azul, são identificados como ( $\phi$ ) e ( $\gamma$ ) respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 400x..... 124
- Figura 4.23 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase de tom intermediário de cinza em (a), circulada em azul, é identificada como ( $\eta$ ) na Tabela 4.2, assim como a fase circulada em laranja na mesma micrografia identificada por ( $\iota$ ). Na micrografia (b), a fase circulada em azul é identificada por ( $\varphi$ ) na Tabela 4.2. Magnificação de 400x..... 125

- Figura 4.24 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases de maiores grãos (circuladas em azul) e em tom mais escuro (circuladas em laranja) são identificadas como ( $\kappa$ ) e ( $\lambda$ ) para (a) e ( $\mu$ ) e ( $\nu$ ) para (b), respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 400x..... 126
- Figura 4.25 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co2** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases com grãos maiores circuladas em azul e laranja em (a) e circuladas em azul em (b), são identificadas como ( $\omicron$ ), ( $\pi$ ) e ( $\theta$ ), respectivamente na Tabela 4.3. Magnificação de 400x..... 131
- Figura 4.26 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $\rho$ ), ( $\sigma$ ) e ( $\tau$ ); e ( $\upsilon$ ), ( $\varpi$ ) e ( $\omega$ ); na Tabela 4.3. Magnificação de 400x..... 132
- Figura 4.27 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a ( $\xi$ ) e a circulada em laranja corresponde a ( $\psi$ ); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a ( $\zeta$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a ( $\Lambda$ ) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x..... 133



- Figura 4.28 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a (B) e a fase circulada em laranja corresponde a (X); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a ( $\Delta$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a (E) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x..... 134
- Figura 4.29 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a ( $\Phi$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a ( $\Gamma$ ); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a (H) e a fase circulada em laranja corresponde a (I) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x..... 135
- Figura 4.30 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT2** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases aparentemente distintas da fase matriz circuladas em azul e laranja em (a) e em azul em (b) são identificadas como ( $\vartheta$ ), (K) e ( $\Lambda$ ), respectivamente na Tabela 4.4. Magnificação de 400x..... 138
- Figura 4.31 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases aparentemente distintas da fase matriz circuladas em azul e laranja em (a) e em azul em (b) são identificadas como (M), (N) e (O), respectivamente na Tabela 4.4. Magnificação de 400x..... 139

- Figura 4.32 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $\Pi$ ), ( $\Theta$ ) e (P); e ( $\Sigma$ ), (T) e (Y); na Tabela 4.4. Magnificação de 400x..... 140
- Figura 4.33 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $\varsigma$ ), ( $\Omega$ ) e ( $\Xi$ ); e ( $\Psi$ ), (Z) e ( $A\alpha$ ); na Tabela 4.4. Magnificação de 400x..... 141
- Figura 4.34 - Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $B\beta$ ), ( $X\chi$ ) e ( $\Delta\delta$ ); e ( $E\varepsilon$ ), ( $\Phi\phi$ ) e ( $\Gamma\gamma$ ); na Tabela 4.4. Magnificação de 400x..... 142
- Figura 4.35 - *Loops de histereses magnéticas* de pastilhas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas (MW): (a) **BaM** e (b) **Fer**..... 146
- Figura 4.36 - Histereses magnéticas de pastilhas **Ti** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas..... 148
- Figura 4.37 - Histereses magnéticas de pastilhas **Co** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas..... 150
- Figura 4.38 - Histereses magnéticas de pastilhas **CT** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas..... 150

Figura 4.39 - Indução magnética de saturação e remanente das pastilhas de hexaferritas sinterizadas em forno elétrico e forno microondas. Os pontos abertos indicam os valores para a pastilha <b>Fer</b> . (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.....	151
Figura 4.40 - Coercividade das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. Os pontos abertos indicados indicam os valores para a pastilha <b>Fer</b> . (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.....	152
Figura 4.41 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides <b>BaM</b> e <b>Fer</b> sinterizados a 1300°C em forno elétrico.....	156
Figura 4.42 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides <b>Ti</b> .....	157
Figura 4.43 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides <b>Co</b> .....	159
Figura 4.44 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides <b>CT</b> .....	161
Figura 4.45 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides de compósitos <b>BaM</b> , <b>Fer</b> e toróide de resina epóxi apenas.....	164
Figura 4.46 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas e tangentes de perda (c) dos toróides de compósitos <b>Ti</b> .....	166
Figura 4.47 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides de compósitos <b>Co</b> .....	167
Figura 4.48 - Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perda (c) dos toróides de compósitos <b>CT</b> .....	169
Figura 4.49 - Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos <b>BaM</b> e <b>Fer</b> .....	172

- Figura 4.50 - Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **Ti**..... 174
- Figura 4.51 - Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **Co**..... 175
- Figura 4.52 - Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **CT**..... 177



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$A$	- Área [ $m^2$ ]
$A$	- Ampère
a.C.	- Antes de <i>Cristo</i>
$b$	- Diâmetro externo do toróide [m]
$\vec{B}$	- Densidade de fluxo ou indução [Gauss]
$B_r$	- Densidade de fluxo remanente ou Remanência [Gauss]
$B_0$	- Amplitude do campo magnético [Gauss]
BET	- Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
BSE	- <i>Backscattering electrons</i> (elétrons retroespalhados)
$c$	- Velocidade da luz [ $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-2}$ ]
$c$	- Diâmetro interno do toróide [m]
$C$	- Constante de <i>Curie</i> [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$C_A$	- Constante
$d$	- Espessura [m]
$d_b$	- Diâmetro das bolas do meio de moagem [cm]
dB	- Decibéis
$d_{\text{BET}}$	- Diâmetro médio das partículas obtido pelo método BET [m]
d.C.	- Depois de <i>Cristo</i>
$D_f$	- Diâmetro interno do frasco para moagem [cm]
$D_t$	- Densidade teórica [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
$D_S$	- Diâmetro da pastilha sinterizada [m]
$D_0$	- Diâmetro da pastilha à verde [m]
DA	- Densidade aparente [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
DRX	- Difractometria por raios X
$e$	- Carga do elétron [ $-1,609 \cdot 10^{19} \text{ C}$ ]
$E$	- Empuxo
$\vec{E}$	- Campo elétrico [Volts $\text{m}^{-1}$ ]
$E_{\text{Abs}}$	- Densidade de energia absorvida [ $\text{J m}^{-3}$ ]
$E_{\text{MC}}$	- Energia de anisotropia magnetocristalina [J]

$E_0$	- Amplitude da onda elétrica [Volts $m^{-1}$ ]
EDS	- <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia por energia dispersiva)
$f$	- Frequência [Hz]
$f_{mr}$	- Ressonância ferromagnética
$\vec{F}$	- Força de <i>Lorentz</i> [N]
$g$	- Grama
$g$	- Aceleração da gravidade [ $m\ s^{-2}$ ]
$g_e$	- Fator de desdobramento espectroscópico [ $-\gamma\ \eta\ \mu^{-1}\ B^{-1}$ ]
$h$	- Constante de Planck [ $6,626069\ 10^{-34}\ J\ s$ ]
$h_a$	- Altura do toróide [m]
$\vec{H}$	- Campo magnético [Oe]
$H_c$	- Campo coercivo ou Coercividade [Oe]
$H_D$	- Campo desmagnetizante [Oe]
$H_E$	- Campo magnético efetivo [Oe]
$H_L$	- Campo de <i>Lorentz</i> [Oe]
$H_N$	- Campo de nucleação de domínios magnéticos internos [Oe]
$H_\phi$	- Campo de anisotropia polar [Oe]
$H_\varphi$	- Campo de anisotropia azimutal [Oe]
Hz	- Hertz
$I$	- Intensidade [ $W\ m^2$ ]
$\vec{I}$	- Corrente elétrica [A]
$J$	- Joule [N m]
$\vec{J}$	- Densidade de fluxo elétrico
$k_B$	- Constante de <i>Boltzman</i> [ $1,380658*10^{-23}\ J\ K^{-1}$ ]
K	- Kelvin
$K_{1,2,3...}$	- Constantes de anisotropia [ $J\ m^{-3}$ ]
$l$	- Comprimento [m]
$\vec{L}$	- Momento angular intrínseco dos elétrons [J s]
m	- Metro
$m_{AP}$	- Massa aparente [g]

$m_{APp}$	- Massa aparente do sólido [g]
$m_e$	- Massa do elétron [ $9,1083 \cdot 10^{-31}$ kg]
$m_i$	- Massa imersa [g]
$m_S$	- Massa seca [g]
$m_{Sp}$	- Massa seca do sólido poroso [g]
$m_{Sat}$	- Magnetização de saturação específica [ $T \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ]
$m_u$	- Massa úmida [g]
$\bar{M}^U$	- Magnetização [ $A \text{ m}^{-1}$ ]
$\bar{M}$	- Magnetização média [ $A \text{ m}^{-1}$ ]
$M_R$	- Magnetização remanente [ $A \text{ m}^{-1}$ ]
$M_S$	- Magnetização de saturação [ $A \text{ m}^{-1}$ ]
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
$n$	- Número de momentos magnéticos por unidade de volume [ $\text{m}^{-3}$ ]
N	- Newton [ $\text{Kg m s}^{-2}$ ]
$N_l$	- Número de <i>loops</i> circulares de correntes atômicas [ - ]
$N_D$	- Fator de desmagnetização [ - ]
NRS	- Algoritmo de Nicholson – Ross - Weir
Oe	- Oersted, unidade magnética no sistema cgs (centímetro, grama, segundos) [ $1\text{Oe} = 79,58 \text{ A m}^{-1}$ ]
OMS	- Organização Mundial da Saúde
$p$	- Número de efetivo de magnétons de Bohr [ - ]
$\rho_{AP}$	- Peso aparente do sólido [N]
$\rho_{APp}$	- Peso aparente do sólido poroso [N]
$\rho_f$	- Peso do fluido deslocado [N]
$\rho_{fp}$	- Peso do fluido nos poros [N]
$\rho_S$	- Peso do sólido [N]
$\rho_{Sp}$	- Peso do sólido poroso [N]
$\rho_u$	- Peso úmido [N]
$\bar{p}_m$	- Momento de dipolo magnético [ Gauss ]
$\bar{p}_e$	- Momento de dipolo elétrico [ V ]
P	- Pressão [Pa]



$\vec{P}$	- Densidade de momento de dipolo elétrico [ $V\ m^{-1}$ ]
$P_s$	- Pressão de saturação [Pa]
Pa	- Pascal [ $N/m^2$ ]
PVAI	- Álcool Polivinílico
$r_{Fe}$	- Raio iônico do ferro ( $Fe^{3+}$ ) [m]
$r_{Co}$	- Raio iônico do cobalto ( $Co^{2+}$ ) [m]
$r_{Ti}$	- Raio iônico do titânio ( $Ti^{4+}$ ) [m]
$r_M$	- Raio atômico médio [m]
R	- Reflexão
RF	- Radiofrequência
S	- Superfície
S	- Momento angular de spin [J s]
$\vec{S}$	- Vetor de <i>Poyting</i>
$S_{1,1}$	- Sinal refletido [Volts]
$S_{2,1}$	- Sinal transmitido [Volts]
$S_{BET}$	- Área superficial determinada pelo método BET [ $m^2\ g^{-1}$ ]
SE	- <i>Secondary electrons</i> (elétrons secundários)
SHS	- <i>Self-propagation high-temperature synthesis</i> (Síntese por reação de combustão)
t	- Tempo [s]
$\tan\delta_e$	- Tangente de perda dielétrica [ - ]
$\tan\delta_m$	- Tangente de perda magnética [ - ]
T	- Temperatura [ $^{\circ}C$ ]
$T_C$	- Temperatura de <i>Curie</i> [ $^{\circ}C$ ]
$T_N$	- Temperatura de <i>Néel</i> [ $^{\circ}C$ ]
$v_f$	- Volume do fluido deslocado [ $m^3$ ]
$v_{fp}$	- Volume do fluido nos poros [ $m^3$ ]
$\vec{v}$	- Velocidade [ $m\ s^{-1}$ ]
V	- Volume [ $m^3$ ]
X	- Fração atômica do elemento substituído na composição química [ - ]
$\omega_L$	- Frequência de <i>Larmor</i> [Hz]

W	- Watt [Ohm A <sup>2</sup> ]
Z	- Impedância [Ohm]
$\alpha$	- Constante de <i>Weiss</i> [ - ]
$\beta_{1,2}$	- Constantes [ - ]
$\chi_m$	- Susceptibilidade magnética [ - ]
$\chi_e$	- Susceptibilidade dielétrica [ - ]
$\varepsilon$	- Permissividade dielétrica [C <sup>2</sup> m <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon_r$	- Permissividade relativa ( $\varepsilon_r = \varepsilon \varepsilon_0^{-1}$ )
$\varepsilon_0$	- Permissividade do vácuo [8,854238*10 <sup>-12</sup> C <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> ]
$\phi$	- Ângulo polar da magnetização [ ° ]
$\gamma$	- Razão giromagnética [ - ]
$\Gamma_{1,2,3,\dots}$	- Amplitude da reflexão parcial [ - ]
$\eta$	- Impedância normalizada [ - ]
$\lambda$	- Comprimento de onda [m]
$\mu$	- Permeabilidade magnética [N A <sup>-2</sup> ]
$\mu_r$	- Permeabilidade relativa [ $\mu_r = \mu \mu_0^{-1}$ ]
$\mu_B$	- <i>Magnéton de Bohr</i> [0,927 10 <sup>-23</sup> A m <sup>2</sup> ]
$\mu_0$	- Permeabilidade do vácuo [4 $\pi$ 10 <sup>-7</sup> N A <sup>-2</sup> ]
$\varphi$	- Ângulo azimutal da magnetização [ ° ]
$\theta$	- Ângulo de difração [ ° ]
$\Theta$	- Constante de temperatura [°C]
$\rho$	- Densidade de carga [C m <sup>-3</sup> ]
$\rho_f$	- Densidade do fluido [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	- Densidade do sólido [kg m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{APP}$	- Densidade aparente sólido poroso ( $\rho_{APP} = DA$ ) [kg m <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	- Condutividade dielétrica ( $2\pi f\varepsilon''$ ) [Ohm <sup>-1</sup> ]
$\omega_{cr}$	- Velocidade angular crítica [rad s <sup>-1</sup> ]
$\varsigma$	- Constante de carga positiva [ - ]
%PA	- Porosidade aparente [%]
%R	- Retração diametral [%]



## 1 INTRODUÇÃO

O magnetismo foi um dos primeiros fenômenos físicos que levaram a humanidade a se interessar pelo interior da matéria. A primeira observação da ação do magnetismo ocorreu com a descoberta do ímã natural, a magnetita. Uma de suas aplicações mais antigas e conhecidas é a orientação de uma agulha imantada pelo campo magnético da Terra, sendo este o princípio de funcionamento da bússola. O uso da bússola foi fundamental para o sistema de navegação utilizado por desbravadores do mundo antigo por centenas de anos. Após o século XIX, com a descoberta e a compreensão da relação do magnetismo com o campo elétrico, os materiais magnéticos tiveram inúmeras aplicações tecnológicas, onde se destacaram os motores e os geradores elétricos.

Hoje os materiais magnéticos estão presentes em nosso dia-a-dia de diversas formas como em ímãs de geladeira, meios de gravação magnética (fitas cassetes, cartões magnéticos), dispositivos eletromagnéticos (motores elétricos), dispositivos acústicos (alto-falantes), etc. Além dos usos tradicionais dos materiais magnéticos, outras aplicações promissoras estão merecendo destaque na comunidade científica como, por exemplo, o uso de nanopartículas magnéticas na física médica, de partículas magnéticas porosas no controle de desastres ambientais, proteção contra radiação eletromagnética e as mais recentes descobertas: a capacidade refrigeradora dos materiais magnéticos sob alta pressão (efeito magnetocalórico) e o efeito da magnetoresistência gigante.

Dentre os materiais magnéticos encontram-se a classe dos materiais cerâmicos ferrimagnéticos compostos por óxidos de ferro, denominados ferritas. As ferritas despertaram as atenções dos pesquisadores a partir de 1950 e vieram sendo exaustivamente estudadas desde então. Apesar das ferritas apresentarem valores de magnetização de saturação inferiores às das ligas ferromagnéticas, elas apresentam vantagens em relação a estas, destacando-se a aplicabilidade em altas frequências ( $\geq 200$  kHz), baixo custo, resistência térmica e resistência à corrosão. Dentro das possíveis composições

que geram o efeito ferrimagnético encontram-se as ferritas de estrutura cristalina hexagonal, chamadas hexaferritas.

As hexaferritas, também conhecidas como ferritas duras devido à necessidade de um alto campo desmagnetizante para levar sua indução magnética a zero (alta coercividade), são usualmente aplicadas como magnetos para diversos fins, entre eles os geradores elétricos, os sistemas de gravações magnéticas e, recentemente, em sistemas que envolvem dispositivos para microondas como filtros e absorvedores, entre outros.

Assim, como qualquer outro material, as hexaferritas têm suas propriedades dependentes de sua composição química e microestrutural. Conseqüentemente, as propriedades dependem também dos processos de produção utilizados para obter as hexaferritas. Diante deste fato, pesquisas vêm sendo realizadas nestas frentes, a fim de serem obtidas melhores propriedades, principalmente as magnéticas.

Devido ao crescente interesse da comunidade científica e da sociedade em geral em avaliar os possíveis efeitos danosos à saúde humana que as radiações eletromagnéticas (cada vez mais presentes em nosso dia-a-dia) possam causar, diversos trabalhos científicos estão sendo publicados referentes a esse assunto. Dentre estes trabalhos pode-se citar os que envolvem o estudo de promissores absorvedores de radiação eletromagnética, baseados em fases hexaferritas de bário.

Com isso, a presente tese de doutorado intitulada “*ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS TITÂNIO E COBALTO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS DE HEXAFERRITA DE BÁRIO*” buscou contribuir para com a comunidade científica com resultados e discussões no que tange as conseqüências de dopantes substitucionais em hexaferritas, principalmente sobre suas propriedades mais importantes: as magnéticas e absorvedoras de radiação eletromagnética.

As condições de processamento de hexaferritas de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) dopadas com íons titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ), cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ), e titânio e cobalto simultaneamente, substitucionalmente aos íons ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) foram avaliadas,

assim como a formação das fases secundárias e de suas contribuições sobre as propriedades magnéticas e absorvedoras. As co-dopagens das hexaferritas de bário por íons cobalto e titânio têm sido extensivamente abordadas na literatura científica, porém, são raras as pesquisas que visaram avaliar a possibilidade de obtenção da fase hexaferrita de bário com cada elemento isolado em sua estrutura cristalina, assim como as fases geradas e suas contribuições sobre as suas propriedades. Com o uso de dopantes as possibilidades de aplicações das hexaferritas se tornam maiores, uma vez que características de ferritas duras ou moles podem ser obtidas.

Este trabalho baseou-se na síntese de hexaferritas de bário com três dopagens distintas e com cinco diferentes frações atômicas para cada dopagem pelo método cerâmico tradicional, que consiste de mistura de óxidos precursores seguido de calcinação. As fases cristalinas resultantes foram analisadas e, tanto as amostras na forma de pó como as sinterizadas em dois distintos tipos de sinterização (forno convencional e forno microondas) tiveram suas propriedades magnéticas e absorvedoras de radiação eletromagnética na faixa de microondas determinadas.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 O Magnetismo e os Materiais Magnéticos

#### 2.1.1 Histórico

O magnetismo e a eletrostática são as únicas forças que podem atrair ou repelir objetos. Ao contrário da eletrostática, no magnetismo uma carga isolada não ocorre, ele é sempre encontrado em pares de igual efeito e de sinais opostos, denominados pólos norte (N) e sul (S). Um campo magnético (magnetismo) é gerado por um corpo magnético como resultado do alinhamento dos momentos magnéticos do material, ou devido a uma corrente elétrica fluindo sobre um condutor [1].

O campo magnético gerado pelos materiais magnéticos foi observado pela humanidade muito tempo antes da descoberta da relação entre o magnetismo e a eletricidade. Porém, este fenômeno é mais complexo em materiais policristalinos devido a sua dependência de diversos fatores com as características estruturais do material, de dopagem, entre outros.

A magnetita, um ímã natural de composição  $Fe_3O_4$ , foi o primeiro material magnético relatado pela história da humanidade. Este feito ocorreu com a percepção da atração de fragmentos de ferro pela magnetita por habitantes de uma região da Turquia Antiga denominada Magnésia, de onde provém o nome do ímã natural. Apesar de serem encontrados evidências de experimentos com o magnetismo realizados pelos gregos por volta de 800 a.C., o primeiro uso prático destas foi realizado pelos chineses centenas de anos após (200 d.C.), com a criação da maior invenção da época: a bússola [2,3].

As aplicações do magnetismo eram restritas até o século XVII, apesar de sua indiscutível importância nas navegações no início da era moderna. Entre os séculos XVIII e XIX foi descoberta a correlação entre o magnetismo e a eletricidade surgindo, a partir de então, o termo científico eletromagnetismo. Com a descoberta desta relação, modelos teóricos foram extensivamente estudados por grandes cientistas mundialmente reconhecidos como *Hans*



*Christian Oersted, André Marie Ampère, Michael Faraday, Joseph Henry, Nikola Tesla*, entre outros não menos importantes. Dentre os resultados destes estudos se destacam as leis de Biot-Savart, de Ampère, de Faraday e a de Lenz, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento dos geradores elétricos e dispositivos eletroeletrônicos [2-5].

A correlação entre o magnetismo e a eletricidade fez com que a comunidade científica voltasse a se interessar pelo estudo de materiais magnéticos, devido às suas promissoras aplicações tecnológicas. Diante do crescimento pelo interesse por materiais magnéticos, muitos centros de pesquisa se empenharam na descoberta de novos magnetos e na otimização de seus processos de produção. No século XX foram descobertos os principais ímãs encontrados comercialmente, como as ligas AlNiCo (1930), as ferritas (1950) e as ligas terras raras (SmCo em 1960 e NdFeB em 1983) [2].

Os materiais magnéticos hoje podem ser classificados em três categorias de aplicação tecnológica, cada uma abrangendo uma região de coercividade ( $H_C$ ): materiais magnéticos moles ( $H_C$  menores que  $\sim 10^3 \text{ Am}^{-1}$ ), materiais magnéticos duros (ímãs) ( $H_C$  maiores que  $\sim 10^4 \text{ Am}^{-1}$ ) e materiais magnéticos para gravação magnética ( $H_C$  entre  $\sim 10^3 \text{ Am}^{-1}$  e  $\sim 10^4 \text{ Am}^{-1}$ ) [3].

Os magnetos moles são usualmente utilizados por equipamentos que necessitam produzir um alto fluxo magnético gerado por uma corrente elétrica, ou para produzir uma grande indução magnética ao serem submetidos a um campo elétrico externo, com o mínimo de dissipação de energia. Entre as aplicações dos magnetos moles se destacam os dispositivos de baixa frequência como, por exemplo, os transformadores e geradores. Já os magnetos duros são conhecidos pela capacidade de reterem um campo magnético constante e seus maiores consumidores são as indústrias de motores elétricos e alto-falantes [2,3,6].

A terceira categoria de materiais magnéticos surgiu há algumas décadas e adquiriu grande importância devido ao crescimento da indústria eletrônica. Os meios de gravação magnética são produzidos pela deposição de uma emulsão de partículas magnéticas sobre uma superfície ou pela evaporação a vácuo de filmes finos. Este meio com partículas magnéticas possibilita o armazenamento

de informações contidas em sinais elétricos, pela alteração de seu estado de magnetização e, conseqüentemente, a recuperação das informações gravadas é feita pela indução de uma corrente elétrica com o movimento do meio magnético. A gravação magnética é a melhor tecnologia da eletrônica para o armazenamento de informações até o momento, estando presentes no cotidiano como em cartões magnéticos, discos rígidos de computadores, sistemas mistos óptico-magnéticos, entre outros [2,3,6].

### 2.1.2 Fundamentos teóricos

Os materiais respondem a um campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) com a mudança em seu momento de dipolo magnético ( $\vec{p}_m$ ), de forma similar a resposta dos materiais a um campo elétrico aplicado ( $\vec{E}$ ) pela criação dos dipolos elétricos ( $\vec{p}_e$ ), como apresentado nas equações 2.1 e 2.2 respectivamente [7].

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} = n \vec{p}_m \quad (2.1)$$

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} = n \vec{p}_e \quad (2.2)$$

Os termos  $\vec{M}$  e  $\vec{P}$  das equações 2.1 e 2.2 representam respectivamente a densidade de momento de dipolo magnético macroscópica (também conhecida como magnetização) e a densidade de momento de dipolo elétrico, onde  $n = N/V$  (número de dipolos/volume do material). Os coeficientes de correlação entre as densidades de dipolo e os campos magnético e elétrico aplicado,  $\chi_m$  e  $\chi_e$ , são respectivamente denominados de susceptibilidade magnética e susceptibilidade elétrica [7].

A resposta do material ao ser exposto a um campo magnético pode também ser representada pela densidade de fluxo magnético ( $\vec{B}$ ), também conhecida como indução magnética. Observa-se que  $\vec{B}$  está relacionada à magnetização e ao campo magnético aplicado por meio da permeabilidade

magnética ( $\mu$ ), como apresentado nas expressões 2.3 e 2.4 para o sistema *mks* (metros, kilogramas e segundos) e *cgs* (centímetros, gramas e segundos) respectivamente [1,7-9].

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi_m \vec{H}) = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu\vec{H} \quad (2.3)$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = \vec{H} + 4\pi\chi_m \vec{H} = (1 + 4\pi\chi_m)\vec{H} \quad (2.4)$$

O termo  $\mu_0$  na equação 2.3 representa a permeabilidade magnética no vácuo ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ henry/m}$ ). Usualmente a permeabilidade magnética é representada pela permeabilidade relativa  $\mu_r = \mu / \mu_0$ , a qual está relacionada à susceptibilidade magnética pela expressão  $\mu_r = (1 + \chi_m)$ , como observado na equação 2.3. No sistema de unidades internacional (SI), o termo  $\mu_0\vec{M}$  tem a mesma unidade de  $\vec{B}$  (T, tesla) e, no sistema *cgs*, o termo  $4\pi\vec{M}$  tem a mesma unidade de  $\vec{B}$  (G, gauss) [1,7-9].

De diferentes formas, tanto a susceptibilidade magnética quanto a permeabilidade magnética descreve o comportamento do material ao ser submetido a um campo magnético. Em geral, estes parâmetros são tensores, uma vez que eles relacionam dois componentes vetoriais não necessariamente paralelos, ou seja, a indução magnética de um determinado material não está sempre direcionada com o campo magnético externo.

Em termos microscópicos, o magnetismo nos materiais deriva de momentos magnéticos atômicos, os quais provêm de movimentos circulares de correntes atômicas. Considerando um número  $N$  de átomos com seus orbitais atômicos alinhados ao longo de certa direção no material (movimentos circulares de correntes atômicas), pode ser utilizada a equação 2.5 de um solenóide para descrever a indução magnética dentro do material sem a presença de um campo magnético externo [7-9].

$$\vec{B} = \mu_0\vec{M} = \mu_0\left(\frac{N}{l}\right)\vec{I} \quad (2.5)$$

Onde  $N$  representa o número de voltas (*loops*),  $l$  o comprimento do solenóide e  $I$  a corrente elétrica sob o fio. Ao considerar as escalas microscópicas, pode-se afirmar que  $N$  representa o número de *loops* circulares de correntes atômicas,  $l$  representa o comprimento dos átomos com seus orbitais atômicos alinhados e  $I$  representa a corrente microscópica de cada orbital atômico [7-9].

Como já apresentado na equação 2.1, tem-se que  $M = n\mu_m$  e  $n = N/V = N/Al$ , onde  $A$  é a área dos *loops* de corrente atômica, logo da equação 2.5 se obtém  $M = (N/l)I = (N/Al)\mu_m$ , o que implica que  $\mu_m = IA$ . Assim sendo, verifica-se que o magnetismo de um material sólido provém de correntes microscópicas, o que possibilita determinar o momento de dipolo magnético a partir do conhecimento da corrente confinada no alinhamento e de sua área [7-9].

Uma outra contribuição para a corrente microscópica e, conseqüentemente, para o fenômeno magnetismo de um material, se deve aos *spins* dos elétrons (rotação do elétron em torno de seu próprio eixo), ou seja, proveniente da interação entre o *spin* do elétron e momento angular intrínseco dos elétrons ( $L$ ). Ambas as contribuições, do momento de dipolo magnético ( $\mu_m$ ) e a da contribuição devido a interação spin-órbita, estão relacionados entre si por um termo  $\gamma$  denominado razão giromagnética, como apresentada na equação 2.6 para o sistema de um elétron [7-10].

$$\gamma = \frac{\mu_m}{L} = \frac{e}{2m_e} \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, o símbolo  $e$  representa a carga do elétron e  $m_e$  a massa do elétron. Uma vez que  $e$  constitui-se de um número negativo ( $-1,602 \times 10^{-19} C$ ),  $L$  e  $\mu_m$  estão em direções opostas no orbital de um elétron, como ilustrado na Figura 2.1 onde o momento de dipolo magnético ( $\mu_m$ ) é representado por  $\mu$ . Em casos como este, onde o valor da razão

giromagnética é constante, o magnetismo provém dos movimentos orbitais dos elétrons [9,10,11].

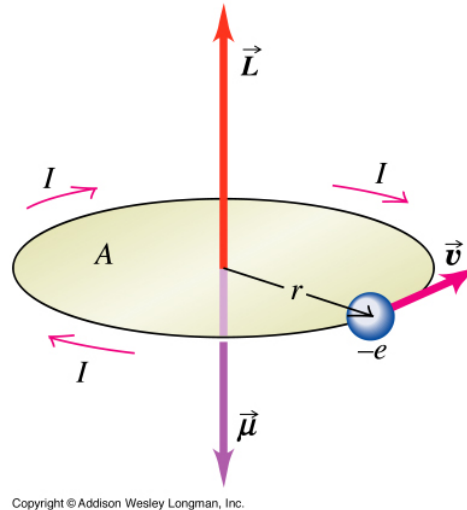


Figura 2.1 Momento de dipolo magnético ( $\vec{\mu} = \vec{p}_m$ ) e momento angular intrínseco ( $\vec{L}$ ) para um elétron [11].

Levando em consideração a força de *Lorentz* da equação 2.7 sobre um elétron em uma órbita circular, uma precessão do momento angular do elétron ocorre com uma frequência angular na direção da indução magnética, assim como no vetor momento magnético. Este movimento de precessão, conhecida como precessão de *Larmor*, tem sua frequência (frequência de *Larmor*,  $\omega_L$ ) expressa pela equação 2.8 [7-10].

$$\vec{F} = e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.7)$$

$$\omega_L = -\frac{\vec{p}_m \times \vec{B}}{L} = -\gamma \vec{B} = -\frac{e}{2m_e} \vec{B} \quad (2.8)$$

O momento de dipolo magnético ( $\vec{p}_m$ ) é denominado de momento de dipolo magnético induzido, uma vez que ocorre devido a corrente gerada pelo campo magnético externo e este momento se opõe a direção do campo. O

momento magnético angular intrínseco, devido à interação spin-órbita, é o responsável pelo comportamento paramagnético e ferromagnético dos átomos, onde elétrons desemparelhados apresentam momentos de *spin* alinhados ao momento angular intrínseco dos elétrons.

O momento de dipolo magnético permanente para um elétron simples, associado também ao momento de *spin*, é denominado de *magnéton de Bohr* ( $\mu_B$ ) em termos quânticos, como apresentado na equação 2.9, onde o termo  $\eta = h/2\pi$  e  $h$  é a constante de *Planck* ( $6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$ ) [7-10].

$$\mu_B = \frac{e\eta}{2m_e} = 0,927 \times 10^{-23} (J/T \text{ ou } A \cdot m^2) \quad (2.9)$$

Até este ponto, a abordagem do magnetismo em materiais abrangeu apenas a origem do magnetismo em átomos não interagentes, sendo este devido apenas aos momentos de dipolo magnéticos e ao momento angular dos elétrons nos átomos isoladamente. Este magnetismo ocorre em todos os materiais, porém em determinadas classes de materiais como os ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, outras contribuições devido a interação entre os átomos influenciam na magnetização, conforme será abordado no subcapítulo 2.1.3.

### 2.1.3 Classificação Magnética dos Materiais

Todos os elementos químicos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento magnético, mais especificamente de acordo com a sua susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ). Esta grandeza descreve o comportamento do material ao ser submetido a um campo magnético externo (equação 2.1).

São cinco as classes magnéticas: materiais diamagnéticos, materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. A Figura 2.2 ilustra a classificação magnética de grande parte dos elementos químicos da tabela periódica em temperatura ambiente, sendo que a maioria dos elementos é classificada como paramagnética ou diamagnética [1,7,12].

1 H	<input type="checkbox"/> Ferromagnético <input type="checkbox"/> Antiferromagnético																2 He						
3 Li	4 Be	<input type="checkbox"/> Paramagnético <input type="checkbox"/> Diamagnético																5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac																					
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							

Figura 2.2 Classificação magnética da maioria dos elementos químicos em temperatura ambiente [12].

### *Materiais Diamagnéticos.*

Um material diamagnético possui uma susceptibilidade magnética pequena e negativa, independente da temperatura (Figura 2.3 (a)). Nesta classe de materiais, os átomos não têm uma rede de momentos magnéticos quando não há um campo magnético presente e, quando submetido a um campo magnético externo, produz uma magnetização na direção oposta a este. Isto ocorre devido à presença apenas dos momentos de dipolo magnético induzidos, onde uma corrente finita é gerada na direção oposta ao redor do núcleo, como descrito no subcapítulo 2.1.2 [7-9,12].

A susceptibilidade magnética dos diamagnéticos, segundo o resultado clássico de *Langevin*, é dada pela equação 2.10. O comportamento diamagnético ocorre em todos os materiais, portanto, este é encoberto por outros efeitos mais pronunciados em outras classes de materiais magnéticos [7-9].

$$\chi_m = \frac{\mu_0 N}{B} \frac{p}{p_m} \quad (2.10)$$

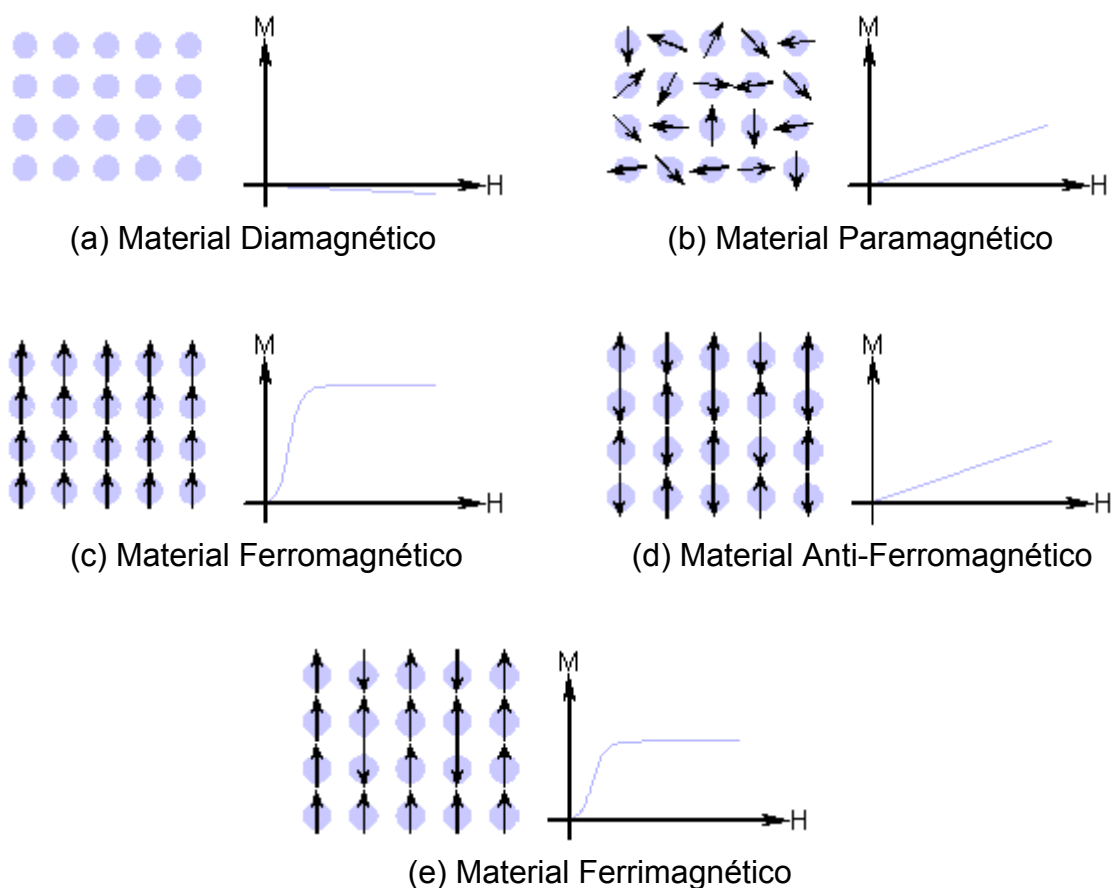


Figura 2.3 Exemplos de arranjo dos momentos magnéticos e comportamento da susceptibilidade magnética  $\chi_m$  para diferentes materiais de acordo com sua classe magnética [12].

#### *Materiais Paramagnéticos.*

Os materiais paramagnéticos abrangem a maioria dos elementos químicos (Figura 2.1), sendo muitos os modelos que explicam os efeitos do paramagnetismo. Segundo o modelo de *Langevin*, o qual engloba os materiais com elétrons localizados não interagentes, cada átomo tem um momento magnético que é randomicamente orientado como resultado de uma agitação térmica [7-10,12].

Ao ser submetido a um campo magnético, o material paramagnético sofre um leve alinhamento dos momentos magnéticos, o qual resulta em uma pequena magnetização na direção do campo aplicado, como ilustrado na Figura 2.3 (b).



No caso dos materiais paramagnéticos, tem-se a contribuição dos momentos de dipolo permanentes se sobressaindo aos induzidos, sendo os momentos magnéticos representados em termos de magnéton de *Bohr*, como apresentado na equação 2.11. Este comportamento é conhecido como lei de *Curie*, onde  $C$  é uma constante (constante de *Curie*) [7-9,12].

$$\chi_m \cong \frac{Np^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.11)$$

O símbolo  $p$  na equação 2.11 representa o número efetivo de magnétons de *Bohr*  $\mu_B$  e  $k_B$  é a constante de *Boltzmann* ( $1,380 \times 10^{-23} J/K$ ).

O comportamento paramagnético é dependente da temperatura, ou seja, com aumento da temperatura ( $T$ ) e, conseqüentemente, da agitação térmica, torna-se mais difícil o alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos, diminuindo a susceptibilidade magnética (Figura 2.4) [7-9,12].

Os materiais que obedecem esta lei são materiais que têm os momentos magnéticos localizados em sítios iônicos ou atômicos e onde não há uma interação entre os momentos magnéticos vizinhos.

A lei de *Curie* é um caso especial da lei de *Curie – Weiss* (equação 2.12) que incorpora uma constante de temperatura ( $\Theta$ ) e, é derivado da teoria de *Weiss* proposto para materiais ferromagnéticos, que leva em conta o efeito da interação entre os momentos magnéticos [1,7,8,12].

$$\chi_m = \frac{C}{T + \Theta} \quad (2.12)$$

A constante de temperatura  $\Theta$  na equação 2.12 pode ser positiva, negativa ou zero. Quando  $\Theta = 0$ , a lei de *Curie – Weiss* recai sobre a lei de *Curie*, mencionado anteriormente na equação 2.11 e, quando  $\Theta \neq 0$ , existe uma interação entre os momentos magnéticos vizinhos e o material é somente paramagnético em uma temperatura acima da constante  $\Theta$  [1,7,8,12].

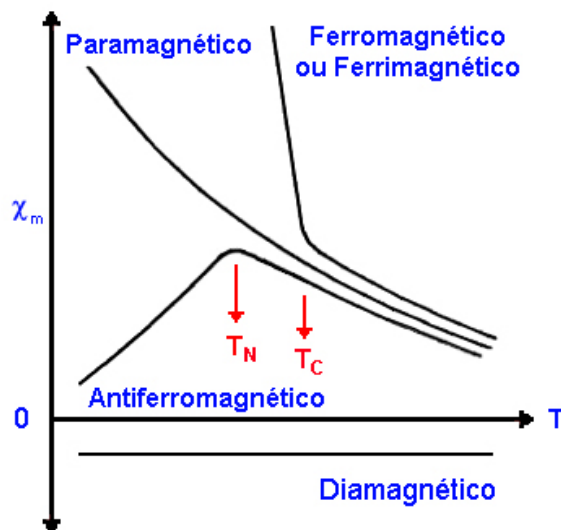


Figura 2.4 Esboço do comportamento da susceptibilidade magnética em relação à temperatura de um material.  $T_N$  = temperatura de Néel e  $T_C$  = temperatura de Curie. Adaptado da referência [13]

A equação de Curie – Weiss (2.12) é válida apenas quando o material pode se encontrar em um estado paramagnético e este não é um metal cujos elétrons que contribuem para o momento magnético não estão localizados, ou seja, estão livres em uma banda de condução [1,7,8,12].

Um outro modelo, o qual abrange materiais cujos elétrons estão livres e interagem para uma banda de condução (maioria dos metais paramagnéticos) é o modelo de Pauli. No modelo de Pauli a banda de elétrons livres, sob a influência de um campo magnético, sofre um desequilíbrio entre os elétrons de spins opostos levando a uma pequena magnetização na direção do campo magnético. Neste caso a susceptibilidade magnética é independente da temperatura, a não ser que a estrutura de banda eletrônica seja afetada [12].

#### *Materiais Ferromagnéticos.*

A magnetização dos materiais ferromagnéticos (ou ferromagnetismo) ocorre com a interação entre os momentos magnéticos atômicos, alinhando-se paralelamente um com o outro, em uma rede com os átomos organizados. Este alinhamento resulta em uma susceptibilidade magnética alta e positiva,

baseado na teoria clássica do postulado de *Weiss*. Além das interações, os átomos dos ferromagnéticos possuem momentos magnéticos espontâneos, como ilustrado na Figura 2.3 (c) [1,7,8,12].

O postulado de *Weiss* cita a presença de domínios magnéticos dentro do material de mesma intensidade de magnetização, porém não necessariamente de mesmas direções. O movimento destes domínios determina como o material responde ao campo magnético, sendo assim, a susceptibilidade magnética se torna dependente do campo magnético aplicado assim como da microestrutura do material. Em razão desta dependência, os materiais ferromagnéticos são usualmente comparados entre eles pela magnetização de saturação (magnetização onde todos os domínios magnéticos estão alinhados,  $M_s$ ) ao invés da susceptibilidade magnética [1,7,8,12,14].

Da equação 2.12 de *Curie – Weiss*, temos que, para um material ferromagnético ou ferrimagnético, a temperatura de transição ( $\theta$ ) é positiva ( $\theta > 0$ ) e o comportamento ferromagnético ou ferrimagnético ocorre apenas em temperaturas inferiores a esta temperatura, que para este caso passa a se chamar temperatura de *Curie* ( $T_C$ ). Abaixo da temperatura de *Curie* estes materiais passam a se comportar como os materiais paramagnéticos, como observado na Figura 2.4 e na equação 2.13 [1,7,8,12,14].

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_C} = \frac{Ng_e^2 S(S+1)\mu_B^2}{3k_B} \left( \frac{1}{T - T_C} \right) \quad (2.13)$$

Na equação 2.13,  $g_e = -\gamma\hbar/\mu_B$  é o fator de desdobramento espectroscópico (fator  $g$ ) e  $S$  é momento angular de *spin*.

#### *Materiais Antiferromagnéticos.*

Os materiais antiferromagnéticos são semelhantes aos materiais ferromagnéticos, exceto pelo alinhamento dos momentos magnéticos atômicos devido à interação de troca entre os átomos vizinhos, o qual é antiparalelo (Figura 2.3 (d)). Devido ao alinhamento antiparalelo estes materiais possuem uma susceptibilidade magnética pequena e positiva.

Nos antiferromagnéticos, a temperatura de transição expressa na equação 2.12 é negativa ( $\theta < 0$ ) e o comportamento anti-ferromagnético ocorre apenas em temperaturas inferiores a  $\theta$ . Acima dessa temperatura, o material antiferromagnético passa a se comportar como um paramagnético. Para este caso a temperatura de transição passa a se chamar temperatura de Néel ( $\theta = T_N$ ), como mostrado na equação 2.4 [1,7,12,14].

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.14)$$

#### *Materiais Ferrimagnéticos.*

O ferrimagnetismo só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas que as formadas por elementos puros. Isso porque apenas estes tipos de estruturas podem apresentar processos semelhantes a soma de características ferromagnéticas e antiferromagnéticas ao mesmo instante. Em outras palavras, dentro de um material ferrimagnético ocorre o alinhamento paralelo em alguns sítios do cristal e antiparalelo em outros (Figura 2.3 (e)), devido às interações de troca [1,12,14].

Uma vez que a quantidade dos momentos magnéticos alinhados paralelamente é maior que daqueles alinhados antiparalelamente, os materiais ferrimagnéticos apresentam domínios magnéticos e têm propriedades magnéticas semelhantes aos ferromagnéticos, a não ser pela magnetização de saturação, normalmente menor.

A susceptibilidade magnética dos materiais ferrimagnéticos é alta, positiva e dependente da microestrutura e do campo magnético, como a dos materiais ferromagnéticos. Em relação à dependência da temperatura, a susceptibilidade magnética dos ferrimagnéticos se comporta da mesma forma que os ferromagnéticos, como ilustrado na Figura 2.4, podendo ser utilizada para os ferrimagnéticos a mesma expressão da equação 2.13 para a temperatura de Curie [1,12,14]

Um exemplo de material ferrimagnético é a hexaferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), a qual tem em sua célula unitária sessenta e quatro íons, sendo

que os íons oxigênio e bário não têm momentos magnéticos. Dentre os vinte e quatro íons que possuem momentos magnéticos ( $\text{Fe}^{3+}$ ), dezesseis deles estão alinhados paralelamente e oito alinhados antiparalelamente, exercendo uma rede de magnetização na direção do campo magnético aplicado, porém com uma magnitude relativamente baixa devido à contribuição de apenas 1/8 do total de íons na célula unitária para a magnetização [14].

A partir deste ponto serão abordados apenas os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos como materiais magnéticos de interesse, devido à alta susceptibilidade magnética e por eles apresentarem um *loop* de histerese como resposta da magnetização em relação ao campo magnético externo aplicado nas duas direções de magnetização. A importância do *loop* de histerese e as propriedades magnéticas implícitas sobre ela serão apresentadas no subcapítulo 2.1.4 a seguir.

#### **2.1.4 Propriedades Magnéticas**

As propriedades magnéticas dos materiais magnéticos podem ser separadas em intrínsecas e extrínsecas. Dentre as propriedades magnéticas intrínsecas, as quais não são afetadas pela microestrutura dos materiais, se encontra a temperatura de *Curie* ( $T_C$ ), a anisotropia magnetocristalina ( $H_A$ ) e a magnetização de saturação ( $M_S$ ). As propriedades magnéticas extrínsecas abrangem basicamente a susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ), a remanência ( $M_R$ ) e a coercividade ( $H_C$ ) [12,15].

##### **2.1.4.1 Propriedades Magnéticas Intrínsecas**

###### *Temperatura de Curie.*

A temperatura de *Curie* ( $T_C$ ) representa a temperatura de transição magnética, ou seja, temperatura a partir da qual o material ferromagnético ou ferrimagnético se torna paramagnético devido ao desordenamento da estrutura de momentos magnéticos pela agitação térmica. Esta temperatura é

proporcional a constante de Curie:  $T_C = \alpha C$ , onde  $\alpha$  é a constante de Weiss, a qual está relacionada ao campo de interação dos momentos magnéticos. A constante de Curie ( $C$ ) é dada pela equação 2.15 [7-9].

$$C = \frac{N\mu_0 m^2}{3k_B} \quad (2.15)$$

O termo  $N$  representa o número de momentos magnéticos por unidade de volume [ $m^{-3}$ ],  $m$  é o momento magnético [ $A m^{-1}$ ] e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Portanto, a temperatura de Curie é representada pela equação 2.16 [7-9].

$$T_C = \frac{N\alpha\mu_0 m^2}{3k_B} \quad (2.16)$$

#### *Anisotropia Magnetocristalina.*

A anisotropia magnetocristalina descreve a preferência da magnetização em ser orientada ao longo de determinadas direções cristalográficas, refletindo a simetria do cristal. Isto significa que em determinadas direções o campo magnético necessário para saturar a magnetização é menor devido ao alinhamento dos dipolos magnéticos (direção de fácil magnetização), já em outras direções cristalográficas, é necessário um campo mais intenso para que a magnetização ocorra (direções de difícil magnetização) [12,16,17].

A anisotropia magnetocristalina é causada pelo acoplamento dos orbitais de elétrons na rede. Nas direções de fácil magnetização este acoplamento é tal que os orbitais estão em um menor estado de energia. A Figura 2.5 ilustra a magnetização nas diferentes direções cristalográficas (fácil e difícil) de um sistema de simetria hexagonal compacta (HCP), o cobalto. Neste exemplo, assim como nas hexaferritas de bário, a direção de fácil magnetização é paralela ao eixo  $c$  do sistema, enquanto que as direções pertencentes ao plano  $a b$  são as direções de difícil magnetização (isotropia no plano basal) [12,16,17].

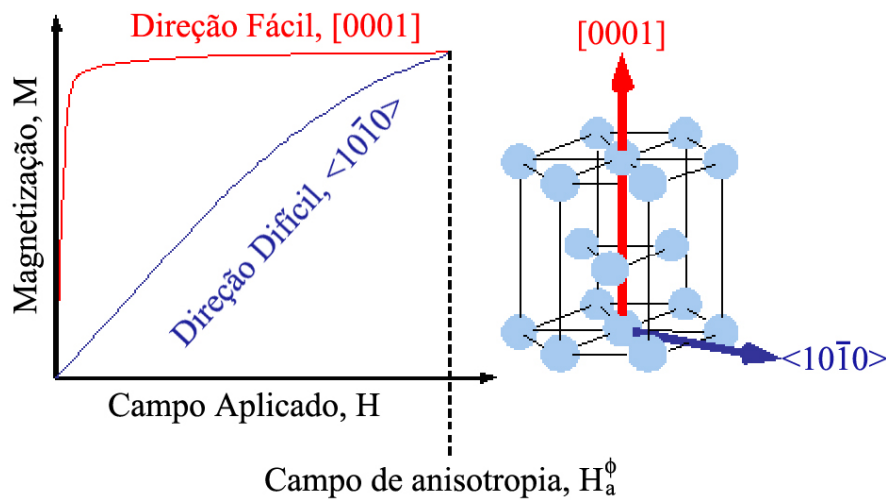


Figura 2.5 Direções de fácil e difícil magnetização na anisotropia magnetocristalina da estrutura de cobalto [12].

As interações que são responsáveis pelo fenômeno descrito anteriormente podem ser representadas pela energia de anisotropia magnetocristalina ( $E_{MC}$ ), na qual sua simetria e magnitude dependem da simetria do cristal e da composição química do material. Para um exemplo clássico de anisotropia axial em um cristal de simetria hexagonal, a energia de anisotropia pode ser expandida em uma série de potências como apresentada na equação 2.17 [10,18].

$$E_{MC} = K_0 + K_1 \sin^2(\phi) + K_2 \sin^4(\phi) + K_3 \sin^6(\phi) + K_4 \sin^6(\phi) \cos(6\phi) + \dots \quad (2.17)$$

Os valores de  $K_n$  (onde  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ) da equação 2.17 representam as constantes de anisotropia de primeira à quarta ordem, enquanto que  $\phi$  e  $\varphi$  são os ângulos polar e azimutal do vetor de magnetização, respectivamente. O último termo fornece a anisotropia do plano basal. Ao limitar a série da energia de anisotropia magnetocristalina nos dois primeiros termos, as constantes  $K_1$  e  $K_2$  são suficientes para descrever aproximadamente a posição característica do vetor de magnetização em um sistema cristalino hexagonal [10, 18,19].

A Tabela 2.1 apresenta as condições que os valores das constantes de anisotropia devem apresentar para que o campo anisotrópico  $H_\phi^A$  (campo efetivo para rotações do vetor de magnetização na direção em que apenas  $\phi$  varia, pois  $K_4 = 0$ ) tenha uma configuração estável [13,18].

Tabela 2.1 Configurações estáveis e campo anisotrópico em função das constantes de anisotropia  $K_1$  e  $K_2$  [14,18].

Domínio	Posição de equilíbrio	Rigidez $H_\phi^A \cdot M_S$
$K_1 > 0$ e $K_1 > -K_2$	$\phi = 0$ (eixo preferencial)	$2K_1$
$K_1 < 0$ e $K_1 < -2K_2$	$\phi = 90^\circ$ (plano preferencial)	$2(K_1 + 2K_2)$
$K_1 < 0$ e $K_1 > -2K_2$	$\text{sen}\phi = \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}}$ (cone preferencial)	$-\frac{2K_1(K_1 + 2K_2)}{K_2}$

A minimização da nova energia de anisotropia magnetocristalina com relação ao ângulo  $\phi$  entre a magnetização e o eixo preferencial resulta na expressão 2.18, em baixas temperaturas [17,20].

$$\frac{H}{M} = \frac{2K_1}{M_S^2} + \frac{4K_2}{M_S^4} M^2 \quad (2.18)$$

A partir da equação 2.18 as constantes de anisotropia podem ser determinadas pelo gráfico de  $H/M$  com relação a  $M^2$ , sendo o coeficiente angular da curva igual a  $4K_2/M_S^4$  e o intercepto no eixo de  $H/M$  ( $M^2 = 0$ ) igual a  $4K_1^2/M_S^2$  [17,20]. O campo de anisotropia é calculado pelas expressões de rigidez, apresentado na Tabela 2.1.

Além da anisotropia magnetocristalina, existem outros diversos tipos de anisotropia magnética nos materiais. Dentre esses se encontram a anisotropia de forma, de superfície, de troca, de tensão, induzida e de crescimento induzido. Estas outras formas ocorrem em casos específicos como, por exemplo, em interface entre dois materiais magnéticos (anisotropia de troca),



em filmes ultrafinos e multicamadas em escalas nanométricas (anisotropia de superfície), em filmes magnéticos (anisotropia de tensão), em materiais cujo aquecimento ou tensão externa provoca um ordenamento direcional (anisotropia induzida), em situações onde há a presença de corpos na forma esferóides magnetizados (anisotropia de forma), e em situações onde o crescimento dos grãos leva a um ordenamento dos íons magnéticos, ou não, em certas direções de crescimento (anisotropia de crescimento induzido) [21].

#### *Magnetização de Saturação.*

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) é a magnetização onde todos os domínios magnéticos estão alinhados em uma mesma direção, ou seja, a partir deste ponto o aumento do campo magnético sobre a amostra pouco influenciará na magnitude de magnetização. Esta propriedade pode ser observada pelo *loop* de histerese de uma amostra magnética, assim como as propriedades extrínsecas.

A magnetização de saturação é identificada no primeiro quadrante do *loop* de histerese (quadrante superior direito) da Figura 2.6, onde a magnetização passa a ser constante com campo magnético.

#### **2.1.4.2 Propriedades Magnéticas Extrínsecas**

A susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ), remanência ( $M_R$ ) e coercividade ( $H_C$ ) são propriedades magnéticas extrínsecas que, somadas a magnetização de saturação ( $M_s$ ) (propriedade intrínseca), podem ser representadas e determinadas sobre o *loop* de histerese de uma amostra abaixo da  $T_C$ , obtida pelo gráfico da indução magnética ( $\overset{V}{B}$ ) ou magnetização ( $\overset{V}{M}$ ) com relação ao campo magnético aplicado sobre ele ( $\overset{V}{H}$ ). A Figura 2.6 ilustra um exemplo de *loop* de histerese, apresentando os pontos que representam algumas propriedades típicas de um material magnético [1,12,15].

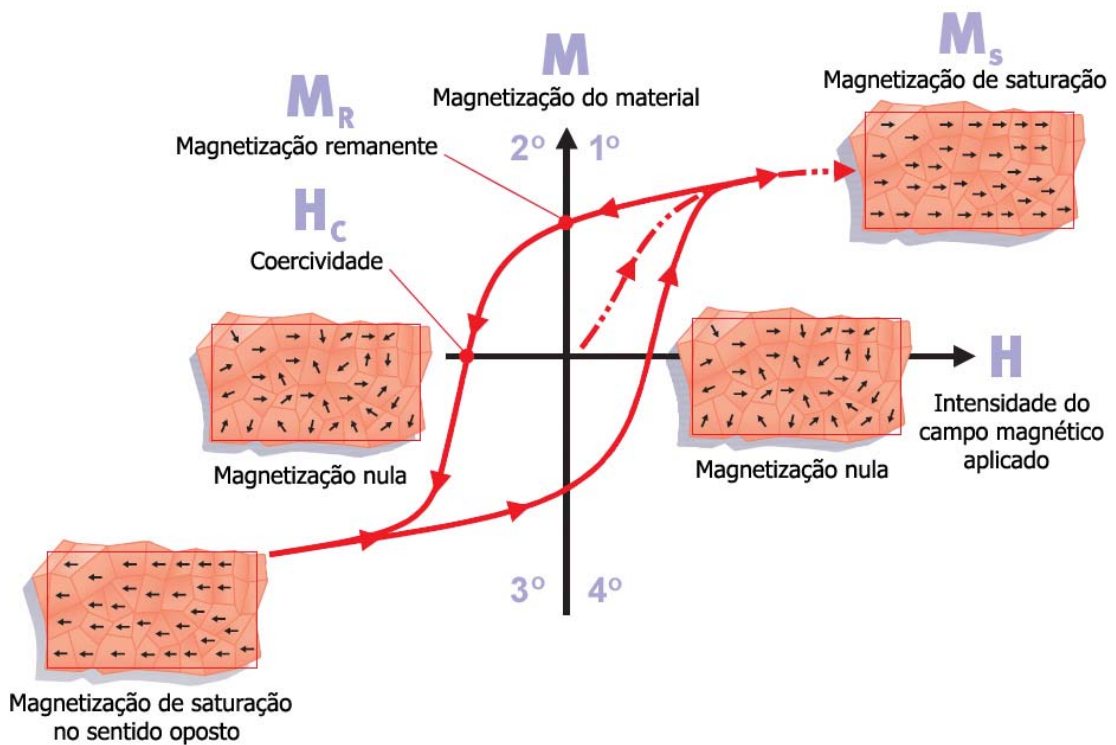


Figura 2.6 *Loop* de histerese formada pela magnetização (1º e 3º quadrantes) e desmagnetização (2º e 4º quadrantes) de um material magnético por um campo magnético  $\vec{H}$  em ambos os sentidos. Adaptado da referência [1].

A susceptibilidade magnética  $\chi_m$  (equação 2.1) representa o comportamento da magnetização inicial do material ao ser submetido ao campo magnético. Este comportamento classifica o tipo de material magnético e é representado no *loop* de histerese pela função que parte do estado inerte ( $\vec{M} = 0$  A/m em  $\vec{H} = 0$  Tesla) até o ponto da magnetização de saturação dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, como apresentado na Figuras 2.3 (c) e (e), e Figura 2.6, no primeiro quadrante. A susceptibilidade magnética é dependente dos domínios magnéticos, ou seja, da microestrutura do material, visto que quanto mais fácil a magnetização do material (mais fácil nucleação e crescimento dos domínios magnéticos), maior a susceptibilidade magnética [7,8].

A remanência ( $M_R$ ) de um material magnético representa a intensidade de magnetização retida após a remoção do campo magnético. O ponto que representa  $M_R$  de um material magnético se encontra na divisa entre o primeiro e o segundo quadrante do *loop* de histerese, ou seja, onde o campo magnético é nulo após a sua redução gradual da magnetização partindo da magnetização de saturação do material.

Uma vez magnetizado, o material mantém alguns dos seus momentos magnéticos alinhados após a remoção do campo  $\vec{H}$ . Desta forma, quanto mais momentos magnéticos se manterem alinhados após a remoção de  $\vec{H}$ , maior será a sua remanência e conseqüentemente maior será a intensidade do campo magnético gerado pelo material magnético.

A capacidade de um material magnético em manter a maioria de seus momentos magnéticos alinhados depende de sua microestrutura e da temperatura de aplicação. A microestrutura pode ser usada para controlar os domínios magnéticos, enquanto que o aumento da temperatura pode levar a um desalinhamento dos momentos magnéticos devido a agitação térmica, diminuindo a sua remanência [7,8].

A coercividade ( $H_c$ ) ilustrada pelo ponto que se encontra na divisa entre o segundo e o terceiro quadrante no *loop* de histerese da Figura 2.6, representa a magnitude do campo magnético aplicado reversamente capaz de desmagnetizar totalmente o material. A coercividade é uma das propriedades magnéticas mais estudadas e pesquisadas devido a sua dependência em relação aos domínios magnéticos e, conseqüentemente, da microestrutura do material; vale ressaltar ainda a sua importância em diversas aplicações como, por exemplo, em meios de gravação [22-25].

Os domínios magnéticos são regiões de alinhamento uniforme dos momentos magnéticos em uma determinada direção. Em um monocristal o material pode ter um domínio magnético (monodomínio magnético), ou vários domínios magnéticos (polidomínio magnético). A Figura 2.7 ilustra esquematicamente uma microestrutura composta por vários domínios magnéticos, indicado por flechas, e como estas são alinhadas com um campo magnético externo [7,8].

O controle da coercividade é realizado por meio do grau de dificuldade imposto sobre a nucleação de domínios magnéticos (rotação dos momentos magnéticos direcionados pela magnetização) e sobre o crescimento dos domínios magnéticos (deslocamento das paredes dos domínios magnéticos). Quanto mais difícil a nucleação dos domínios magnéticos e o crescimento destes, maior a coercividade do material. Esta dificuldade pode ser controlada pela microestrutura, uma vez que o tamanho dos grãos, a porosidade e as impurezas interferem na coercividade do material. Com o controle destes fatores, é possível tornar um material magnético duro em um material magnético mole [22,24].

As partículas ou grãos com monodomínios magnéticos podem formar multidomínios pelo crescimento do monodomínio acima de um tamanho crítico. Para as partículas ou grãos de uma hexaferrita de bário, este tamanho crítico é da ordem de  $1\mu\text{m}$ , ou seja, abaixo deste tamanho eles possuem monodomínios e acima multidomínios magnéticos [24].

A divisão do monodomínio em dois domínios magnéticos leva a uma redução da energia magnetoestática (anisotropia de forma) pela metade, como pode ser observado na Figura 2.7. Se o domínio se dividir em  $N$  domínios, sua energia magnetoestática será reduzida em um fator de  $N^1$ . Na Figura 2.7 (c), por exemplo, a energia magnetoestática é reduzida a um quarto da energia da Figura 2.7 (a), enquanto que na Figura 2.7 (d), onde a estrutura de domínio está fechada, a energia magnetoestática é zero. Este comportamento só ocorre em materiais que não possuem uma forte anisotropia uniaxial e também quando os domínios vizinhos não estão em  $180^\circ$  um com o outro [8,12].

Em um monocristal livre de imperfeições (defeitos cristalinos, impurezas, tensões, etc.), o campo magnético externo induz um aumento no tamanho dos domínios magnéticos pelo movimento de suas paredes sem encontrar obstáculos. Em situações onde imperfeições ocorrem, a intensidade de  $\overset{V}{H}$  para que ocorra este aumento dos domínios é maior, uma vez que é necessária a transposição das barreiras devido à imperfeições, as quais dificultam a mobilidade das paredes. Portanto, o crescimento dos domínios magnéticos favorece a baixa coercividade e um alto valor para a susceptibilidade

magnética. Diante deste fato, pode se afirmar que a existência de imperfeições cristalinas pode contribuir para o aumento da coercividade, devido ao bloqueio no movimento das paredes dos domínios [23-25].

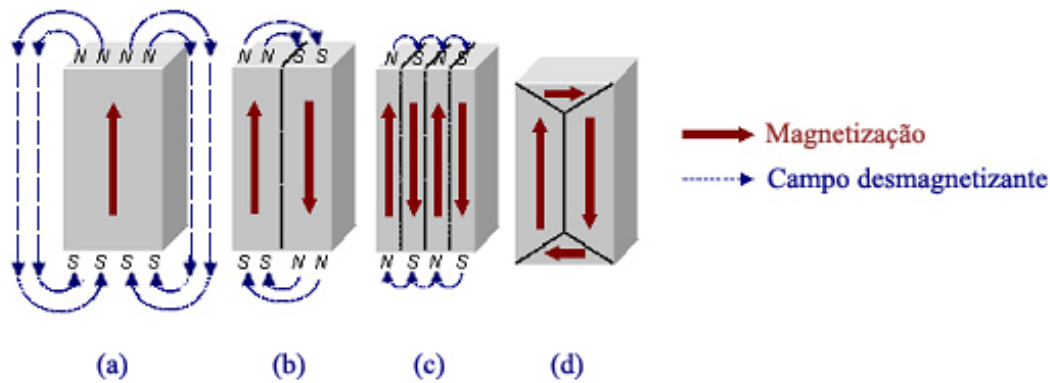


Figura 2.7 Esquema da divisão da magnetização em domínios. (a) monodomínio, (b) dois domínios, (c) quatro domínios e (d) domínios fechados [12].

As paredes dos domínios magnéticos são formadas por momentos magnéticos não direcionados ao eixo fácil de magnetização e, portanto, estão em um estado de elevada energia. Esta energia nas paredes de domínio (em suas espessuras) é uma propriedade intrínseca ao material, a qual depende do grau de anisotropia magnetocristalina e da resistência de interações de troca entre os átomos vizinhos [8,12].

Uma forte anisotropia magnetocristalina resulta em uma fina parede, enquanto que uma forte interação de troca entre os átomos favorece o aumento na espessura das paredes. A Figura 2.8 ilustra como ocorre o movimento da parede de domínios magnéticos em duas situações diferentes: (a) quando esta é bastante fina (inversão repentina de  $180^\circ$  da direção de magnetização) e, (b) quando a parede é espessa (inversão gradual da direção). Na situação ilustrada pela Figura 2.8 (b) a energia de interação é menor, porém há mais momentos em direções desfavoráveis do ponto de vista magnetocristalino [8,12].

A quantidade de domínios magnéticos depende do tamanho e da forma do material, condições que afetam a energia magnetoestática, e também das

propriedades magnéticas intrínsecas do material, as quais afetam, além da energia magnetoestática do material, a energia das paredes de domínio [8,12].

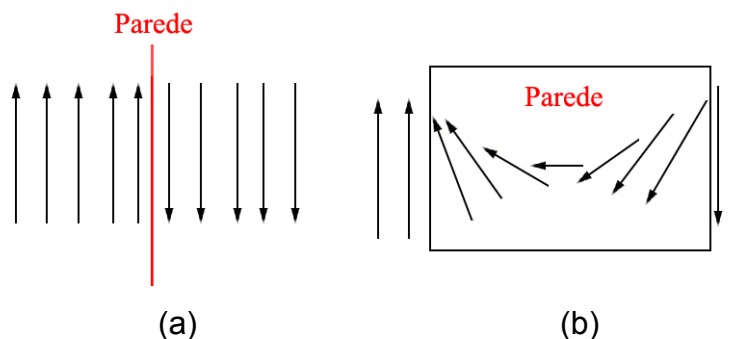


Figura 2.8 Exemplo de paredes entre domínios magnéticos. (a) parede fina e (b) parede grossa [12].

Em um material policristalino os contornos de grãos se tornam um obstáculo a mais ao movimento das paredes dos domínios magnéticos. Nestes materiais, quando os grãos são grandes o suficiente para abrangerem multidomínios magnéticos, os efeitos de bloqueio dos contornos de grãos não são tão efetivos e os fatores internos dos grãos para a nucleação de domínios magnéticos se tornam predominantes sobre a coercividade [23-25].

Dentre os materiais magnéticos, cujas propriedades foram apresentadas neste capítulo, merecem destaque os materiais ferrimagnéticos devido a sua complexidade e variedade de fases cristalinas que podem ser obtidos. Uma abordagem geral desta classe de materiais, as cerâmicas ferrimagnéticas, será apresentado a seguir, no subcapítulo 2.2.

## 2.2 Cerâmicas Ferrimagnéticas

As cerâmicas ferrimagnéticas, também conhecidas como ferritas, são cerâmicas magnéticas compostas por óxido-férricos contendo usualmente, além do ferro, um ou mais íons metálicos. A família das ferritas abrange as três categorias tecnológicas dos materiais magnéticos (duro, mole e de gravação magnética) devido a grande gama de estruturas cristalinas e composições

químicas que estes materiais podem apresentar. A Tabela 2.2 lista os maiores grupos estruturais das ferritas [26].

Tabela 2.2 Classes das principais ferritas [26].

Classe da ferrita	Estrutura cristalina	Composição
Espinélios	Cúbica espinélio	$M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ Onde $M^{2+} = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$ , etc. ou uma mistura entre eles.
Garnetes	Cúbica garnete	$R^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ Onde $R^{3+}$ é um elemento terra rara, normalmente Y ou Gd.
Hexaferritas	Hexagonal	$MFe_{12}O_{19}$ (Tipo <i>M</i> , magnetopumblita) $M_2Me^{2+}Fe_{12}O_{22}$ (Tipo <i>Y</i> ) $MMe_2^{2+}Fe_{16}O_{27}$ (Tipo <i>W</i> ) $M_3Me_2^{2+}Fe_{24}O_{41}$ (Tipo <i>Z</i> ) $M_2Me_2^{2+}Fe_{28}O_{46}$ (Tipo <i>X</i> ) $M_4Me_2^{2+}Fe_{36}O_{60}$ (Tipo <i>U</i> ) Onde $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ , etc., ou mistura entre eles. Onde $Me^{2+} = Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$ , etc., ou uma mistura entre eles.
Ortoferritas	Ortorrômbica peroviskita	$R^{3+}Fe^{3+}O_3$ Onde $R^{3+}$ é um elemento terra rara ou uma mistura entre terras raras.

Os primeiros estudos das relações entre as composições químicas e as propriedades magnéticas das ferritas datam do início do século XX. Porém, as pesquisas mais intensas ocorreram a partir de 1950 devido à descoberta e a necessidade de novas aplicações das ferritas em diversos componentes eletrônicos [15,27-30].

As ferritas, apesar de terem uma magnetização de saturação ( $M_s$ ) menor que as ligas ferromagnéticas, apresentam diversas vantagens como a maior resistência à corrosão, maior resistência térmica, menor custo de produção e a aplicabilidade em frequências mais elevadas devido à alta resistividade elétrica. Essas vantagens fizeram com que a fabricação das ferritas viesse a crescer ano após ano e as perspectivas futuras são favoráveis aos seus produtores, devido ao aumento indiscutível na fabricação de produtos eletro-eletrônicos. Conseqüentemente, o aprimoramento das pesquisas básicas em prol de suas propriedades magnéticas, na obtenção e processamento de novas ferritas, processos de produção e em possíveis aplicações alternativas das ferritas se faz necessário [28].

### 2.2.1 Hexaferrita de Bário

As hexaferritas são ferritas com estrutura cristalina hexagonal e podem ser preparadas com quantidades estequiométricas de óxidos  $MO$  ( $M = \text{Ba, Sr, Pb, etc.}$ , ou uma mistura entre estes elementos),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $MeO$  ( $Me = \text{Zn, Mg, Mn, Co, etc.}$ , ou uma mistura entre estes elementos). Este último composto é dispensável no caso da hexaferrita do tipo  $M$ , como apresentado pela Tabela 2.2 [26].

A Figura 2.9 ilustra o diagrama ternário das principais composições químicas dos diversos tipos de hexaferritas de bário (onde  $M = \text{Ba}$ ) também encontradas na literatura referidas como ferritas  $\text{BaM}$ . As letras em maiúsculo indicam os tipos de hexaferritas, com exceção das letras  $F$  e  $S$ , que representam a fase  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  não magnética e a fase ferrita de estrutura cúbica espinélio, respectivamente [31]. O diagrama de equilíbrio binário entre os óxidos  $\text{BaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é apresentado na Figura 2.10.



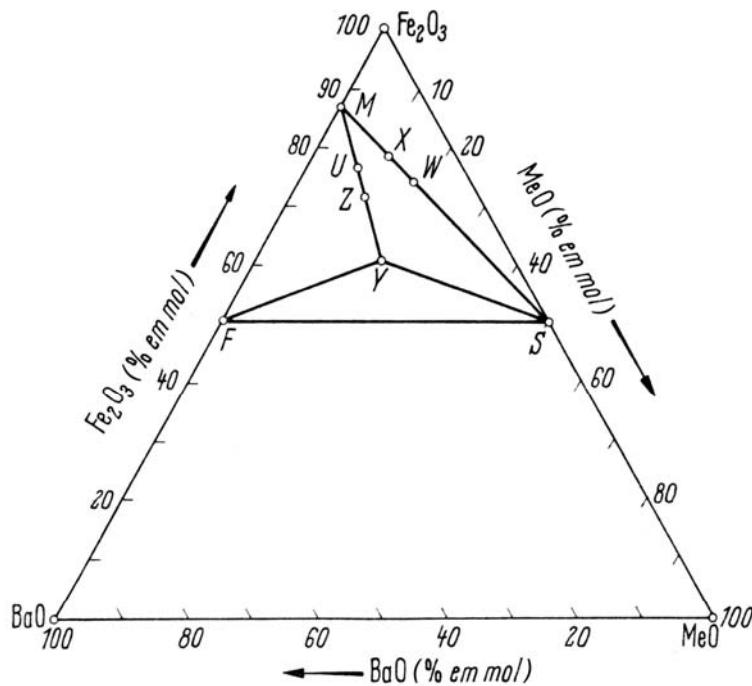


Figura 2.9 Diagrama de composições das hexaferritas. *Me* representa um íon bivalente da primeira série de transição ou uma combinação de íons onde a valência total é dois. As fases *M*, *X*, *W*, *U*, *Z* e *Y* representam os diferentes tipos de hexaferritas apresentadas na Tabela 2.2, enquanto que os termos *F* e *S* representam a fase  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  não magnética e uma ferrita com estrutura cúbica espinélio, respectivamente [31].

A estrutura da hexaferrita de bário pode ser descrita simbolicamente como uma superposição de quatro blocos de estruturas fundamentais, pertencente ao grupo de simetria  $P6_3/mmc$ :  $\text{RSR}^*\text{S}^*$ . Cada um dos blocos R e  $\text{R}^*$  são compostos por três camadas de oxigênio, com composição  $(\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11})^{2-}$ , enquanto que os blocos S e  $\text{S}^*$  são compostos por duas camadas de oxigênio cuja composição é de  $(\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8)^{2+}$ . Os asteriscos representam uma rotação de  $180^\circ$  do bloco em volta do eixo hexagonal *c*, como apresentado nas Figuras 2.11 e 2.12. Nesta estrutura os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão distribuídos entre os cinco diferentes sítios intersticiais, como ilustrados na Figura 2.12 e apresentados na Tabela 2.3 [19,32,33].

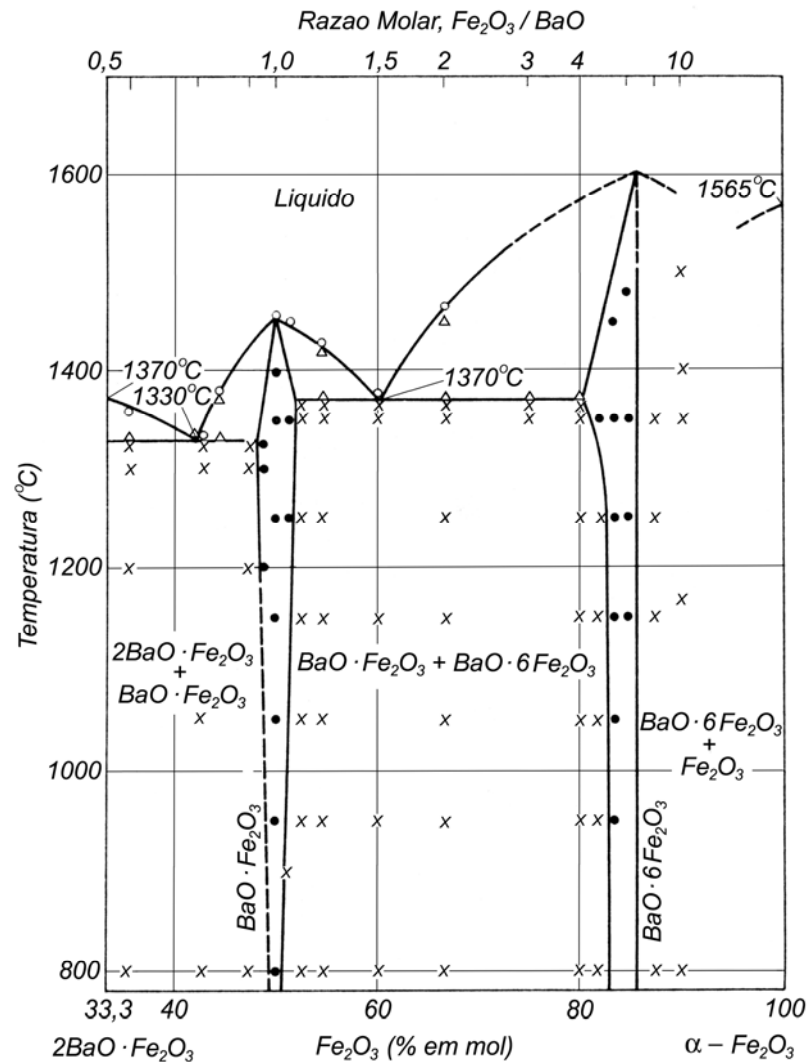


Figura 2.10 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema BaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Onde x representa a região de duas fases sólidas, ● representa a região de uma fase sólida, Δ representa a região de fases sólida e líquida coexistindo e ○ representa a região de uma fase líquida [31].

A hexaferrita de bário foi uma das primeiras ferritas a serem pesquisadas e diversos trabalhos foram apresentados à comunidade científica nas últimas décadas devido a sua importância comercial e possibilidade de aplicação em diversas áreas. Estes trabalhos abrangeram desde o estudo de seu processamento, suas propriedades e aplicações [2,22-24,30,34-38].

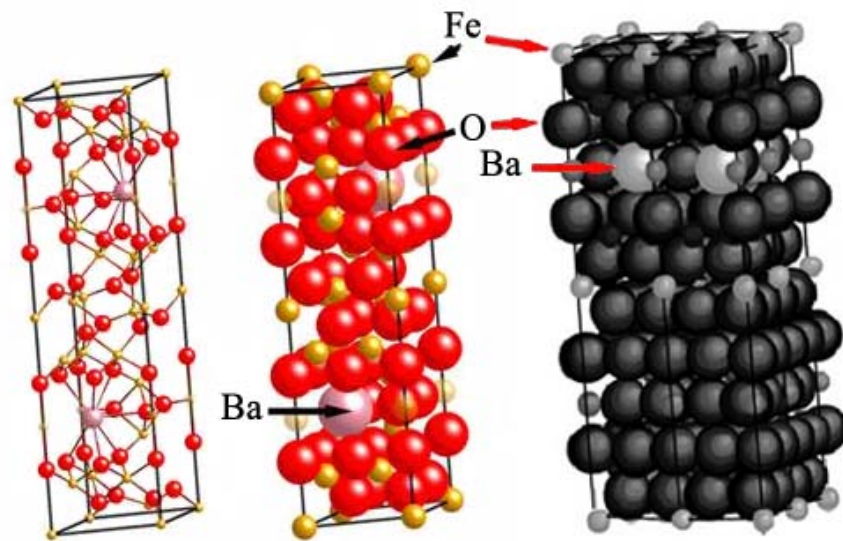


Figura 2.11 Representações da estrutura cristalina da hexaferrita do tipo *M* com o elemento bário como o elemento bivalente, ou seja, da hexaferrita de bário [12,19].

A possibilidade de substituir os cátions bivalentes *Me* por uma combinação de íons monovalentes e trivalentes, além da possibilidade de substituição dos íons ferro por outros trivalentes ou combinação de bivalentes e tetravalentes, leva as hexaferritas a se tornarem uma fonte diversificada para múltiplas aplicações técnicas e estudos básicos em interações magnéticas. A Tabela 2.4 apresenta algumas propriedades das principais hexaferritas tipo *M*,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  [34].

As primeiras aplicações das hexaferritas de bário se restringiram as posições onde magnetos permanentes eram requeridos como, por exemplo, em motores de corrente contínua e alto-falantes. Estas aplicações necessitam de magnetos com alta coercividade e, obviamente, com baixo custo de produção. Em função disto, estudos sobre a coercividade das hexaferritas se tornaram comuns [22-25,35].

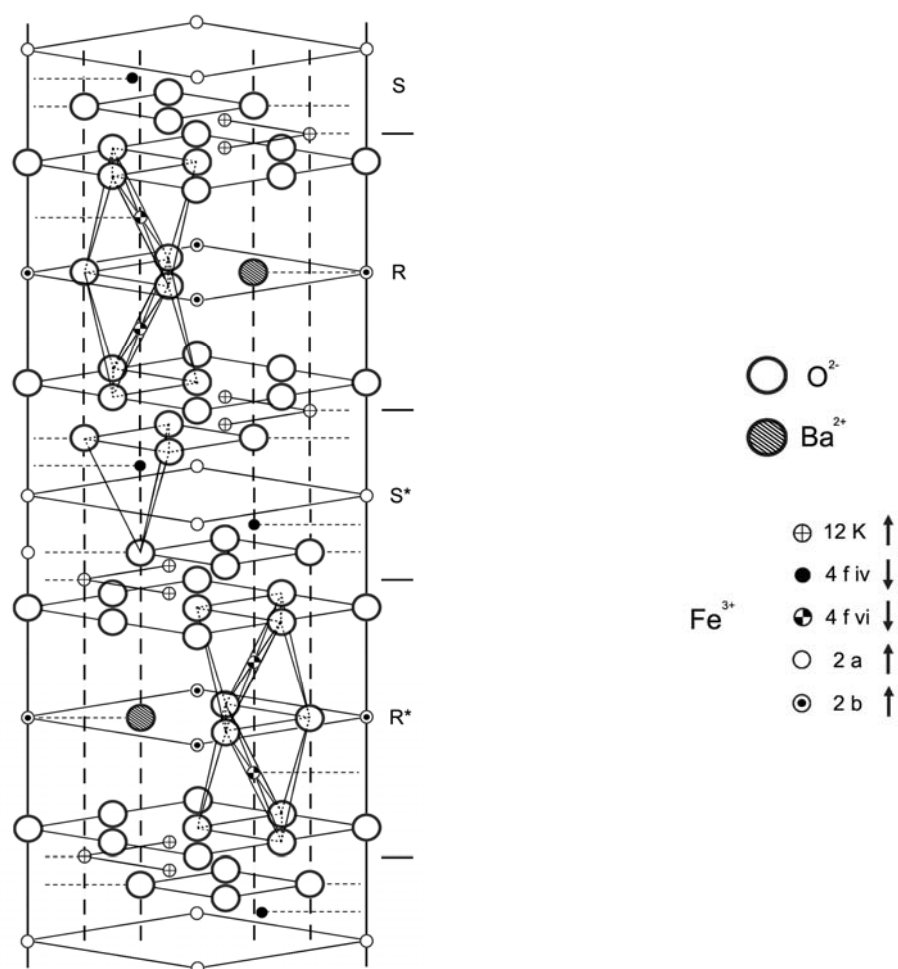


Figura 2.12 Célula unitária da hexaferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), ilustrando seus respectivos blocos  $\text{RSR}^*\text{S}^*$  e os sítios intersticiais em que se encontram os íons  $\text{Fe}^{3+}$  [32].

Tabela 2.3 Localização dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em uma célula unitária de hexaferrita de Bário [19].

Subrede	Coordenação	Bloco	Íons por célula unitária	Direção de Spin
12 K	Octaédrica	S - R	12	Para cima
4 $f_{\text{IV}}$	Tetraédrica	S	4	Para baixo
4 $f_{\text{VI}}$	Octaédrica	R	4	Para baixo
2 a	Octaédrica	S	2	Para cima
2 b	Bipiramidal	R	2	Para cima

Tabela 2.4 Dados cristalográficos e propriedades magnéticas primárias (intrínsecas) de ferritas tipo *M*, à temperatura ambiente [34].

Propriedades	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
<i>Dados cristalográficos*</i>			
Constantes da célula unitária			
a (nm)	0,588	0,586	0,588
c (nm)	2,317	2,303	2,302
Peso molar (g mol <sup>-1</sup> )	1111	1062	1181
Densidade teórica (Kg m <sup>-3</sup> )	5320	5130	5690
<i>Propriedades magnéticas<sup>§</sup></i>			
Magnetização de saturação, M <sub>S</sub> (mT)	478	478	402
Magnetização de saturação específica, m <sub>Sat</sub> (μT m <sup>3</sup> Kg <sup>-1</sup> )	90,5	93,4	70,7
Constante de anisotropia, K <sub>1</sub> (kJ m <sup>-3</sup> )	325	357	220
Temperatura de Curie, T <sub>C</sub> (K)	740	750	725

\* Adelsköld (1938); § Shirk e Buessem (1969) para BaM e SrM, Pauthenet e Rimet (1959) para PbM.

Em 1985, *Kools* [24] propôs um modelo para a magnetização reversa de hexaferritas policristalinas, onde a coercividade (campo magnético necessário para reverter a magnetização do material) é expressa pela equação 2.19.

$$H_C = H_N - H_D - H_L \quad (2.19)$$

Na equação 2.19,  $H_N$ ,  $H_D$  e  $H_L$  representam o campo de nucleação de domínios magnéticos internos, o campo desmagnetizante e o campo de *Lorentz* (soma da contribuição de todos os grãos vizinhos na desmagnetização). Para este caso *Kools* [24] assumiu que estes grãos com campo reverso são homogêneos e obteve as seguintes deduções expressas nas equações 2.20 a 2.23:

$$\bar{M} = M_R = \beta_2 M_S \quad (2.20)$$

$$H_N = \beta_1 H_\phi^A \quad (2.21)$$

$$H_D = \frac{N_D M_S}{\mu_0} \quad (2.22)$$

$$H_L = \frac{\beta_2 N_D M_S}{\mu_0} \quad (2.23)$$

Os termos  $\bar{M}$ ,  $\beta_1$  e  $N_D$  representam respectivamente a magnetização média, uma constante e o fator de desmagnetização (dependente da forma do grão e de fases secundárias não magnéticas,  $\beta_2$ ). Considerando as expressões de cada contribuição para a desmagnetização do material, foi elaborada a equação 2.24, para a  $H_C$  de hexaferritas policristalinas [24,39].

$$H_C = \beta_1 H_\phi^A - \frac{N_D (\beta_2^{-1} + 1) M_R}{\mu_0} \quad (2.24)$$

O primeiro termo da equação 2.24, o qual representa o campo de nucleação dos domínios magnéticos, tem sua magnitude elevada com a diminuição da espessura das partículas. Além disso, este é independente da temperatura devido à anisotropia magnetocristalina. Contudo, a anisotropia magnetocristalina é também afetada por substituições atômicas na rede cristalina (dopagens), o que acarreta uma alteração no campo de nucleação dos domínios magnéticos. O segundo termo da equação 2.24 é dependente da microestrutura do material, como o fator de desmagnetização ( $N_D$ ), da densidade de alinhamento ( $M_R$ ) e da quantidade da fase não magnética ( $\beta_2$ ). Portanto, os valores da equação 2.24 podem ser obtidos de valores de  $H_C$  e  $M_R$  em diferentes temperaturas [24,39].

Além dos trabalhos de *Kools* [24], *Kaczmarek* e *Ninham* [22], *Dho* e colaboradores [23] e *Turilli* e colaboradores [25] chegaram a conclusões similares sobre a influência da microestrutura dos corpos sinterizados na coercividade das hexaferritas de bário policristalinas. Para estas ferritas, o aumento do tamanho de grãos resulta em uma diminuição da coercividade quando os grãos são maiores que aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , tamanho limite entre grãos com monodomínios ( $< 1\mu\text{m}$ ) e polidomínios ( $> 1\mu\text{m}$ ) magnéticos. Abaixo de  $1\mu\text{m}$ , a coercividade diminui com relação ao tamanho dos grãos. Isto ocorre devido aos contornos de grãos agirem como aprisionadores de magnetização, os quais diminuem sua influência quando os grãos se tornam com multidomínios.

Como mencionado anteriormente, as propriedades magnéticas de uma ferrita dependem também de fatores como a quantidade e tipo de dopantes presentes. No subcapítulo 2.2.2 será apresentado uma breve revisão bibliográfica dos principais tipos de dopagens utilizados nas hexaferritas de bário, bem como as características e propriedades buscadas e obtidas com elas.

### **2.2.2 Hexaferritas de Bário Dopadas**

Uma vez consolidada a importância tecnológica das hexaferritas de bário, estudos avançaram em direção as dopagens substitucionais aos íons bário e ferro a fim de se avaliar suas conseqüências sobre a estrutura magnetocristalina, microestrutura e propriedades magnéticas [16,19,20,40-43].

As primeiras pesquisas com este enfoque ocorreram a partir do final da década de 80, onde dopagens substitucionais aos íons ferro trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por outros dois elementos, um bivalente e um tetravalente, foram realizadas. Estas co-dopagens buscaram o aumento da densidade de gravação magnética em relação às hexaferritas de bário puras, utilizando-se do controle da coercividade e redução do gradiente da coercividade em relação à temperatura ( $dH_c/dT$ ), ou seja, diminuição da variação da magnitude da coercividade em relação à variação da temperatura [43-45].

A substituição dos íons ferro trivalente diminui as interações magnéticas, o que resulta em uma diminuição das propriedades intrínsecas (temperatura de *Curie*, anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação) e, conseqüentemente, das extrínsecas (susceptibilidade magnética, remanência e coercividade).

Dentre as co-dopagens substitucionais encontradas na literatura, a maioria destas abrangeu vários elementos tetravalentes combinados ao íon cobalto bivalente ( $\text{Co}^{2+}$ ), o qual é ferromagnético como o ferro trivalente (Figura 2.2), e elementos bivalentes combinados ao íon titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) tetravalente paramagnético. Uma vez que os diferentes íons possuem diferentes diâmetros, as dopagens substitucionais cujos diâmetros são maiores que os íons ferro ( $r_{\text{Fe}} = 0,65 \text{ \AA}$ ), alteram os parâmetros de rede cristalina. No caso dos íons cobalto e titânio, por exemplo, apesar de um deles apresentar diâmetro maior ( $r_{\text{Co}} = 0,75 \text{ \AA}$ ) e outro menor ( $r_{\text{Ti}} = 0,60 \text{ \AA}$ ) que o do ferro, o diâmetro médio entre os dois é muito próximo ( $r_{\text{M}} = 0,675 \text{ \AA}$ ), sendo assim, a alteração dos parâmetros de rede é bastante pequena [46].

*Kreisel* e colaboradores [16] demonstraram que uma co-dopagem por íons cobalto e titânio substitucionalmente aos íons ferro na fração atômica de aproximadamente 1,1 é suficiente para a mudança de anisotropia magnetocristalina das hexaferritas de bário, passando esta de axial (direção de fácil magnetização paralela ao eixo cristalino *c*) para planar (qualquer direção do plano isotrópico cristalino em *a,b*). Esta mudança faz com que a rigidez magnetocristalina passe a levar em consideração a constante de anisotropia de segunda ordem  $K_2$ , como apresentado na Tabela 2.1. Segundo *Kreisel* e colaboradores [16], com o plano preferencial de magnetização o valor de  $K_2$  passa a contribuir com a razão de aspecto das partículas.

Nas dopagens intermediárias, a magnetização preferencial se encontra em uma posição de equilíbrio representado por um cone (Tabela 2.1), ou seja, modos helicoidais de magnetização [16].

Estudos dos sítios atômicos preferenciais dos co-dopantes cobalto e titânio na estrutura hexagonal das hexaferritas de bário, e de seus conseqüentes comportamentos durante a magnetização foram também



realizados por *Batlle* e colaboradores [19] e *Zhou* e colaboradores [47], ambos em hexaferritas  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  com frações atômicas de  $x$  entre 0 e 1.

*Batlle* e colaboradores [19] mostraram que a ocupação dos sítios octaédricos  $2a$  é desprezível em relação aos demais sítios do ferro, apresentados na Tabela 2.3 e Figura 2.12. Os íons titânio tetravalentes têm uma tendência ocupacional preferencial dentro dos sítios octaédricos  $4f_{VI} > 12k > 2a$  e, por outro lado, os íons cobalto bivalentes têm uma tendência ocupacional preferencial pelos sítios tetraédricos, o que leva a diminuição da anisotropia magnetocristalina. Contudo, a tendência citada para os íons cobalto depende da razão da quantidade de população entre os íons cobalto e titânio entre os sítios octaédricos e tetraédricos.

Em consequência das ocupações preferenciais, *Batlle* e colaboradores [19] demonstraram que a magnetização de saturação diminui com o aumento das co-dopagens, porém esta pode variar com os sítios em que os íons cobalto estão ocupando.

Já nos estudos realizados por *Zhou* e colaboradores [47], foi mostrado a distribuição randômica dos íons cobalto e titânio nos sítios  $4f_{VI}$  (octaédrico) e  $2b$  (bipiramidal). Além disso, a diminuição no tamanho das partículas (de  $0,2 \mu\text{m}$ , onde  $x = 0$ , para  $0,032 \mu\text{m}$ , onde  $x = 0,9$ ) com o teor de co-dopagem, assim como da coercividade (de  $H_C = 4,425 \text{ kOe}$ , onde  $x = 0$ , para  $0,445 \text{ kOe}$ , onde  $x = 0,9$ ), foi observado por estes autores.

Segundo *Kreisel* e colaboradores [16], os íons cobalto substituem todos os sítios do ferro, em acordo com os trabalhos de *Batlle* e colaboradores [19], porém preferencialmente nos sítios tetraédricos primeiro e na seguinte hierarquia:  $4f_{IV} \gg 2b > 4_{VI} > 2a \approx 12k$ .

Em relação aos íons titânio, *Kreisel* e colaboradores [16] verificaram que estes íons ocupam os sítios octaédricos na seguinte hierarquia:  $4f_{VI} > 2a \approx 12k$ , diferentemente do proposto por *Zhou* e colaboradores [47]. As suas discussões sobre as estruturas helicoidais como modelo de estruturas magnéticas apresentadas por *Kreisel* e colaboradores [16] e *Batlle* e colaboradores [19] mostraram que os sítios octaédricos  $12k$ , preenchidos pelos íons cobalto e titânio, são as principais fontes de mudanças na anisotropia magnetocristalina,

considerando o fato destes sítios se encontrarem entre os blocos  $R$  e  $S$  da estrutura cristalina das hexaferritas de bário (Figura 2.12). Estas substituições interrompem as interações magnéticas de tal forma que os blocos  $RS$  e  $R^*S^*$  se tornam menos magneticamente acoplados.

Os estudos sobre a possibilidade do uso de íons titânio apenas nas dopagens substitucionais aos íons ferro e suas propriedades são recentes e ainda pouco retratados, sendo que o diagrama ternário do sistema  $BaO-TiO_2-Fe_2O_3$  e as fases oriundas deste ainda são fontes em estudo [48-54].

Atualmente, outra aplicação das hexaferritas de bário co-dopadas vem se destacando na comunidade científica, sendo esta a capacidade absorvedora de radiação eletromagnética. A capacidade mencionada refere-se a faixa de altas frequências da radiação eletromagnética, mais especificamente na faixa de microondas.

No subcapítulo 2.3 a seguir, é realizada uma abordagem geral da importância e presença das diversas radiações eletromagnéticas em nosso dia-a-dia e das interações destas com a matéria condensada. E, de forma mais aprofundada, os conceitos envolvidos nas propriedades absorvedoras das hexaferritas em radiações eletromagnéticas na faixa de frequência de microondas são apresentados.

### 2.3 Radiação Eletromagnética

A radiação eletromagnética, onda em movimento composta por um campo elétrico e um campo magnético (campo eletromagnético) com seus vetores perpendiculares ao eixo de propagação e entre si, é descrita fisicamente pelas equações diferenciais de *Maxwell* (equações 2.25 e 2.26, para o sistema SI) [7].

$$\nabla \times \overset{p}{E} = -\frac{\partial \overset{p}{B}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \overset{p}{B} = 0 \quad (2.25)$$

$$\nabla \times \overset{p}{B} = \mu_0 \overset{p}{J} + \mu_0 \varepsilon \frac{\partial \overset{p}{E}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \overset{p}{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.26)$$

Das equações de *Maxwell*, temos  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  e  $\vec{J}$  representando os vetores do campo elétrico, da densidade de fluxo magnético e da densidade de fluxo elétrico, respectivamente. Os termos  $c$ ,  $\epsilon$  e  $\rho$  se referem à velocidade da luz no vácuo, à permissividade e à densidade de carga, respectivamente.

A Figura 2.13 ilustra uma onda eletromagnética de comprimento de onda ( $\lambda$ ), com seus campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si e em relação ao seu eixo de propagação. Nesta onda plano-polarizada, o campo magnético oscila em fase com o campo elétrico na mesma frequência, resultando em uma relação proporcional entre os módulos destes campos com a constante de proporcionalidade igual a  $c$  ( $2,997 \cdot 10^8$  m/s) [55].

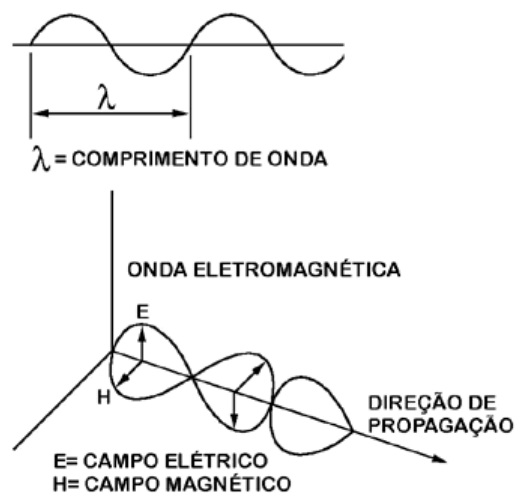


Figura 2.13 Onda representativa de uma radiação eletromagnética [56].

A intensidade de uma radiação eletromagnética ( $I$ ) é definida como sendo uma relação entre as amplitudes da onda elétrica ( $E_0$ ) e magnética ( $B_0$ ), e a permeabilidade do meio em que se propaga a radiação. A equação 2.27 apresenta esta relação [55].

$$I = \frac{1}{2} \frac{E_0 B_0}{\mu_0} \quad (2.27)$$

Existem diversos tipos de radiação eletromagnética diferenciados pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ) (Figura 2.13), ou pela frequência ( $f$ ), os quais estão relacionados entre si na equação 2.28 [55].

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2.28)$$

A Figura 2.14 apresenta as nomenclaturas habitualmente utilizadas para cada intervalo de frequência ou comprimento de onda. Porém, nem todos os intervalos possuem limites definidos, estando alguns intervalos se superpondo. Um exemplo deste caso são as radiações eletromagnéticas de comprimento de onda próximo a 0,1 nm, onde são usualmente denominados de raios X, mas caso sejam originadas na radioatividade do núcleo atômico são denominadas raios gama. Na teoria, não há limites para a radiação eletromagnética, ou seja, podem existir radiações eletromagnéticas em todos os comprimentos de onda ou frequências [55].

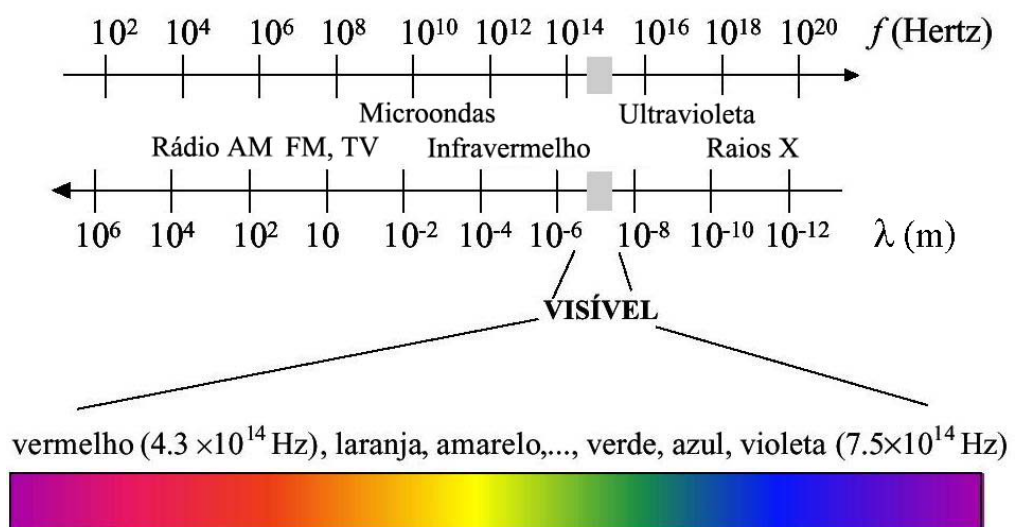


Figura 2.14 Parte representativa ( $10^2$  Hz a  $10^{20}$  Hz) do espectro de radiações eletromagnéticas [57].

Como pode ser observado na Figura 2.14, a radiação eletromagnética abrange tanto o espectro da região visível e da radiação térmica, quanto os de alta energia que são, comprovadamente, prejudiciais à saúde. Das radiações de alta energia que podem ser prejudiciais a saúde (radiação ionizante), a mais presente em nosso dia a dia é a radiação ultravioleta provinda do Sol. Esta é benéfica na prevenção contra o raquitismo e na produção da vitamina D3, que evita doenças ósseas como a osteoporose, porém, maléfica se exposto excessivamente, como na geração de melanoma maligno, uma espécie de câncer de pele. Entretanto, outras radiações ionizantes, quando usadas criteriosamente, são muito úteis em diagnósticos, como os raios X.

A energia da radiação eletromagnética pode ser representada pela teoria quântica, onde a radiação é interpretada na forma de pacotes de energia (fótons), como demonstrado na equação 2.29. O termo  $h$ , nesta equação representa a constante de *Planck* ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s) [55].

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.29)$$

Diante da evolução dos sistemas eletro-eletrônicos, no dia-a-dia estão presentes diversas radiações eletromagnéticas provindas de fontes artificiais nas mais diversas faixas de frequência, visando o auxílio na divulgação de informações, sistemas de detecção, entre outros fins. A Tabela 2.5 apresenta a maioria dessas radiações presentes em uma cidade considerada de médio a grande porte (acima de 50.000 habitantes).

As radiações eletromagnéticas utilizadas em meios de comunicação abrangem uma vasta região de frequências, onde quanto maior a frequência, menor é a imunidade a obstáculos (reflexão em obstáculos e absorção pela chuva) e maior é o alcance e a direcionalidade.

Diante do aumento da frequência de uso com que estas diversas radiações eletromagnéticas da Tabela 2.5 estão presentes em nossa vida, cresceram também as controvérsias quanto ao grau de periculosidade delas, principalmente sobre as oriundas de telefones celulares, devido à frequência de

uso (região de microondas) e proximidade do cérebro em que estes são utilizados.

Tabela 2.5 Principais radiações eletromagnéticas presentes no dia-a-dia em uma cidade de médio e grande porte [58].

<b>Aplicação</b>	<b>Faixa de frequência de uso</b>
Rádio AM	535 kHz a 1,6 MHz
Rádio FM	88 a 108 MHz
Rádio taxi	2,61 a 470 MHz
Rádio de bombeiro, ambulância e polícia	140 a 180 MHz
Canais de TV	54 a 806 MHz
Controle remoto, alarme de carro e controle de portão	27 a 75 MHz
Telefonia fixa sem fio	43,7 a 50 MHz
Celular GSM (Global System for Mobile Communications)	1,8 a 1,9 GHz
Celular 3G (Terceira Geração)	1,9 a 2,1 GHz
Celular CDMA e TDMA (Code Division Multiple Access e Time Division Multiple Access)	800 a 900 MHz
Pagers	54 a 72 MHz
Wi-Fi (Comunicação sem fio entre computadores)	2,4 a 5 GHz
Wi-Max (Comunicação sem fio entre computadores)	2 a 11 GHz e 10 a 66 GHz
Microfone sem fio	470 a 608 MHz
Radar de velocidade de automóvel	10 a 23 GHz
Radar de tempo	2,7 a 2,9 GHz
Transmissões de aviões	190 kHz a 15,7 GHz
Forno microondas	2,45 GHz

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) [59], as radiações eletromagnéticas utilizadas em telefonia celular (Radiofrequências, RF) penetram na pele até a profundidade de 1 cm, e a energia absorvida destas radiações são convertidas em calor pelo movimento das moléculas (polarização por rotação de moléculas polares). O calor gerado é transmitido para o ambiente externo pela pele por processos termoregulatórios normais do corpo humano. Porém, a própria OMS [59] menciona também a existência de evidências científicas que confirmam a improvável indução ao câncer pela exposição à RF, emitidas por celulares e torres de telefonia. Segundo o mesmo órgão, são vários os estudos dos efeitos de RF em animais que comprovam a inexistência de ligação entre a exposição à RF ao câncer cerebral.

Estudos com voluntários foram também realizados sobre os efeitos da RF, provinda de celulares, em ondas cerebrais, ou em variações eletroencefalográficas cíclicas durante todo o sono. Nestes estudos, diferentes grupos de pessoas saudáveis foram monitoradas durante toda a noite por polisonografia, onde alguns integrantes de cada grupo estavam expostos a sinais de RF GSM (900 MHz, frequência de repetição de pulsos de 2, 8 e 217 Hz, largura de pulso de 577  $\mu\text{m}$ , e potência em  $\text{W}/\text{m}^2$  variada). Os resultados obtidos por diferentes laboratórios foram inconsistentes entre si em relação às alterações cerebrais de pessoas acordadas e em sono pelas ondas de RF providas de celulares, principalmente no que diz respeito às influências de ondas contínuas ou pulsadas [60-62].

*Lin* [63] abordou uma das questões mais polêmicas referentes aos efeitos danosos, ou não, das ondas de RF: “Teriam os resultados científicos sobre os efeitos da RF na saúde humana sido influenciados por órgãos de fomento, ou por empresas relacionadas à telefonia sem fio?”. O estudo deste autor baseou-se em um recente artigo publicado por *Huss* e colaboradores [64] em que é sugerida a necessidade de levar em consideração os patrocinadores das pesquisas sobre os resultados de efeitos da RF na saúde de seres humanos.

*Lin* [63] também reportou que, dos 59 mais relevantes estudos publicados em 31 jornais científicos, 20% foram financiados exclusivamente por

indústrias de telecomunicações, 19% por agências públicas e órgãos não governamentais, 24% por fontes variadas (incluindo indústrias) e 37% dos estudos não informaram as fontes financiadoras. E, do total, 8% dos estudos tiveram autores afiliados a indústrias.

Destes 59 estudos, foi encontrado também que a quantidade de títulos que apresentaram algum efeito da RF sobre a saúde foi a mesma de títulos mencionando não haver efeitos (11 artigos). Os demais 37 artigos tiveram títulos neutros. Apesar disso, é interessante ressaltar que 68% dos trabalhos mostraram resultados de efeitos biológicos, os quais, até o momento (2007), não está claro se estes efeitos se traduzem em prejuízos à saúde humana de forma relevante.

Em conclusão a estas informações, *Lin* [63] alega que os estudos financiados exclusivamente por indústrias foram nove vezes menor que uma quantidade estatisticamente significativa dos trabalhos divulgados sobre os efeitos da RF na saúde. Todavia, ainda é discutível o quanto a exposição à radiação eletromagnética, com altas freqüências, é prejudicial à saúde humana. Por este motivo, alguns pesquisadores estão estudando possíveis formas para a proteção contra estas radiações.

Uma vez que a principal preocupação recai sobre as microondas utilizadas por celulares, uma revisão sobre esta região de freqüência da radiação eletromagnética, assim como das propriedades absorvedoras de diferentes materiais para esta radiação, é apresentada no subcapítulo 2.3.1.

### **2.3.1 Absorção de Radiação Microondas**

As microondas abrangem uma extensa região da radiação eletromagnética, sendo esta região dividida em bandas. A Tabela 2.6 apresenta as diversas bandas que compõem a radiação microondas, suas respectivas freqüências e comprimento de onda limites [65].

Os comprimentos de onda das microondas são de mesma ordem de magnitude que as dimensões dos elementos de circuito eletrônicos e, o tempo de propagação dos sinais elétricos de uma parte do circuito a outra, é



comparável ao período de oscilação de correntes e cargas pelas microondas. Sendo assim, na região de microondas, existe uma equivalência entre os campos elétricos e magnéticos com a voltagem e corrente elétrica. Esta característica, associada ao maior alcance e maior direcionalidade, tornaram a radiação microondas predominante na rede de telefonia de celulares [65].

Assim como os dispositivos utilizados em microondas (circuladores isoladores e filtros), os absorvedores permitem uma interação entre as microondas e a magnetização dentro da amostra. Porém, diferentemente dos dispositivos em que as perdas magnéticas são indesejáveis, os absorvedores necessitam ter um alto fator de dissipação das ondas magnéticas das microondas [66,67].

Tabela 2.6 Bandas de radiação eletromagnética que compõem a radiação microondas [65].

<b>Designação</b>	<b>Frequência (GHz)</b>	<b>Comprimento de Onda</b>
Banda P	0,23 – 1,0	130 – 30,0 cm
Banda L	1,0 – 2,0	30,0 – 15,0 cm
Banda S	2,0 – 4,0	15,0 – 7,5 cm
Banda C	4,0 – 8,0	7,5 – 3,75 cm
Banda X	8,0 – 12,5	3,75 – 2,4 cm
Banda Ku	12,5 – 18,0	2,4 – 1,67 cm
Banda K	18,0 – 26,5	1,67 – 1,13 cm
Banda Ka	26,5 – 40,0	1,13 – 0,75 cm
Milímetro	40,0 – 300	7,5 – 1,0 mm
Submilímetro	300 – 3000	1,0 – 0,1 mm

As ferritas são comumente encontradas em dispositivos para microondas por combinar várias propriedades necessárias para tais finalidades como o ordenamento magnético, a alta resistividade, a baixa perda magnética e a baixa perda elástica. Dentre as ferritas com estas propriedades, se encontram o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (magnetita),  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

(YIG). Na década de 80 houve a tentativa de se usar as hexaferritas de bário em dispositivos para microondas, porém, devido as suas altas perdas magnéticas, não foi obtido nenhum sucesso [66,67].

Segundo *Adam* e colaboradores [67] o comportamento das ferritas frente às microondas pode ser explicado em termos de cinco efeitos:

i. *Rotação Faraday* – rotação do plano de polarização da onda ao se propagar através da ferrita na direção da magnetização;

ii. *Ressonância ferromagnética (fmr)* – forte absorção que pode ocorrer quando um campo magnético polarizado elipticamente é perpendicular à direção de magnetização;

iii. *Deslocamento de campo* – deslocamento da distribuição do campo transversa a direção de propagação gerando mais ou menos campo na região da ferrita;

iv. *Efeitos não-lineares* – perdas que podem ocorrer devido a altos níveis de amplificação e desdobramento da frequência;

v. *Ondas de spin* – ondas de curto comprimento de onda de magnetização que podem se propagar em qualquer ângulo em relação a direção de magnetização. Caso este comprimento de onda seja comparável as dimensões da ferrita, este é chamado de onda magnetoestático.

O processo mais comum e importante no uso de ferritas como absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de microondas se deve as perdas devido à ressonância ferromagnética que, neste caso, é denominada de ressonância ferrimagnética devido a características exclusivas das cerâmicas ferrimagnéticas.

De maneira geral, a absorção de radiação microondas por um material depende das propriedades magnéticas e dielétricas do mesmo. Estas propriedades proporcionam um perfil de impedância de onda para uma dada frequência da radiação incidente. Considerando que a maioria dos materiais não é magnética e todos os materiais possuem propriedades dielétricas, parte significativa dos trabalhos encontrados na literatura tem descrito somente o comportamento da permissividade quando abordam os efeitos de microondas sobre um determinado material [68].

Apesar da maioria dos autores, que pesquisam as propriedades absorvedoras de radiação eletromagnética por materiais, empregarem o termo absorção nos títulos, normalmente são apresentados resultados representados por gráficos do coeficiente de reflexão dos materiais em função da frequência da radiação. As equações 2.30 a 2.32 apresentam a dependência do coeficiente de reflexão ( $R$ ) em função dos valores complexos de permissividade e permeabilidade dos materiais [69-71].

$$|R|(dB) = 20 \log_{10} |R| \quad (2.30)$$

$$R = \frac{\eta - 1}{\eta + 1} \quad (2.31)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \operatorname{tgh} \left( \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right) \quad (2.32)$$

O termo  $R$  das equações 2.30 e 2.31 é o coeficiente de reflexão em decibéis (dB) e os termos  $\eta$ ,  $d$ ,  $\mu_r$  e  $\varepsilon_r$  representam respectivamente a impedância normalizada, a espessura do material, a permeabilidade relativa e a permissividade relativa [69-71].

A dependência da refletividade com a frequência provém da dependência da permeabilidade e permissividade relativas com a frequência. A Figura 2.15 ilustra uma simulação de uma situação hipotética, onde se observa como seria o comportamento do coeficiente de reflexão, com o aumento de cada grandeza relativa isoladamente crescendo monotonamente com a frequência.

As grandezas físicas de permeabilidade e permissividade são expressas na forma complexa, como apresentado nas equações 2.33 e 2.34 [68].

$$\mu_r = \frac{\mu^*}{\mu_0} = \frac{1}{\mu_0} (\mu' - i\mu'') = \mu_r' - i\mu_r'' \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\varepsilon_0} (\varepsilon' - i\varepsilon'') = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (2.34)$$

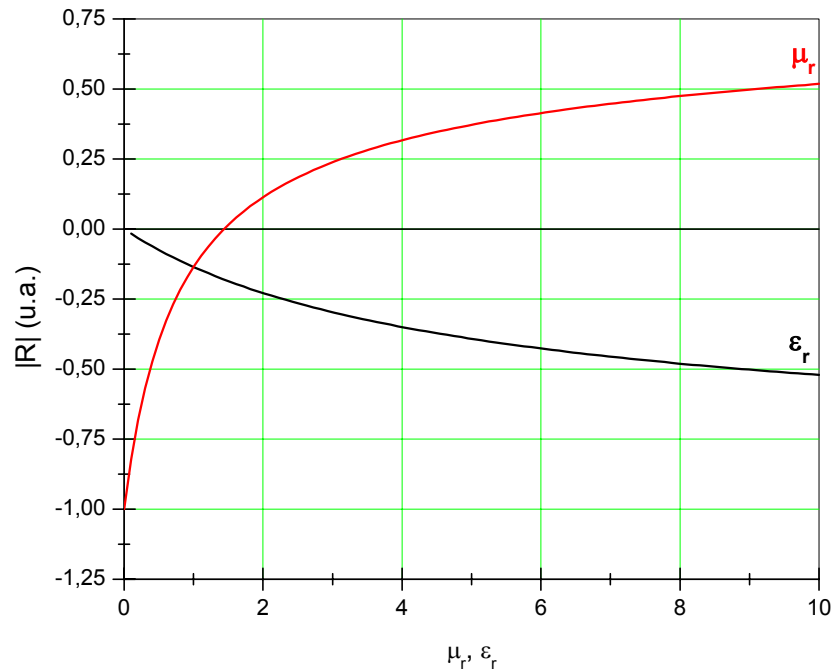


Figura 2.15 Simulação para o caso hipotético do comportamento do coeficiente de reflexão com as grandezas relativas de permeabilidade e permissividade, isoladamente e crescendo monotonamente com a frequência.

Como notado nas equações 2.33 e 2.34, a permeabilidade e permissividade relativas são as grandezas físicas implícitas do material normalizadas pelas mesmas grandezas medidas no vácuo ( $\mu_0$  e  $\varepsilon_0$ ), sendo elas adimensionais.

A parte real da permeabilidade ( $\mu_r'$ ) representa a capacidade de armazenamento da energia do campo magnético, enquanto que a parte real da permissividade ( $\varepsilon_r'$ ) diz respeito à capacidade de armazenamento da energia do campo elétrico, da radiação eletromagnética. Em relação às partes imaginárias, estas representam o quanto o material é dissipativo para um

campo magnético ( $\mu_r''$ ) ou elétrico ( $\varepsilon_r''$ ), sendo chamadas de fatores de perda [68].

Quando se trata de um material não magnético, a permeabilidade é muito próxima a do vácuo, invariável com a frequência ( $\mu_r \approx 1$ ). Desta forma, a refletividade torna-se dependente exclusivamente da resposta dielétrica do material ao campo elétrico aplicado.

A Figura 2.16 ilustra os vários efeitos de polarização, que contribuem para a permissividade total de um material. A primeira contribuição com a frequência (iônica) se deve à polarização de cargas pelo movimento de cargas positivas e negativas em direções opostas, enquanto que a contribuição dipolar se deve a rotação dos dipolos já existentes no material. Estas duas contribuições interagem fortemente na região de frequências de microondas e são bastante dissipativas, e são responsáveis pelo aquecimento das moléculas de água presente nos alimentos em fornos de microondas. As contribuições atômicas e eletrônicas são relativamente fracas e usualmente constantes na região de microondas [68,72].

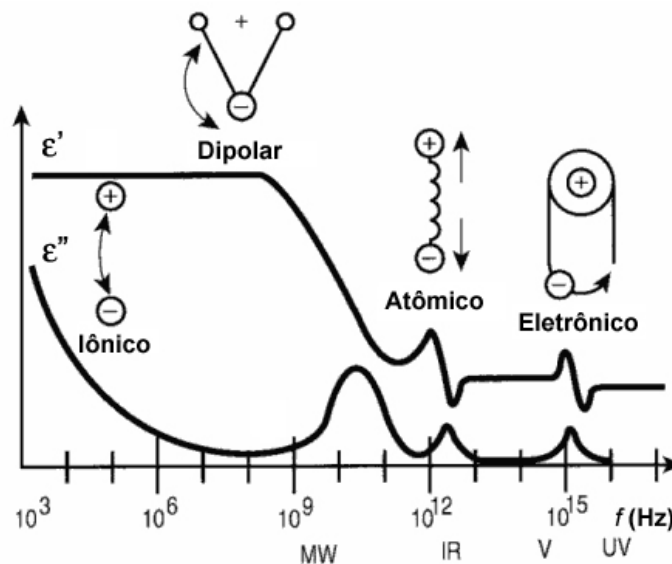


Figura 2.16 Polarizações dielétricas em resposta a frequência do campo elétrico. Os termos MW, IR, V e UV representam respectivamente as regiões de microondas, infravermelho, visível e ultravioleta [68].

Cada polarização tem uma “frequência de corte”, cuja contribuição é efetiva e sua largura representa a região de frequência onde toda a polarização na amostra ocorre por completo. Esta frequência é nitidamente observável pelo comportamento do fator de perda e é característico para cada tipo de material.

Em situações onde o material é magnético (ferromagnético ou ferrimagnético), como o caso das hexaferritas de bário, tem-se a contribuição da permeabilidade sobre a absorção da radiação eletromagnética na região de microondas devido a efeitos de ressonância (ressonância ferrimagnética), como mencionado anteriormente.

A ressonância ferrimagnética, também conhecida como ressonância de *spin*, ocorre quando a frequência da onda eletromagnética é igual à frequência de precessão de *Larmor* do momento magnético total, absorvendo a energia da onda. A frequência de precessão ( $\omega_L$ ), como apresentada na equação 2.8, depende da constante giromagnética ( $\gamma$ ), o qual relaciona o momento magnético e o momento magnético angular, conforme a equação 2.6. Além desta ressonância devido a frequência, a ressonância ferrimagnética leva em consideração também os momentos magnéticos antiparalelos na rede de magnetização e o campo anisotrópico do material [65,72,73].

Na situação onde o campo anisotrópico é desprezível, a frequência de ressonância ferrimagnética ( $\omega_T$ ) se assemelha a ressonância ferromagnética, exceto pela dependência do campo de troca do acoplamento entre duas subredes. Neste caso denomina-se ressonância de troca, onde temos a presença constante giromagnética das duas subredes, como apresentado na equação 2.35 [65,72].

$$\omega_T = \zeta(\gamma_A M_B - \gamma_B M_A) \quad (2.35)$$

Na equação 2.35,  $\zeta$  representa uma constante positiva,  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  as constantes giromagnéticas das subredes *A* e *B*, e  $M_A$  e  $M_B$  as magnetizações nas subredes *A* e *B*. A frequência  $\omega_T$  normalmente se encontra na região do espectro infravermelho, a não ser que os termos  $\gamma_A M_B$  e  $\gamma_B M_A$  sejam

aproximadamente iguais e, neste caso excepcional, o momento angular total entre as duas subredes desaparece e a freqüência de troca se encontra na região das microondas [65,72].

A ressonância ferrimagnética de materiais que possuem um campo de anisotropia magnetocristalina, leva em consideração a energia total do material  $F$ , onde é somada à contribuição da energia de anisotropia magnetocristalina, a energia do campo magnético externo e a energia do campo desmagnetizante. As equações 2.36 e 2.37 representam a expressão para a freqüência de ressonância ( $w_H$ ) devido ao campo anisotrópico e a expressão da energia total,  $F(\phi, \varphi)$  [65,72].

$$w_H = \gamma H_E = \gamma \frac{1}{\mu_0 M \sin(\phi)} \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial \varphi} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

$$F(\phi, \varphi) = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} + \mu_0 \frac{\vec{M} \cdot [N] \cdot \vec{M}}{2} + E_{MC} \quad (2.37)$$

O termo  $H_E$  representa o campo magnético efetivo para que ocorra a ressonância. Os ângulos  $\phi$  e  $\varphi$ , e o termo  $E_{MC}$ , são os ângulos polar e azimutal do vetor de magnetização e a energia de anisotropia magnetocristalina (subcapítulo 2.1.4.1), respectivamente. O termo  $[N]$  é o tensor desmagnetizante.

Na equação 2.34 da energia total do material,  $-\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}$  se refere a energia do campo magnético externo e  $\mu_0 (\vec{M} \cdot [N] \cdot \vec{M}) / 2$  a energia do campo desmagnetizante.

Desta forma, a freqüência de ressonância ferrimagnética de uma ferrita depende da anisotropia magnetocristalina, das aproximações das constantes de anisotropia adotadas, da estrutura cristalina, dos íons que compõem a estrutura e da interação entre os momentos magnéticos atômicos vizinhos.

As hexaferritas, devido a sua alta anisotropia magnetocristalina, exibem uma absorção maior que as ferritas espinélio na mesma banda de freqüências.

A absorção destas decorre dos efeitos dissipativos da energia fornecida pela radiação microondas, ou seja, do fator de perda devido à ressonância ferrimagnética. A equação 2.38 exhibe a relação entre a ressonância ferrimagnética e os campos de anisotropia para uma hexaferrita [65,72,73].

$$w_T = \frac{\gamma M_S}{3\chi_m} \sqrt{\frac{H_\phi}{H_\varphi}} \quad (2.38)$$

As variáveis  $H_\phi$  e  $H_\varphi$  na equação 2.38 representam os campos de anisotropia preferencial ao eixo  $c$  da hexaferrita (polar) e preferencial planar (azimutal).

Os estudos realizados por *Kreisel* e colaboradores [16] e *Battle* e colaboradores [19] (subcapítulo 2.2.2), os quais consideraram a ocupação dos sítios octaédricos 12k por co-dopantes como a principal fonte de mudança na anisotropia das hexaferritas de bário, foram importantes para novos trabalhos envolvendo a dopagem de hexaferritas e suas conseqüências sobre a absorção de radiações na faixa de microondas [38,41,69-71,73]. No entanto, pouco é conhecido sobre os efeitos de dopantes isolados nas hexaferritas, assim como das hexaferritas distintas daquelas do tipo  $M$ .

No âmbito destas pesquisas, devido ao crescente interesse em meios de proteção contra a radiação eletromagnética, seja esta para a proteção de seres humanos ou de equipamentos eletrônicos, são hoje oferecidos no comércio produtos a base de hexaferritas de bário na forma de placas absorvedoras por empresas como a *Fair-Rite Products Corporation*, a *FDK Corporation*, e a *NDK RF Solutions Inc.* [74-76].





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as composições das hexaferritas de bário dopadas que foram fontes de estudo, as matérias-primas utilizadas nas etapas experimentais e a metodologia para a produção dos compósitos entre estes pós cerâmicos e resina epóxi. Detalhes das etapas de preparação de pós, processos de conformação, tratamento térmico (calcinação e sinterização de pastilhas e toróides) e as técnicas de caracterização e de análise dos materiais resultantes também são descritas.

As dopagens escolhidas foram as substitucionais aos íons ferro por íons titânio, cobalto, e cobalto e titânio simultaneamente, nas frações atômicas de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. A co-dopagem substitucional dos íons ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por íons cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ), os quais formam uma solução sólida devido à equivalência iônica, vem sendo estudada há algumas décadas [18,23,42-46]. Entretanto, em relação às dopagens substitucionais individuais, poucos trabalhos abordaram o limite de solução sólida utilizando os íons citados anteriormente [47-49,77,78].

As dopagens por íons titânio em substituição aos íons ferro nas hexaferritas de bário escolhidas são apresentadas no diagrama de equilíbrio ternário do sistema  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  da Figura 3.1. Os mesmos teores de dopagem foram adotados sobre as dopagens substitucionais por íons cobalto e avaliados, apesar do diagrama ternário do sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-CoO}$  da Figura 3.2 ilustrar claramente a formação de fases hexagonais distintas da hexaferrita de bário do tipo *M* (Tabela 2.2 e Figura 2.9). Diferentemente do previsto pelo diagrama da Figura 3.2, pesquisadores como *Teh e Jefferson* [77] e *Carey e colaboradores* [78] afirmam terem alcançado dopagens substitucionais com íons  $\text{Co}^{2+}$  em frações atômicas de até 20%.

As frações escolhidas que originaram as diferentes amostras de hexaferritas de bário dopadas, calcinadas e sinterizadas são denominadas ao longo do texto por códigos de identificação apresentados na Tabela 3.1.

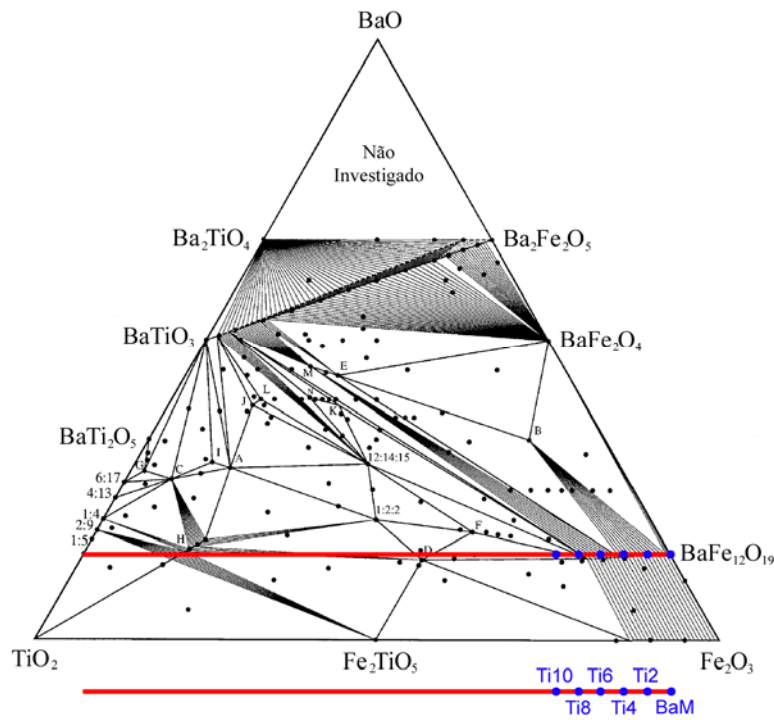


Figura 3.1 Diagrama de equilíbrio ternário do sistema BaO-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [51]. Os pontos azuis indicam as composições apresentadas na Tabela 3.1 e a letra *B* indica a fase de composição Ba<sub>3</sub>Fe<sub>10</sub>TiO<sub>20</sub>.

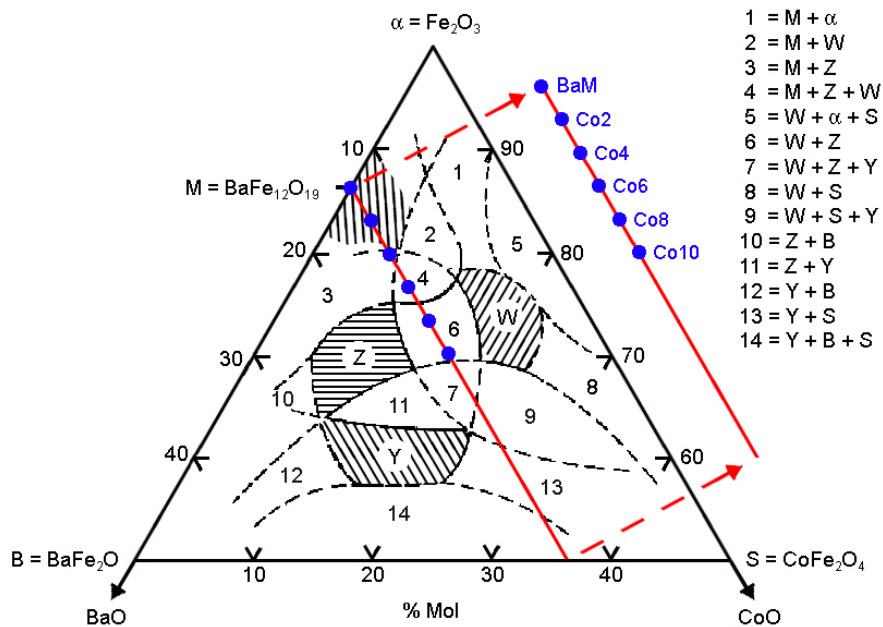


Figura 3.2 Diagrama de equilíbrio ternário do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CoO [31]. Os pontos azuis indicam as composições apresentadas na Tabela 3.1. As composições tipo Y, W e Z referem-se a Ba<sub>2</sub>CoFe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>, BaCo<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, respectivamente.

Tabela 3.1 Códigos adotados para as hexaferritas produzidas e para uma hexaferrita de bário comercial.

<b>Código</b>	<b>Fração atômica de dopantes substitucionais aos íons Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Amostras *</b>
<b>Fer</b>	0,0	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> comercial **
<b>BaM</b>	0,0	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
<b>Ti2</b>	0,2	BaFe <sub>11,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>
<b>Ti4</b>	0,4	BaFe <sub>11,6</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>19</sub>
<b>Ti6</b>	0,6	BaFe <sub>11,4</sub> Ti <sub>0,6</sub> O <sub>19</sub>
<b>Ti8</b>	0,8	BaFe <sub>11,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>19</sub>
<b>Ti10</b>	1,0	BaFe <sub>11</sub> Ti <sub>1</sub> O <sub>19</sub>
<b>Co2</b>	0,2	BaFe <sub>11,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>
<b>Co4</b>	0,4	BaFe <sub>11,6</sub> Co <sub>0,4</sub> O <sub>19</sub> + Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub>
<b>Co6</b>	0,6	BaFe <sub>11,4</sub> Co <sub>0,6</sub> O <sub>19</sub> + Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub> + BaCo <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>
<b>Co8</b>	0,8	Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub> + BaCo <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>
<b>Co10</b>	1,0	Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub> + BaCo <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>
<b>CT2</b>	0,4	BaFe <sub>11,6</sub> Co <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>19</sub>
<b>CT4</b>	0,8	BaFe <sub>11,2</sub> Co <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,4</sub> O <sub>19</sub>
<b>CT6</b>	1,2	BaFe <sub>10,8</sub> Co <sub>0,6</sub> Ti <sub>0,6</sub> O <sub>19</sub>
<b>CT8</b>	1,6	BaFe <sub>10,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>19</sub>
<b>CT10</b>	2,0	BaFe <sub>10</sub> Co <sub>1</sub> Ti <sub>1</sub> O <sub>19</sub>

\* Composição esperada por uma solução sólida total e apresentada nas Figuras 3.1 e 3.2.

\*\* Fornecida pela Fermag – Ferritas Magnéticas Ltda.

### 3.1 Seleção das Matérias Primas

Para a síntese de hexaferritas de bário dopadas substitucionalmente com os elementos químicos titânio, cobalto, e mistura de cobalto e titânio,

foram utilizados reagentes na forma de óxidos e carbonatos, como apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Procedência e grau de pureza dos reagentes químicos utilizados na obtenção das hexaferritas por mistura de óxidos.

Reagente	Procedência	Grau de pureza*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	J. T. Baker	98,8%
BaCO <sub>3</sub>	Mallinckrodt	99%
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Synth	99%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> CO <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Vetec	97%

\* Todos os reagentes trazem em seu rótulo o termo P.A. (Para Análise).

Durante os processos de mistura de reagentes, moagem dos pós de hexaferrita e conformação de corpos (pastilhas e toróides) a serem sinterizados, outros reagentes químicos como o álcool etílico, a água destilada deionizada e o ligante álcool Polivinílico (PVAI) também foram utilizados. O álcool foi utilizado como meio líquido para misturas e moagem, enquanto que a água e o PVAI foram utilizados para a granulação dos pós moídos antes do processo de conformação e compactação.

Visando uma análise comparativa, uma amostragem comercial de hexaferrita de bário em pó (Ferrita Pulverox P02-C, lote 051123-1) cedida pela empresa Fermag - Ferritas Magnéticas Ltda foi utilizada neste trabalho e identificada como **Fer** na Tabela 3.1.

A preparação dos compósitos hexaferrita/resina epóxi foi realizada com a resina epóxi alifática GY298 e catalisador HY840 da MaxEpoxi Indústria e Comércio Ltda. A proporção utilizada entre elas foi 66,67% e 33,33% em massa, respectivamente, conforme recomendação do fabricante.

As resinas epóxi foram inicialmente desenvolvidas para uso como adesivos estruturais na década de 40 e se tornaram muito comuns no mercado em diversas aplicações devido a sua versatilidade. Dentre as diversas características que as tornaram conhecidas destacam-se os seguintes

atributos: cura alcançada a temperatura ambiente, resistência química, adesão a grande variedade de materiais como metais e concretos, resistência à corrosão, isolamento elétrico e resistência mecânica. A resina epóxi é também usualmente utilizada em recobrimentos de superfícies como meio de proteção e, um compósito desta com pós absorvedores de radiações eletromagnéticas, poderia fornecer também a blindagem eletromagnética ao ambiente a ser recoberto [79].

### 3.2 Síntese dos Pós Cerâmicos

A síntese de pós de diferentes composições de hexaferritas de bário foi realizada por mistura de óxidos seguida de calcinação. Este processo, além de ser simples e ter baixo custo, é muito difundido em laboratórios de pesquisa e indústrias cerâmicas, onde ocorrem produções de larga escala [80].

A mistura dos reagentes químicos (óxidos e carbonatos) foi realizada objetivando-se a dispersão das partículas aglomeradas e a homogeneização entre as diferentes partículas no produto final. A garantia da homogeneidade assegura uma melhor difusão dos íons para a formação da fase desejada, durante a calcinação. O fluxograma na Figura 3.3 ilustra as etapas envolvidas na síntese dos pós de hexaferrita.

A massa de cada reagente químico, para o processo de mistura, foi determinada com base em reações estequiométricas esperadas para uma solução sólida, onde foi desejada a dopagem substitucional dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  por íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , e  $\text{Co}^{2+}$  com  $\text{Ti}^{4+}$  simultaneamente nas frações atômicas indicadas na Tabela 3.1.

Alguns trabalhos abordaram o processamento de hexaferritas de bário fora da estequiometria, mais especificamente com um excesso de íons bário na etapa de calcinação, a fim de diminuir a temperatura desta etapa e, assim, eliminar a presença da fase hematita primária e da fase intermediária  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  [81-84]. Com base nestes trabalhos, foi realizado também um estudo da preparação de hexaferritas de bário com excesso de bário por meio da mistura

de óxidos e também por síntese por combustão, cujos resultados são apresentados no Apêndice A.

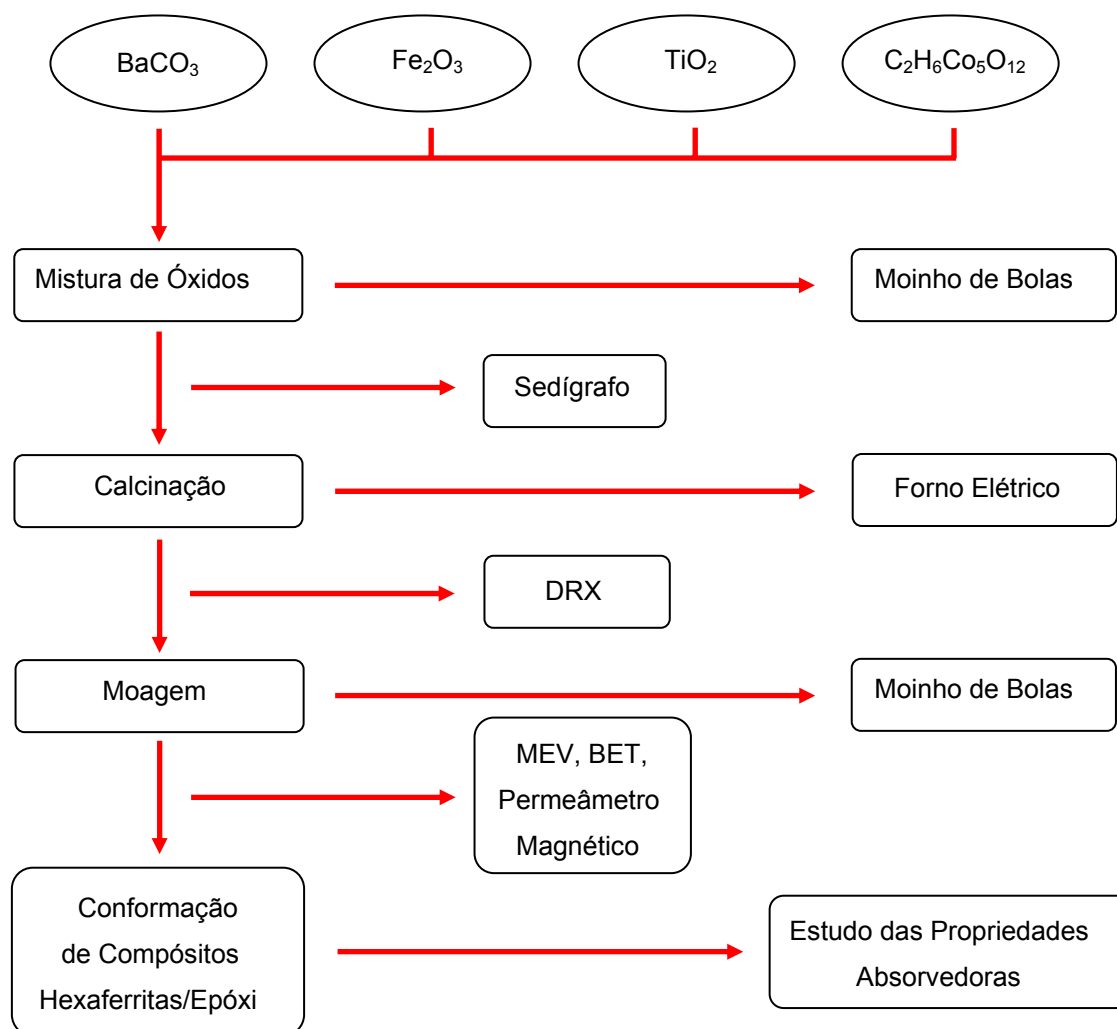


Figura 3.3 Fluxograma das etapas envolvidas no processamento de pós das hexaferritas e conformação de compósitos hexaferritas/resina epóxi nesta Tese. Os métodos utilizados para a caracterização cerâmica e estudo das propriedades das hexaferritas são também apresentados.

As misturas dos reagentes ocorreram em meio alcoólico (álcool etílico PA, Synth), em frascos de Polietileno de alta densidade de 250 mL (Nalgene) e com esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro. Esferas de zircônia foram

escolhidas devido a elevada resistência mecânica e a baixa contaminação da mistura dos reagentes.

O uso do álcool etílico se deve ao fato desse reagente promover maior dispersão das partículas, homogeneidade na mistura e, conseqüentemente, resultando em um maior valor de coercividade final dos pós após o processo de calcinação. Segundo dados de *Dufour* e colaboradores [85], a coercividade pode ser elevada em 0,6 kOe quando se utiliza o meio alcoólico ao invés da água deionizada.

A razão, em massa, entre o total de esferas e a quantidade de reagentes foi fixada em 4:1. Já a quantidade em massa de álcool e o tempo de mistura em moinho de bolas (Pascall Engineering, modelo 1600-VS-A) foram variados para a uma avaliação da distribuição granulométrica conseqüentes destas variáveis, como apresentado na Tabela 3.3. Em cada condição de mistura realizada, utilizou-se da técnica de sedimentação em um sedígrafo (Sedigraph MODEL 5000D) para verificar a distribuição granulométrica, os resultados estão também apresentados na Tabela 3.3. O termo  $d_{90}$  representa o valor no qual 90% das partículas têm tamanhos menores que este valor,  $d_{50}$  o valor no qual 50% das partículas têm tamanhos menores que este valor, e  $d_{10}$  o valor no qual 10% das partículas têm tamanhos menores que este valor.

Tabela 3.3 Distribuição de tamanho de partículas para diferentes condições de mistura realizadas em um moinho de bolas.

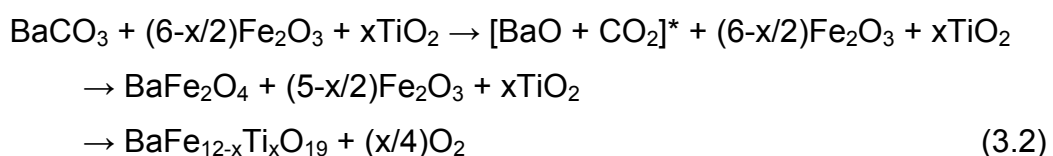
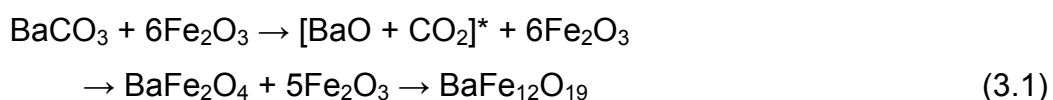
<b>Razão em massa: Esferas:Pó:Álcool</b>	<b>Tempo de Mistura (hs)</b>	<b><math>d_{90}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>d_{50}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>d_{10}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
4:1:1	4	34,00	8,80	0,65
4:1:1	8	38,00	16,50	0,76
4:1:1	12	48,00	31,00	9,00
4:1:2	4	33,00	9,20	0,76
4:1:2	8	33,00	8,20	0,64
4:1:2	12	45,00	26,00	3,60

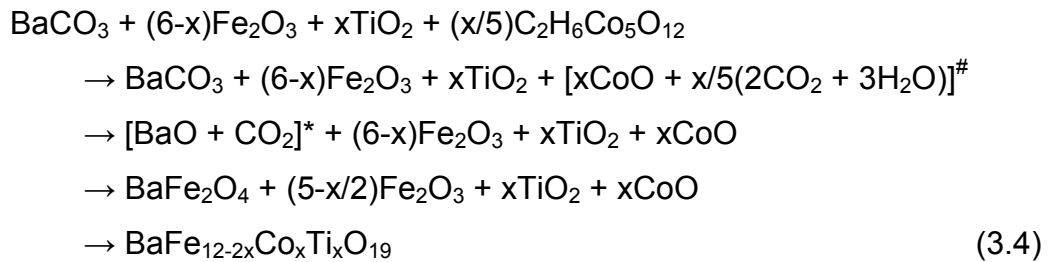
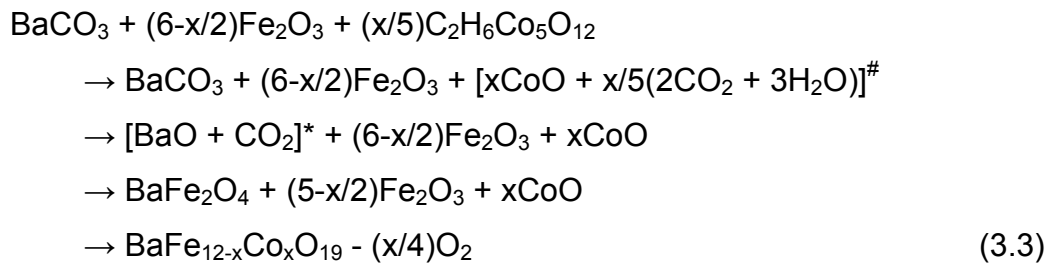


Os resultados apresentados na Tabela 3.3 referem-se a testes realizados com a mistura de reagentes para a formação de hexaferrita de bário sem dopantes. Uma vez encontrado a melhor condição de moagem da mistura com o menor desprendimento de energia (menor tempo), esta foi utilizada para a obtenção das demais misturas. Conforme observado, a melhor condição de mistura foi a razão entre esferas:pó:álcool de 4:1:1 ao longo de 4 hs, a qual foi utilizada para todas as posteriores misturas de reagentes. Após a secagem em estufa (70°C por 96 hs), as misturas foram desaglomeradas em peneiras de malha ASTM 140 (106  $\mu\text{m}$ ).

A fim de determinar a condição de desprendimento de energia mínima para no processo de calcinação e formação das fases hexaferritas (menor temperatura e tempo de calcinação), primeiramente foram realizados testes com a mistura para a formação da fase hexaferrita de bário sem dopantes (hexaferrita **BaM**) e com a fração de dopantes igual a 1,0 (**Ti10**, **Co10** e **CT10**). Os resultados deste teste em forno elétrico (Lindberg/Blue), no qual foi escolhido a condição de temperatura de 1200°C por 2 hs de patamar e taxas de aquecimento e de resfriamento de 5°C/min e 10°C/min (ao ar), respectivamente, são apresentados no Apêndice B.

A expressão 3.1 apresenta a reação estequiométrica de formação da fase hexaferrita de bário (**BaM**), partindo do óxido de ferro e do carbonato de bário [38]. Já as expressões 3.2 a 3.4 representam as reações estequiométricas esperadas durante a etapa de calcinação para a formação das fases hexaferritas dopadas. A taxa inicial das reações depende do processo de mistura utilizado, assim como da temperatura de calcinação [84].





Nas expressões 3.2 a 3.4, as frações atômicas de dopantes representadas por x, identificadas na Tabela 3.1, foram: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

A reação de decomposição do carbonato de bário indicada por (\*) começa a ocorrer em uma temperatura entre 600°C e 750°C, dependendo da reatividade dos reagentes e da homogeneização da mistura [86-88].

Os pós calcinados foram submetidos à moagem com esferas de zircônia em meio alcoólico (etílico), utilizando-se a razão de 4:1:1 de esferas:pó:álcool em peso por 8 hs. A velocidade de moagem foi a mais próxima possível da velocidade angular crítica (equação 3.5), para a ocorrência do efeito cascata. Na equação 3.5,  $\omega_{cr}$  representa a velocidade angular crítica,  $D_f$  o diâmetro do frasco de moagem e  $d_b$  o diâmetro das bolas do meio de moagem [89].

$$\omega_{cr} = \frac{423}{\sqrt{D_f - d_b}} \tag{3.5}$$

### 3.2.1 Técnicas de Caracterização dos Pós Cerâmicos

Neste subcapítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas para identificar as fases presentes nos pós calcinados: difratometria de raios X (DRX), avaliar a forma das partículas: microscopia eletrônica de varredura

(MEV), determinar a área superficial e o tamanho médio das partículas dos pós de forma indireta: método de adsorção de gases desenvolvido por Brunauer Emmett e Teller (BET) e determinar as propriedades magnéticas dos pós de hexaferrita: permeâmetro magnético.

### 3.2.1.1 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é um dos métodos de análise da estrutura da matéria mais utilizado pela comunidade científica. Esta técnica, descoberta por *Von Laue* (1912) envolve a difração de raios X pelos planos cristalinos de um material, pela qual é possível obter várias informações da estrutura cristalina deste. Dentre estas informações cita-se a determinação da estrutura cristalina, tamanho de cristalitos, orientação preferencial, fases cristalinas presentes, tensões residuais etc [90,91].

Os raios X, ondas eletromagnéticas de alta energia ( $f \approx 10^{18} \text{ Hz}$ , Figura 2.14), possuem comprimento de onda de mesma ordem de grandeza que das distâncias interplanares de um material cristalino (ângstroms). Ao incidir ondas monocromáticas de raios X sobre um material monocristalino ou policristalino, estes são difratados para um determinado ângulo de incidência, no qual ocorre a interferência construtiva dos raios X, ou seja, estes raios se somam por estarem em fase, aumentando a intensidade do feixe de raios X difratado. Em um ângulo diferente do qual ocorre a difração com os raios X em fase, acontece uma interferência destrutiva em que os raios X estão defasados [90].

A Figura 3.4 ilustra como ocorre a difração com interferência construtiva (em fase) e destrutiva (defasados) de raios X em um monocristal com distância interplanar  $d$ , onde os planos cristalinos estão posicionados em um ângulo  $\theta$  com a direção do feixe de raios X incidente.

Considerando os círculos escuros na Figura 3.4 como sendo os átomos em uma rede cristalina, os raios X incidem sobre eles e difratam. A difração dos raios X em fase significa que a diferença da distância percorrida entre eles ( $d \sin \theta$ ) é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X

incidentes ( $n\lambda$ ). Esta relação, conhecida como lei *Bragg* em homenagem a *William Lawrence Bragg*, é apresentado na equação 3.6 [90,91].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.6)$$

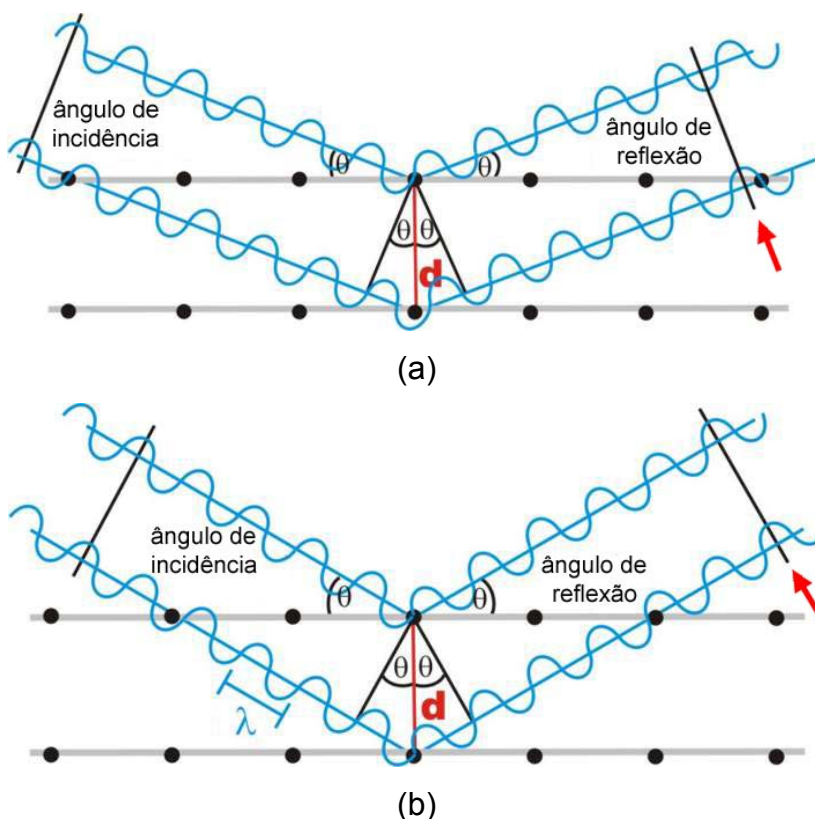


Figura 3.4 Difração com interferência destrutiva (a) e com interferência construtiva (b) de raios X por um cristal. Adaptado da referência [92].

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós calcinados de hexaferritas, foi utilizado o difratômetro de raios X Rigaku Geigerflex do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O difratômetro citado é constituído de uma fonte de raios X de cobre ( $K_{\alpha}$ ), filtro de níquel e monocromador, o qual foi responsável pelo bloqueio de raios X provenientes da fluorescência dos íons ferro no detector.

Os difratogramas de raios X dos pós calcinados foram obtidos nas seguintes condições: tensão de aceleração dos elétrons: 40 Volts, corrente de elétrons: 25 mA, distância em  $2\theta$  percorrida:  $15^\circ$  a  $70^\circ$ , passo da varredura:  $0,02^\circ$ , velocidade de varredura:  $0,5^\circ/\text{min}$ .

### 3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico se assemelha a um microscópio óptico em sua configuração, porém este utiliza um feixe de elétrons ao invés da luz visível, podendo fornecer imagens com resolução abaixo de um micrômetro, ou seja, aproximadamente mil vezes a resolução do óptico [91,93].

Basicamente, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é composto por uma fonte de elétrons e o anodo (canhão de elétrons), sistema de lentes condensadoras (lentes eletromagnéticas), bobinas de varredura, lentes objetivas (lentes eletromagnéticas para o posicionamento do foco sobre a amostra), câmara de amostras e, finalmente, detectores dos sinais oriundos da interação entre os elétrons do feixe e a amostra. Todo o sistema é mantido em vácuo, evitando a interferência do ar sobre o trajeto dos elétrons e sobre a vida útil do filamento emissor de elétrons. A Figura 3.5 (a) ilustra o esquema básico de um MEV [91,93,94].

Em um MEV, ao incidir o feixe de elétrons sobre a amostra, são gerados diversos sinais oriundos da interação entre eles. Estes sinais de diversas energias dependem do grau de interação dentro da amostra, representado por uma “bolha” (bolha de interação), como ilustrado na Figura 3.5 (b) [93].

A bolha de interação depende da energia do feixe de elétrons e da densidade da amostra. Quanto maior a energia do feixe maior o poder de penetração, aumentando o tamanho da bolha e, quanto menor a densidade (número atômico), maior a penetração dos elétrons sem se chocar com íons da amostra, o que também aumenta o grau de penetração [91,93].

Como ilustrado na Figura 3.5 (b), os diversos sinais provenientes da interação entre o feixe de elétrons e a amostra são gerados praticamente em regiões definidas da bolha. O sinal denominado elétrons retroespalhados -

backscattering electrons (BSE) - é originado do espalhamento elástico dos elétrons do feixe pelos átomos da amostra, sendo estes detectados com energia muito próxima ao do feixe [91,93].

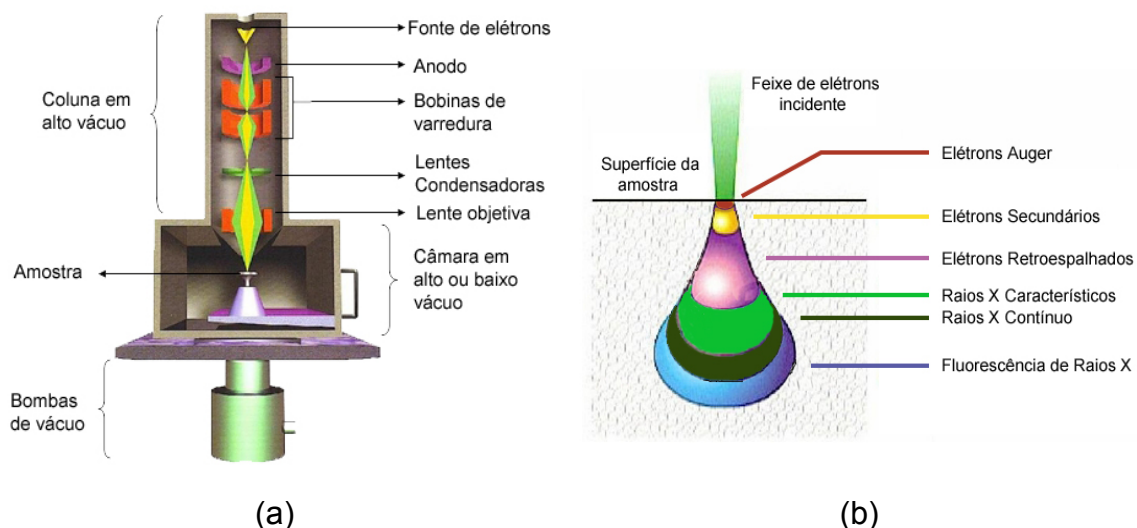


Figura 3.5 (a) esquema de um microscópio eletrônico de varredura tradicional e (b) bolha de interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Adaptados da referência [94].

Os demais sinais como os elétrons secundários - secondary electrons, (SE), elétrons Auger, catodoluminescência, raios X característicos, raio X contínuo, fluorescência de raios X, plásmons e fônons; são resultantes do espalhamento inelástico dos elétrons pelos átomos da amostra. Para cada tipo de sinal se utiliza um detector diferente, porém nem todos os MEVs estão equipados com a maioria destes [91,93].

Dos sinais mencionados, os mais utilizados na caracterização de amostras são os elétrons secundários (SE), os elétrons retroespalhados (BSE), raios X característico - energy dispersion spectroscopy (EDS) e, raios X contínuo - wavelength dispersion spectroscopy (WDS). Os dois primeiros geram imagens e os outros dois resultam em espectros de energia e difratogramas, respectivamente. Os SE são elétrons de baixa energia ( $\sim 5$  a  $50$  eV), provenientes do espalhamento inelástico dos elétrons do feixe próximo a

superfície da amostra, o que resulta em imagens de alta resolução topográfica devido a proximidade do detector [91].

Para a morfologia das partículas que constituem os pós de hexaferritas, foram obtidas imagens com SE nos microscópios Philips XL30 FEG e Philips TMP XL30, pertencentes ao LCE (DEMa, UFSCar).

A preparação das amostras em pó para análise por MEV foi realizada com uma pequena quantidade (miligramas) do pó desaglomerada em acetona e depositada sobre um suporte de alumínio. Após a secagem do pó a temperatura ambiente, o suporte com a amostra foi submetido à deposição de uma fina camada de ouro por evaporação. Esta cobertura se faz necessária para que haja o aterramento da superfície da amostra, evitando o carregamento de elétrons, que é prejudicial às imagens durante a varredura do feixe.

### 3.2.1.3 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O método de BET é uma técnica baseada na adsorção de nitrogênio pelas superfícies das partículas do pó, resultando na determinação da área superficial destas. A teoria envolvida neste método foi publicada em 1938 pelos pesquisadores *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet e Edward Teller*, dando origem ao termo BET, sendo as iniciais de cada autor. A equação de BET é expressa na equação 3.7 [95,96].

$$\frac{P/P_S}{V[1-(P/P_S)]} = \frac{1}{V_m C_A} + \left[ \frac{C_A - 1}{V_m C_A} \right] \frac{P}{P_S} \quad (3.7)$$

Na equação 3.7  $V$  é o volume de gás adsorvido (em temperatura ambiente) em uma pressão  $P$ ,  $P_S$  é a pressão de saturação,  $V_m$  é o volume de gás necessário para formar uma camada monomolecular adsorvida, e  $C_A$  é uma constante relacionada à energia de adsorção [95].

Ao ser traçado um gráfico entre  $(P/P_S)/V[1-(P/P_S)]$  versus  $P/P_S$ , com valores experimentais obtidos pelo método de BET, uma reta é obtida entre

aproximadamente 0,05 e 0,35 de  $P/P_m$ . Nesta secção, o coeficiente angular é dado por  $(C_A-1)/V_m C_A$  e o intercepto por  $1/V_m C_A$ . Estes valores obtidos graficamente são utilizados para a determinação da área superficial da amostra (equação 3.8) [95].

$$S_{BET} = \frac{4,35}{(\text{coeficiente angular da reta} + \text{intercepto})} \quad (3.8)$$

A partir do valor da área superficial da partícula por unidade de massa,  $S_{BET}$ , e da densidade real das partículas ( $\rho_t$ ) é possível estimar, pela equação 3.9, o diâmetro da partícula  $d_{BET}$ , ao assumir que todas as partículas estão desaglomeradas e têm a mesma forma e tamanho [96].

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho_t} \quad (3.9)$$

#### 3.2.1.4 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas dos pós se basearam na obtenção das propriedades magnéticas extrínsecas dos *loops* de histerese, como ilustrado na Figura 2.6. Para tanto, foi utilizado um permeâmetro magnético (Magnetech Permeameter MRP1) pertencente ao Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas (Lacerel) do DEMa (UFSCar).

O permeâmetro magnético é usualmente utilizado para a obtenção das características de desmagnetização de amostras (segundo quadrante da Figura 2.6). Porém, com ele também é possível obter todo o *loop* de histerese magnética em determinadas amostras como, por exemplo, é o caso das hexaferritas, onde se é possível atingir a indução magnética de saturação com o campo gerado pelo permeâmetro.

Basicamente, o permeâmetro é constituído por uma fonte de alta tensão, controlador, dois eletroímãs, sistema de refrigeração a água e um sensor Hall, o qual é posicionado entre os eletroímãs durante as medidas.



O sensor Hall detecta a indução magnética ( $\vec{B}$ ) sofrida pela amostra ao ser submetida a um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) dos eletroímãs. Esta detecção se dá pelo acúmulo de cargas das faces opostas do sensor como em um capacitor de placas paralelas, gerando um campo elétrico (campo Hall) devido à existência de uma força magnética perpendicular ao movimento eletrônico. A força magnética, gerada pela indução magnética, é então responsável pelo campo Hall gerado e, conseqüentemente, pela alteração na voltagem do sensor ao manter a corrente elétrica constante, como ilustra o esquema da Figura 3.6 (a).

O sensor, de espessura 5 mm, é ilustrado na Figura 3.7 (b) e possui duas aberturas circulares idênticas (diâmetro de 20 mm) que se posicionam de forma equidistante em relação ao diâmetro externo dos eletroímãs. Uma das aberturas é utilizada como referência, obtendo o valor do campo magnético gerado pelos eletroímãs e a outra, na qual a amostra é posicionada, obtém a indução magnética gerada na amostra. O espaço vazio entre o diâmetro da amostra e o diâmetro do espaço reservado a ela é levado em consideração no momento da medida (compensador de área), assim como o fator de ganho B para a conversão do fluxo magnético total para valores de densidade de fluxo magnético (indução magnética).

Para a obtenção dos *loops* de histerese dos pós de hexaferritas, foi produzido um porta-amostras de resina Poliéster (paramagnético, Arotec) na forma de cilindro oco, com um diâmetro externo de 9,62 mm, diâmetro interno de 1,62 mm, e altura de 9,60 mm. É importante mencionar que a altura das amostras tem de ser maior que a altura do sensor Hall para que a medida de indução magnética seja o mais representativo possível e as faces dos eletroímãs toquem as superfícies das amostras. Com isso, as faces do porta-amostras foram fechadas com fita adesiva, tornando os pós mais próximos das faces dos eletroímãs e evitando a aderência dos pós nestes.

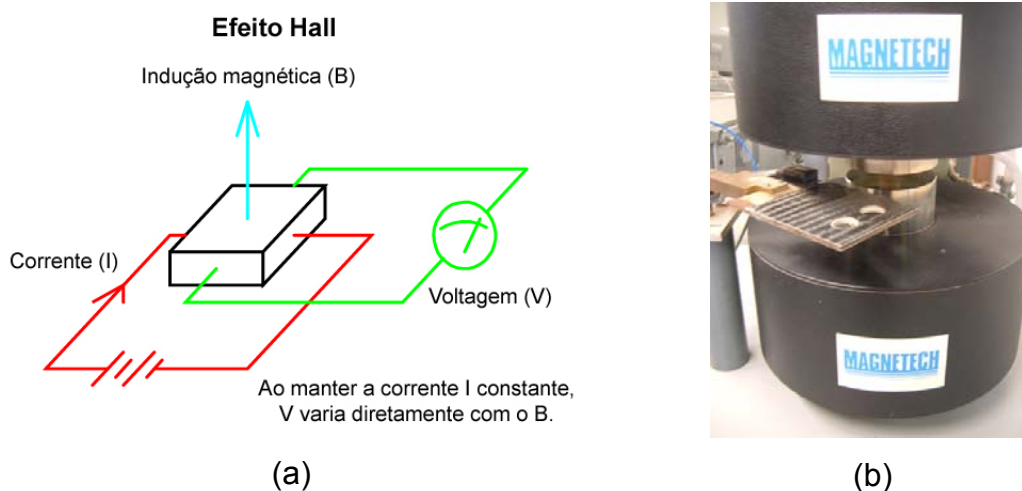


Figura 3.6 (a) Esquema resumido da aplicação do efeito Hall. (b) Sensor Hall do permeâmetro magnético. Adaptado da referência [96].

A indução magnética sobre os pós foi realizada primeiramente pelo aumento gradual do campo magnético externo em uma determinada direção até o limite do equipamento ( $+H^{\text{U}}$ ), o qual depende da altura da amostra, e a retirada deste campo na mesma velocidade, originando o primeiro quadrante do *loop* de histerese (Figura 3.7 (a)). Subseqüentemente, a polarização entre os eletroímãs foi invertida e um aumento gradual do campo magnético na direção inversa ( $-H^{\text{U}}$ ) foi aplicado sobre a amostra até a desmagnetização deste, resultando no segundo quadrante (Figura 3.7 (b)).

Mesmo após a desmagnetização da amostra, o campo no sentido inverso continuou a ser aplicado até o limite do equipamento e então retirado gradualmente, formando o terceiro quadrante (Figura 3.7 (c)). O quarto quadrante foi obtido pela inversão da polarização dos eletroímãs ( $+H^{\text{U}}$ ) e desmagnetização da amostra (Figura 3.7 (d)). E, finalmente, para fechar o *loop* da histerese, o campo magnético foi elevado novamente até o limite do equipamento no primeiro quadrante (Figura 3.7 (e)). As medidas magnéticas foram obtidas em temperatura e pressão atmosférica ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 1 \text{ atm}$ ).

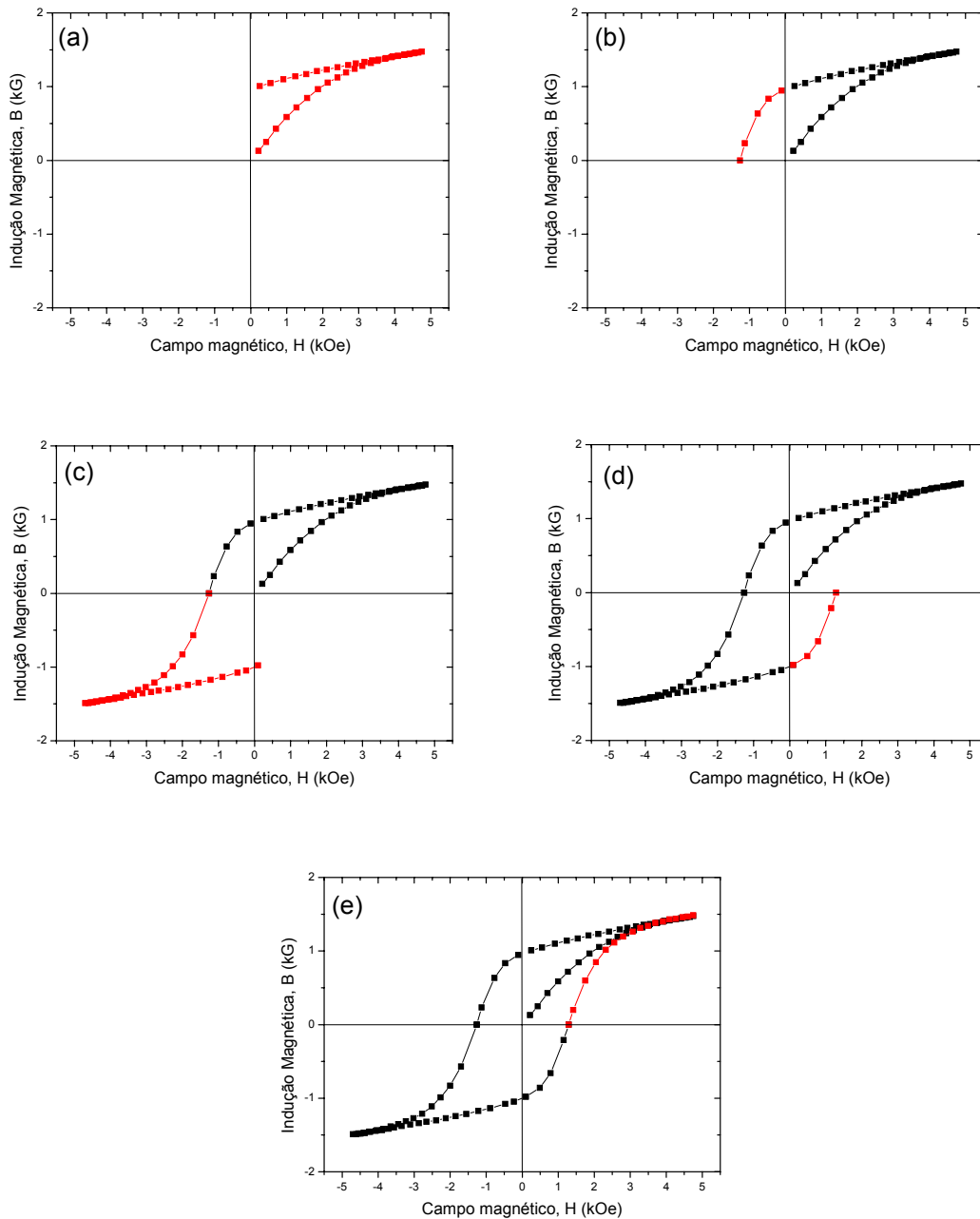


Figura 3.7 Exemplo de *loop* de histerese obtido pelo permeâmetro magnético passo a passo.

### 3.3 Preparação dos Compósitos Hexaferritas/Resina Epóxi

Os compósitos foram preparados por mistura mecânica entre a resina epóxi e os pós de hexaferrita. Primeiramente foi misturada a resina epóxi e o catalisador na relação recomendada pelo fabricante (66,67% de resina para

33,33% de catalisador). Após a homogeneização da mistura, foram acrescentados os pós de hexaferrita de bário sem dopantes (BaM) e homogeneizados novamente com uma espátula.

Antes de dar início às diversas misturas de resina epóxi com os pós de hexaferrita de bário dopadas, foram produzidos compósitos com pó de BaM na proporção percentual em massa de pó/resina epóxi 25/75 e 50/50. A partir dos resultados de permeabilidade magnética na faixa de frequência de 100 MHz a 1,8 GHz dos compósitos preparados com BaM, decidiu-se usar a razão pó/resina epóxi de 50/50. Os resultados e a razão pela escolha da relação de 50%/50% estão apresentados no Apêndice C.

Para os estudos em frequências de microondas, os compósitos deveriam ter a forma toroidal. Com isso, moldes de teflon compostos por duas peças foram projetados e usinados na oficina mecânica do DEMa (UFSCar), como ilustra a Figura 3.8. O uso do teflon para o molde se deve a não aderência da resina epóxi a este material durante o processo de cura.

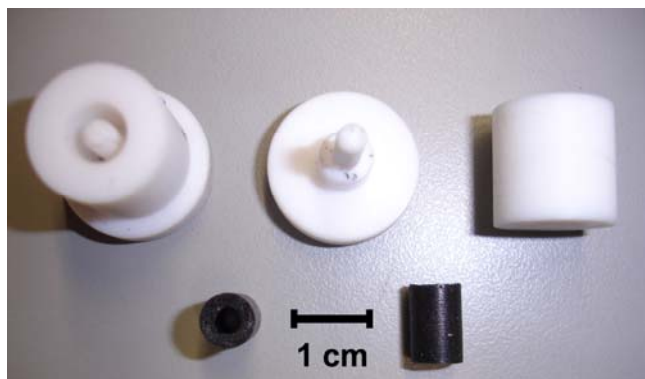


Figura 3.8 Moldes de teflon utilizados para a conformação dos compósitos de hexaferrita de bário/resina epóxi e exemplos de toróides conformados.

Os moldes compostos foram projetados para produzir toróides com dimensões próximas ao limite exigido pelos equipamentos. Desta forma, a camisa do molde foi usinado com diâmetro interno de 6,70 mm e altura de 10 mm. O mandril foi usinado com diâmetro de 3,40 mm.

Devido à viscosidade dos compósitos recém misturados, foram utilizadas seringas de 5 ml e agulhas metálicas de diâmetro interno 0,90 mm para a injeção nos moldes de teflon sem a geração de bolhas internas. Depois de injetadas, aguardou-se um tempo de 48 hs para o processo de cura, antes de separar os toróides dos moldes.

### 3.3.1 Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética

As medidas de absorção de radiação eletromagnética em toróides feitos com compósitos foram realizadas em dois diferentes analisadores de sinais de RF (radiofrequência); o analisador de sinais da Hewlett Packard (HP 4291A) na faixa de frequência de 100 MHz a 1,8 GHz (banda P, Tabela 2.6) e o analisador de sinais por parâmetros S da Agilent (8722ES) entre 1 GHz e 20 GHz (bandas L, S, C, X, Ku e parte da banda K, Tabela 2.6).

O analisador HP 4291A pertencente ao Lacerel (DEMa, UFSCar) determina a variação da permeabilidade relativa complexa com a frequência apenas de toróides ( $\mu_r^*$ ) pela impedância do material ( $Z^*$ ) que o compõe, como apresentado na equação 3.10 e ilustrado na Figura 3.9 (a) [98].

$$\mu_r^* = \frac{Z^*}{i\mu_0 f} \frac{1}{h \ln b/c} + 1 \quad (3.10)$$

Na equação 3.10,  $h$ ,  $b$  e  $c$  representam a altura, o diâmetro externo e o diâmetro interno do toróide.

Os toróides de hexaferritas foram inicialmente caracterizados em um analisador HP 4291A, utilizando o porta-amostras cujas restrições dimensionais eram  $h \leq 3$  mm,  $b \leq 8$  mm e  $c \geq 3,1$  mm. A Figura 3.9 (b) ilustra o porta-amostras acoplado a estação de teste desse analisador.

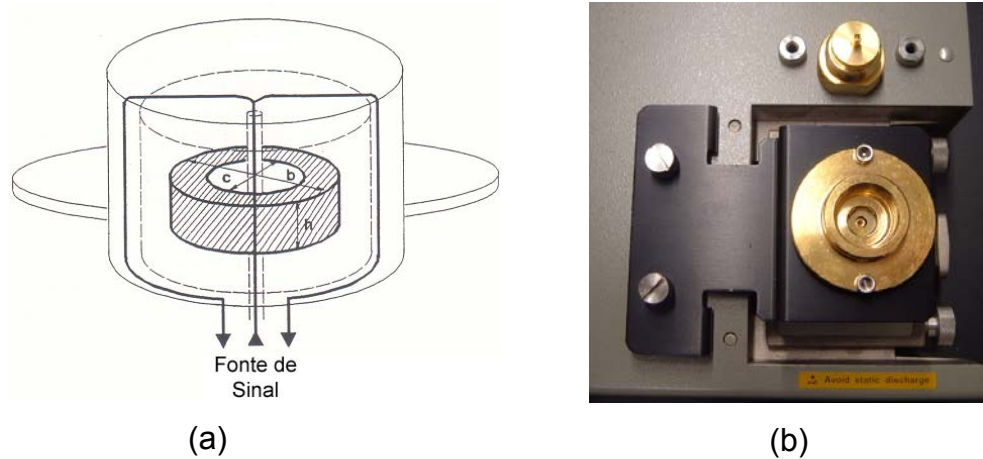


Figura 3.9 (a) Configuração da geração do fluxo de sinal para as medidas de impedância e cálculo da permeabilidade [98]. (b) Porta-amostras acoplado a estação de teste do HP 4291A para as medidas em toróides.

O analisador de sinais da Agilent (8722ES) difere do analisador HP 4291A, por determinar, não somente a variação de permeabilidade complexa, mas também a permissividade complexa com a frequência do mesmo material simultaneamente. A Figura 3.10 (a) ilustra o analisador de sinais e o porta amostras PC-7 acoplado a ele.

Para as medidas de permeabilidade e permissividade complexas foi utilizada a técnica da linha de transmissão/reflexão, caracterizada pelo posicionamento da amostra em uma seção de linha coaxial e medidas dos parâmetros do sinal refletido ( $S_{11}$ ) e transmitido ( $S_{21}$ ), denominados parâmetros S. Os parâmetros S provêm das relações entre as ondas de entrada e saída da amostra, como ilustra o esquema da Figura 3.10 (b), onde seu espalhamento está correlacionado a permeabilidade e permissividade complexas pelo processo de conversão de Nicholson-Ross-Weir (algoritmo NRS), demonstrada nas equações 3.11 a 3.15 [68,99,100].

$$S_{11} = \frac{\Gamma_1(1-z^2)}{1-\Gamma_1^2 z^2}; \quad S_{21} = \frac{z(1-\Gamma_1^2)}{1-\Gamma_1^2 z^2} \quad (3.11)$$

Da equação 3.11,  $\Gamma_1$  é a amplitude da reflexão parcial, ilustrado no esquema da Figura 3.10 (b), e  $z$  está relacionado à atenuação exponencial da onda do coeficiente de transmissão, os quais podem ser escritos como [68,99,100]:

$$\Gamma_1 = X \pm \sqrt{X^2 - 1}; \quad X = \frac{1 - (S_{11}^2 - S_{21}^2)}{2S_{11}}; \quad |\Gamma_1| \leq 1 \quad (3.12)$$

$$z = \frac{S_{11} - S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (3.13)$$

$$\text{Para: } c_1 = \left( \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right)^2 \frac{\mu_r}{\varepsilon_r}; \quad c_2 = - \left( \frac{c}{2\pi f h} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right)^2 = \mu_r \varepsilon_r \quad (3.14)$$

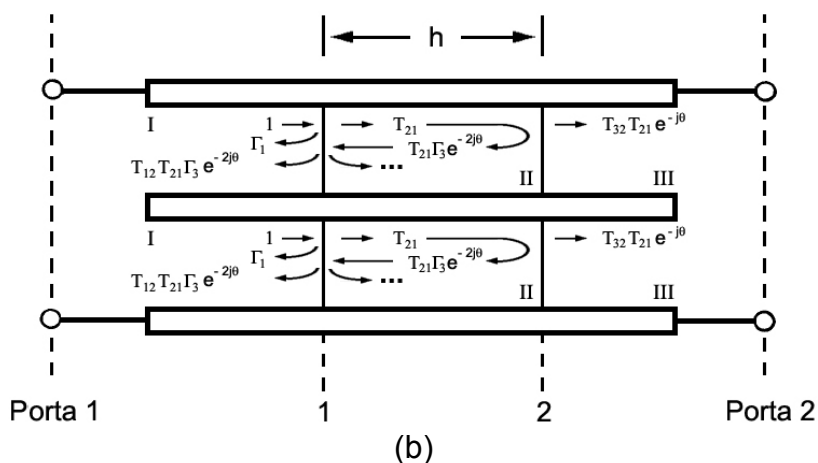
$$\text{Temos: } \mu_r = \sqrt{c_1 c_2}; \quad \varepsilon_r = \sqrt{\frac{c_2}{c_1}} \quad (3.15)$$

Das equações 3.14 e 3.15,  $c$  e  $h$  representam a velocidade da luz no espaço vazio do porta-amostras e a altura da amostra. Vale lembrar que, tantos os parâmetros  $S$  como os termos provindos da combinação deles, inclusive a permissividade relativa e permeabilidade relativa, estão na forma complexa.

O analisador de sinais da Agilent (8722ES) utilizado pertence ao Laboratório de Sistemas Eletromagnéticos (LSE) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv), Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). O porta-amostras, denominado por PC-7, permite o uso de amostras na forma toroidal contanto que seguissem os seguintes limites dimensionais:  $h \leq 10,0$  mm,  $b \leq 7,0$  mm e  $c \geq 3,0$  mm. As amostras toroidais de compósitos para esta análise foram cortadas ao meio (5 mm) e tiveram as superfícies diametrais interna e externa pintadas com tinta prata condutora (Electrolube). Além de favorecer o contato dos toróides às faces do porta-amostras, a tinta prata diminui o ruído dos parâmetros  $S$ . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.



(a)



(b)

Figura 3.10(a) Analisador de sinais Agilent 8722ES acoplado ao porta-amostras PC-7 e disposto para medidas via técnica da linha de transmissão/reflexão e (b) esquema das múltiplas reflexões nas interfaces entre o ar (I e III) e a amostra (II) por um guia de onda.

### 3.4. Conformação e Sinterização de Hexaferritas

A fim de avaliar as propriedades magnéticas e propriedades absorvedoras de microondas das hexaferritas sinterizadas, os pós de hexaferritas foram conformados em pastilhas e toróides, ou seja, uma forma para cada medida. A Figura 3.11 ilustra o fluxograma da produção de pastilhas e toróides sinterizados assim como as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras.



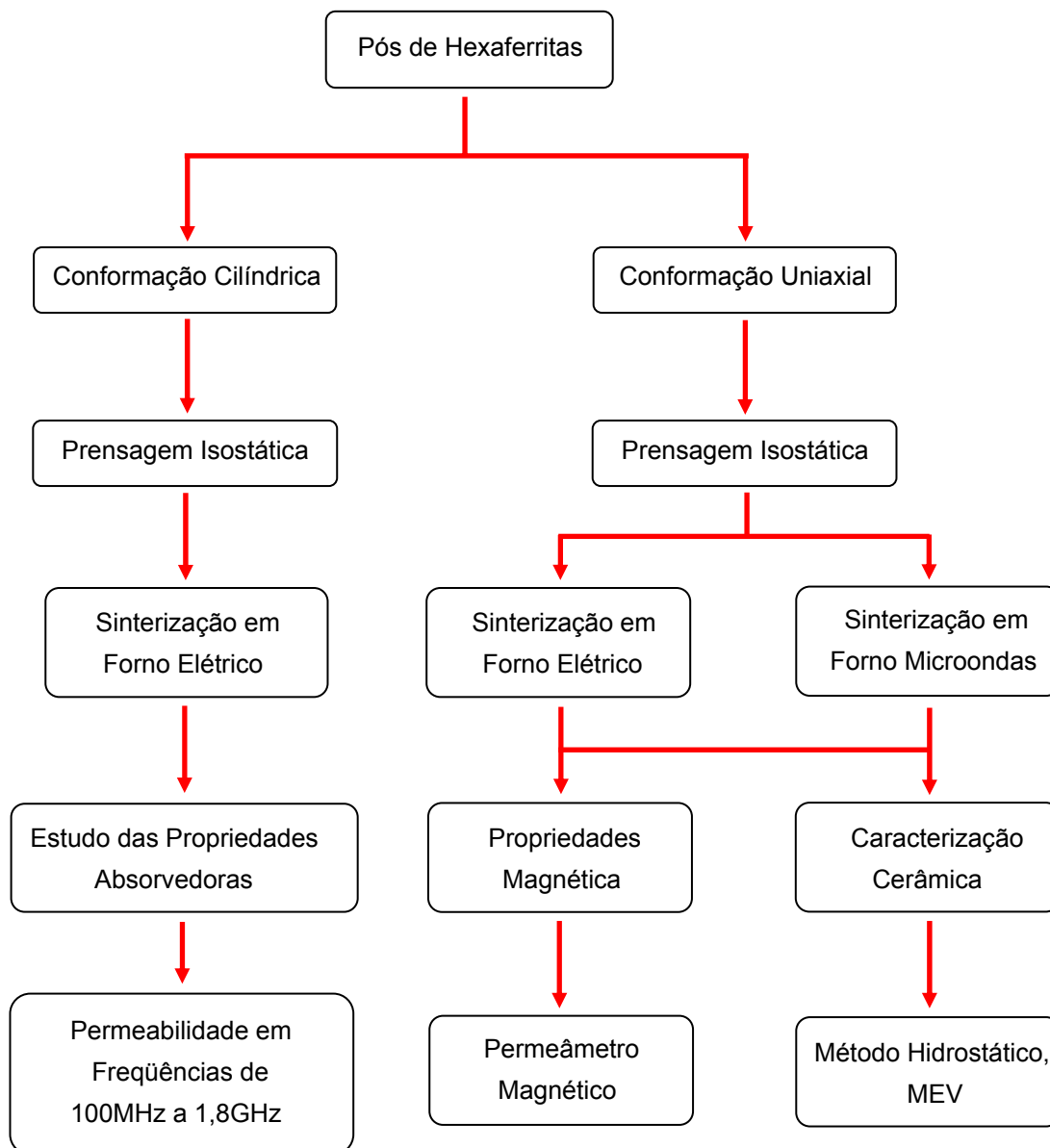


Figura 3.11 Fluxograma das etapas de conformação e sinterização de toróides e pastilhas de hexaferritas. Os métodos utilizados para a caracterização das amostras sinterizadas são também apresentados.

### 3.4.1 Pastilhas para Medidas Magnéticas

Visando a obtenção de pastilhas sinterizadas para medidas magnéticas com o permeâmetro, os pós de hexaferrita foram acrescidas de 0,2% de ligante

PVAI e conformados em um molde cilíndrico metálico uniaxial de 13 mm de diâmetro. O teor de PVAI utilizado baseou-se no trabalho de *Kobe* e colaboradores [101] com hexaferritas.

A massa de pós granulados em malha ASTM 140 foi padronizada em 3 g por esta quantidade resultar em pastilhas com dimensões apropriadas ao uso do permeâmetro magnético, como recomendado no item 3.2.1.4. A pré-conformação foi feita uniaxialmente com uma pressão de 15 MPa e a conformação final por prensagem isostática com 200 MPa.

Com a finalidade de estudar o efeito de um campo magnético durante a conformação uniaxial dos pós de hexaferritas, foi acoplada uma bobina ligada a uma fonte de alta tensão em uma prensa. A tentativa de alinhamento das partículas resultou em um aumento da indução magnética de saturação das hexaferritas de bário sem dopantes, porém o mesmo não ocorreu com as demais hexaferritas. As condições de conformação com campo magnético externo e os resultados são apresentados no Apêndice D.

#### **3.4.1.1 Sinterização em Forno Elétrico**

O termo sinterização é utilizado para descrever o processo de consolidação de um produto, pela junção de suas partículas em agregados resistentes por difusão, durante a queima. A sinterização via estado sólido de um pó compactado, pode ser resumida em 3 estágios: inicial, intermediário e final [80].

Na etapa inicial, as superfícies das partículas do pó começam a se conectar devido à difusão de íons formando os “pescoços”, favorecida pela energia térmica. Ocorre também nesta etapa, o arredondamento dos poros e existe a possibilidade de segregação de dopantes. Após este estágio, se dá início a etapa intermediária, caracterizada pelo encolhimento dos poros e crescimento lento dos grãos [80, 102,103].

Durante a etapa final do processo sinterização os poros fechados se movem para os contornos de grãos, os quais reduzem de tamanho ou desaparecem. Quanto aos poros maiores que os grãos, estes reduzem

lentamente, em contraste ao crescimento acelerado dos grãos maiores. Com relação aos poros presentes dentro destes grãos grandes, os mesmos diminuem seu tamanho também lentamente. A Figura 3.12 ilustra como ocorre a sinterização entre quatro partículas de um pó compactado [80, 102,103].

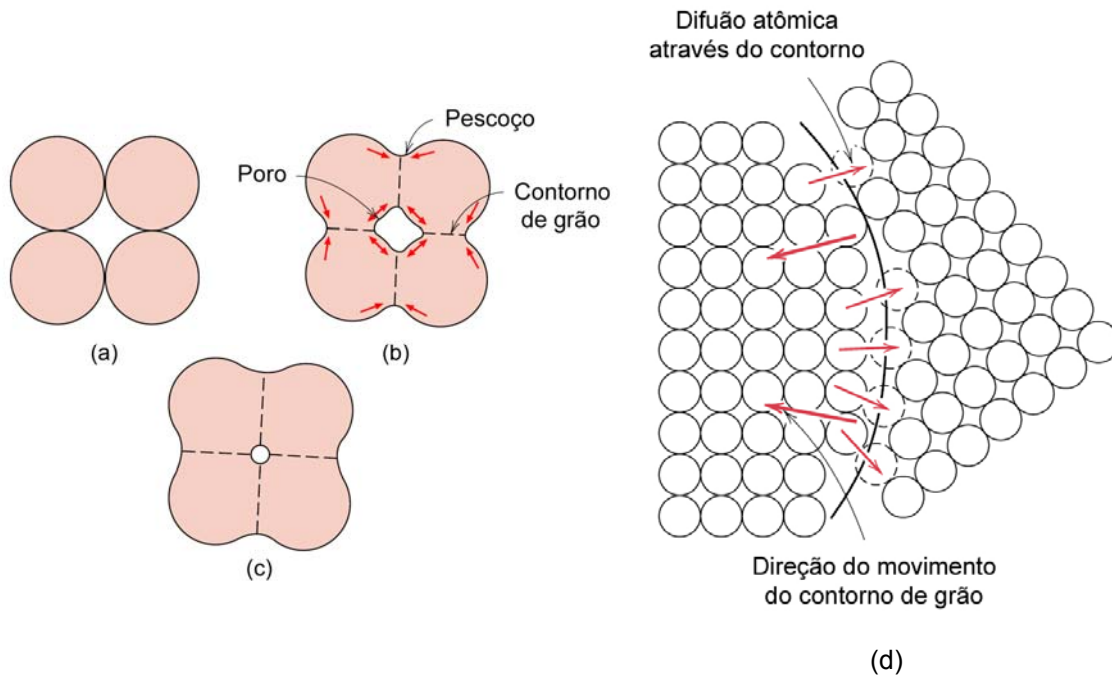


Figura 3.12 Variação microestrutural no processo de sinterização: (a) partículas do pó prensado, (b) difusão no contato entre as partículas e formação de poro no início da sinterização, (c) mudança na forma e tamanho do poro, (d) região ampliada entre grãos durante a difusão atômica [102].

A força motriz da difusão e formação dos pescoços provém da diminuição da energia superficial total devido ao contato e crescimento dos grãos. E, em função delas, a redução do volume total ocorre durante a sinterização. A retração do volume de uma amostra é dependente do tempo e da temperatura de sinterização, e da porosidade da amostra a verde [102]. A equação 3.10 apresenta a relação entre os diâmetros antes ( $D_0$ ) e após a sinterização ( $D_S$ ) utilizada para a obtenção da porcentagem de retração ( $\%R$ ).

$$\%R = \left( \frac{D_0 - D_s}{D_s} \right) \times 100 \quad (3.10)$$

No processo de sinterização pelo uso do forno elétrico, a energia é transferida ao material na forma de convecção, condução e radiação de calor às superfícies do material, uma vez que a energia térmica é gerada pelas resistências do forno. O uso do forno elétrico é conhecido também por desperdiçar energia pelo fato de altas temperaturas e longos tempos serem necessários para a condução do calor ao interior da amostra pela superfície [104,105].

A sinterização de pastilhas e tubos (cortados em toróides após a sinterização) de hexaferrita em forno elétrico (Lindberg/Blue) foi realizada em um patamar de 1300°C por 2 hs, com taxa de aquecimento de 5°C/min e resfriamento de 10°C/min. A escolha destes parâmetros de sinterização se deve ao fato de ter sido alcançado a densidade de 98,18% da densidade teórica ( $D_t = 5,32 \text{ g/cm}^3$ ) em testes preliminares com pastilhas de hexaferrita de bário sem dopantes (**BaM**). Foram conformados, sinterizados em forno elétrico e analisados de duas a três pastilhas e toróides para cada composição.

#### 3.4.1.2 Sinterização em Forno Microondas

A aplicação de fornos microondas em processamento de materiais cerâmicos é uma prática relativamente nova, apesar de estes equipamentos estarem presentes em muitos lares a mais de uma década.

O aquecimento com o uso da radiação microondas ocorre com a conversão de energia eletromagnética em energia térmica pelo material, o que torna a transferência de calor dentro deste mais eficaz. Pode-se dizer, com isso, que o aquecimento no material é volumétrico, e uma economia de energia e tempo decorre deste processo. Além das vantagens apresentadas, esta forma de aquecimento permite o tratamento térmico em peças grandes de forma rápida e uniforme, evitando elevadas tensões térmicas que podem ocasionar trincas e danos às peças [104,105].

Atualmente são encontrados fornos de microondas para uso laboratorial que utilizam freqüências variando de 0,9 a 18 GHz, porém o valor de freqüência mais utilizado continua sendo 2,45 GHz, que é a mesma freqüência dos fornos de microondas utilizadas em residências.

Como abordado no subcapítulo 2.3.1, o processo de absorção de radiação microondas por um material depende das propriedades magnéticas (permeabilidade complexa, equação 2.33) e dielétricas (permissividade complexa, equação 2.34) dos materiais. O processo de geração de energia térmica por meio da interação da radiação eletromagnética com o material provém da dissipação da energia eletromagnética ( $E = hf$ , equação 2.27) na forma de calor, ou seja, devido aos fatores de perda dielétrica e magnética ( $\epsilon''$  e  $\mu''$ ) do material com a freqüência da radiação eletromagnética [104].

Os fatores de perda decorrem de várias polarizações, como aquelas apresentados na Figura 2.16, porém nem sempre é possível distinguir uma polarização de outra experimentalmente. Sendo assim, os fatores de perda são usualmente apresentados na forma de tangentes de perdas ( $\tan \delta_\epsilon$  e  $\tan \delta_\mu$ ) pelas equações 3.11 e 3.12 [106].

$$\tan \delta_\epsilon = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.11)$$

$$\tan \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3.12)$$

A dissipação da energia eletromagnética, na forma de calor pela amostra, pode ser expressa como a energia transmitida pela radiação e determinada pelo teorema do vetor de *Poyting*. Segundo este teorema, a energia eletromagnética transmitida através da superfície  $S$ , de um volume  $V$ , é dada pela parte real da equação 3.13, onde  $\vec{S}^w$  é o vetor de *Poyting* [104].

$$\frac{1}{2} \oint_S \vec{S}^w ds = \frac{1}{2} \oint_S \vec{E} \times \vec{B} ds \quad (3.13)$$

Fazendo uso do teorema de divergência e das equações de *Maxwell* (equações 2.25 e 2.26), tem-se, a partir da equação 3.13, a equação 3.14 para a energia transmitida através da superfície do material [104].

$$\frac{1}{2} \int_v (2\pi f \mu'' HH^* + (2\pi f + \sigma) EE^*) dv \quad (3.14)$$

Na equação 3.14, (\*) representa o cognato complexo e  $\sigma$  a condutividade dielétrica, onde  $\sigma = 2\pi f \varepsilon''$ . Usualmente, para materiais não magnéticos (permeabilidade desprezível) desconsidera-se o primeiro termo da expressão e, de forma simplificada, encontra-se a expressão para a energia absorvida (transmitida pela superfície) por unidade de volume  $P$  (equação 3.15) [104].

$$P \approx 2\pi f \varepsilon'' E^2 \quad (3.15)$$

Porém, para materiais de permeabilidade magnética expressiva, pode-se aproximar a energia absorvida pela equação 3.16 [105].

$$P \approx 2\pi f (\mu'' H^2 + \varepsilon'' E^2) \quad (3.16)$$

O uso dos fornos de microondas está se tornando cada vez mais comum em laboratórios de processamento cerâmico, uma vez que promissores resultados microestruturais, como densificação e homogeneidade de grãos menores em relação aos obtidos com o uso de fornos elétricos, assim como de propriedades magnéticas e dielétricas estão sendo reportados [104-107].

Incentivado pelas vantagens nos processos de sinterização de diversas cerâmicas já constatadas, foi realizada a sinterização por radiação microondas de hexaferritas em comparativo às sinterizadas em forno elétrico. As diferenças microestruturais, assim como das propriedades magnéticas conseqüentes são apresentadas nos subcapítulos 4.3 e 4.4.

Antes da sinterização das pastilhas de hexaferritas em forno microondas, as amostras foram mantidas a 400°C por 2 hs em uma mufla, a

fim de eliminar o ligante. Este processo se torna necessário porque a alta taxa de aquecimento pode gerar rachaduras devido a rápida queima dos ligantes e pressão exercida pelo gás oriundo desta queima.

A sinterização de pastilhas de hexaferritas com radiação microondas foi realizada em um forno de marca COBER Electronics (frequência de 2,45 GHz) situado no Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos (DEMa, UFSCar). A sinterização ocorreu a cada conjunto de quatro amostras à 1300°C durante 25 min, com uma taxa de aquecimento de 70°C/min entre a temperatura ambiente e 1000°C e de 38°C/min entre 1000°C e 1300°C. A temperatura foi controlada por meio de um termopar situado próximo as pastilhas, as quais foram sinterizadas com suas faces paralelas perpendiculares a base do porta-amostras.

A razão pela qual foram utilizadas duas taxas distintas de aquecimento foi a precaução com relação ao aprisionamento de poros. A primeira taxa foi elevada considerando que, até a temperatura de 1000°C, basicamente o primeiro estágio (subcapítulo 3.4.1.1) ocorre com a formação e arredondamento dos poros. A taxa mais lenta após 1000°C (38°C/min) foi utilizada para que houvesse tempo dos poros intergranulares se moverem para os contornos de grãos e, finalmente, serem eliminados. Nota-se que ambas as taxas de aquecimento foram bastante superiores às usadas em forno elétrico. Isso foi possível pelo aquecimento volumétrico mencionado. Se fossem utilizadas as mesmas taxas em forno elétrico, seriam geradas tensões térmicas e até rachaduras devido ao alto gradiente térmico entre a superfície das pastilhas em relação ao interior destas, sem mencionar os danos às resistências elétricas do forno.

A temperatura do patamar de sinterização foi escolhida como sendo de 1300°C em função da análise comparativa às pastilhas sinterizadas em forno elétrico. Quanto ao tempo de patamar este foi estipulado em 25 min como sendo suficiente para o equilíbrio das amostras em mesma temperatura [104].

A taxa de resfriamento não foi controlada, ou seja, cessada a radiação sobre as pastilhas, elas foram resfriadas naturalmente na câmara de amostras. Diferentemente do forno elétrico, o ambiente da câmara não é aquecido,

portanto as pastilhas puderam ser retiradas logo após o patamar de sinterização (aproximadamente 10 minutos).

### 3.4.2 Toróides para Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética

Para a obtenção de toróides de hexaferritas sinterizados nas condições ideais para as medidas de permeabilidade magnética no equipamento HP4291A, foi construído um molde de prensagem diametral em latão e borracha de silicone conforme ilustra a Figura 3.13 (a). Com o uso deste molde, foram obtidos tubos que, após a sinterização nas mesmas condições das pastilhas, foram cortados com disco de diamante (*cut-off* Minitom, Struers) em toróides com as alturas desejáveis ( $\leq 3 \text{ mm}$ ) (Figura 3.13 (b)). O procedimento adotado nesta etapa é apresentado a seguir.

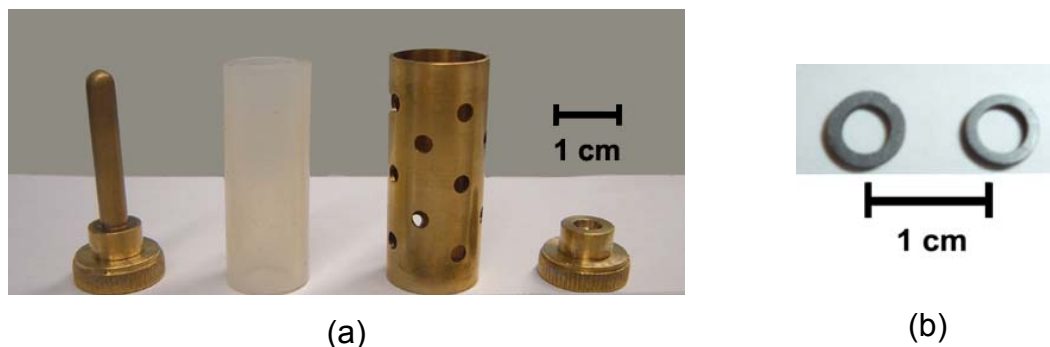


Figura 3.13 (a) molde utilizado para a conformação de amostras em toróides e (b) toróides sinterizados com a altura recomendada para as medidas de permeabilidade magnética no equipamento HP 4291A.

O molde da Figura 3.13 (a) possui uma camisa externa perfurada com diâmetro de 15 mm, uma borracha de silicone em formato cilíndrico com diâmetro interno de 9,50 mm e externo de 14,60 mm, uma haste de diâmetro 5 mm e uma tampa côncava. O projeto deste baseou-se nos moldes utilizados por *Biz* [108] e *Hasegawa* [109].

Para a conformação e prensagem, os pós de hexaferrita foram depositados na cavidade formada entre a haste e o tubo de silicone com um



funil e agitadas mecanicamente com leves batidas da base do molde sobre uma superfície emborrachada. Visando o auxílio no processo de desmoldagem dos tubos de hexaferritas, foi utilizado grafite em pó sobre a superfície da haste e do diâmetro interno do tubo de silicone.

Antes dos moldes serem submetidos à prensagem, ambas as suas extremidades foram seladas com cola de silicone, evitando sua desmontagem e/ou que o fluido penetrasse no molde durante o processo de prensagem. Apesar do uso de uma prensa isostática, a prensagem sobre os pós conformados se deram de forma diametral, uma vez que o óleo, ao entrar pelas perfurações da camisa de latão, pressionou apenas ao longo do diâmetro externo do tubo de silicone. A direção uniaxial referente à altura do tubo não foi pressionada devido à camisa perfurada de latão estar selada ao mandril e a tampa côncava.

Os tubos desmoldados foram secos em estufa a 75 °C durante 24 hs e em seguida sinterizados verticalmente em forno elétrico (Lindberg/Blue), nas mesmas condições utilizadas para as pastilhas de hexaferritas, ou seja, patamar de 2 hs em 1300°C com a taxa de aquecimento de 5°C/min e de resfriamento de 10°/min.

### **3.4.3 Técnicas de Caracterização dos Corpos Sinterizados**

Neste subcapítulo são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização cerâmica, magnética e de absorção de microondas das hexaferritas conformadas e sinterizadas em forno elétrico e forno microondas.

#### **3.4.3.1 Método Hidrostático**

Os dados de densidade e porosidade aparentes das amostras sinterizadas foram obtidos pelo método hidrostático baseado no princípio de Arquimedes.

O método hidrostático é uma técnica bastante simples de ser aplicada e muito comum no cotidiano de laboratórios cerâmicos, porém cuidados são

necessários para uma maior confiabilidade dos resultados. Baseado nestes cuidados, existe desde 1980 uma norma brasileira que esclarece como cada etapa deve ser executada (NBR 6220) para uma maior credibilidade dos resultados.

O princípio de Arquimedes se baseia na força exercida por um fluido sobre um corpo nele imerso (empuxo), a qual depende da densidade do fluido e do volume do sólido, e independe da composição ou forma do sólido. Este empuxo  $E$  é igual ao peso do fluido deslocado pela imersão do sólido totalmente ou parcialmente  $p_f$  [110].

A partir do empuxo e das relações entre densidade, massa e volume, é possível determinar a densidade de um sólido sem o conhecimento do volume deste conforme apresentado nas equações 3.17 a 3.20. Evidencia-se a utilidade deste princípio em um exemplo clássico, onde Arquimedes necessitou descobrir a composição do material utilizado para a fabricação de uma coroa, ou seja, se esta havia sido totalmente fabricada em ouro, ou continha outro metal de menor valor misturado em sua fabricação [110].

$$E = p_f = \rho_f v_f g = \rho_f v_s g = \rho_f \frac{p_s}{\rho_s} \quad (3.17)$$

$$p_{AP} = p_s - E = p_s - \rho_f \frac{p_s}{\rho_s} \quad (3.18)$$

$$p_s - p_{AP} = \rho_f \frac{p_s}{\rho_s} \quad (3.19)$$

$$\rho_s = \rho_f \frac{p_s}{(p_s - p_{AP})} \quad (3.20)$$

Da equação 3.17, como já mencionado, o volume de fluido deslocado pela imersão de um sólido ( $v_f$ ) é a mesma do sólido ( $v_s$ ) e da equação 3.18,  $p_{AP}$  é o peso do sólido imerso, sob o efeito do empuxo. As demais variáveis  $g$ ,

$\rho_f$ ,  $\rho_s$ ,  $p_f$  e  $p_s$  são a aceleração da gravidade, as densidades do fluido e do sólido e os pesos do fluido e sólido, respectivamente.

Levando em consideração a equação da força peso e o uso da água, cuja densidade é  $1 \text{ g/cm}^3$  em 1 atm de pressão e em  $0^\circ\text{C}$ , temos a expressão da densidade do sólido em relação às massas do sólido ( $m_s$ ) e aparente do sólido (massa imersa,  $m_{AP}$ ), como descrito na equação 3.21 [110].

$$\rho_s = \frac{m_s}{(m_s - m_{AP})} \quad (3.21)$$

Na situação onde são encontrados sólidos porosos, deve-se levar em consideração o preenchimento dos poros abertos pelo líquido. Desta forma, temos agora o peso aparente do sólido poroso ( $p_{APP}$ ) apresentada pela equação 3.22.

$$p_{APP} = p_u - p_{fp} = p_u - \rho_f V_{fp} g \quad (3.22)$$

Na equação 3.22  $p_u$ ,  $p_{fp}$  e  $V_{fp}$  representam a o peso do sólido poroso com o fluido em seus poros (peso úmido), peso do fluido que preenche os poros e volume do fluido dos poros. Da equação 3.22 obtemos a equação 3.23 para o volume do fluido nos poros e, conseqüentemente, na equação 3.24 a densidade aparente do sólido poroso em função dos pesos do sólido poroso seco ( $p_{Sp}$ ), úmido e aparente.

$$V_{fp} = \frac{p_u - p_{APP}}{\rho_f g} \quad (3.23)$$

$$\rho_{APP} = \frac{p_{Sp}}{V_{APP} g} = \frac{p_{Sp} \rho_f g}{(p_u - p_{APP}) g} = \frac{p_{Sp}}{(p_u - p_{APP})} \rho_f \quad (3.24)$$

A equação 3.24 pode também ser reescrita em termos de massa, como apresentado na equação 3.25, para o uso da água.

$$\rho_{APP} = \frac{m_{Sp}}{(m_u - m_{APP})} \quad (3.25)$$

A partir deste ponto será utilizado por conveniência, o símbolo  $DA$  para representar a densidade aparente ( $\rho_{APP}$ ), assim como  $m_i$  para a massa imersa, ou seja, massa aparente ( $m_{APP}$ ). Com isso, temos agora a nova expressão para a densidade aparente apresentada na equação 3.26.

$$DA = \frac{m_S}{(m_u - m_i)} \quad (3.26)$$

A porosidade aparente (%PA) (equação 3.27) é a relação entre o fluido (água), contido dentro dos poros (poros abertos), e a massa aparente do sólido imerso.

$$\%PA = \frac{m_u - m_S}{m_u - m_i} \times 100 \quad (3.27)$$

### 3.4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma breve apresentação e descrição sobre os microscópios eletrônicos de varredura foram realizadas no subcapítulo 3.2.1, quando descritos os métodos de caracterização utilizados nos pós de hexaferritas. Para observação da forma das partículas dos pós foram obtidas apenas imagens de SE, as quais fornecem informações topográficas.

Com o intuito da análise microestrutural de pastilhas sinterizadas, fez se uso, além das imagens obtidas por SE, imagens obtidas por BSE (elétrons retroespalhados) e dos espectros emitidos por raios X característicos (EDS).

Os BSE possuem alta energia cinética e escapam facilmente da amostra em direção aos detectores. A intensidade do espalhamento destes elétrons está associada ao número atômico dos átomos que constituem a amostra e, quanto maior o número atômico destes, maior é intensidade dos BSE. Desta

forma, as imagens obtidas por BSE fornecem informações químicas de amostras por meio de contrastes, ou seja, regiões de tonalidades diferentes em uma superfície plana indicam fases de diferentes densidades [91,93].

O EDS é uma técnica de microanálise que detecta os diferentes raios X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra devido ao espalhamento inelástico dos elétrons do feixe. A emissão ocorre com a ionização dos átomos da amostra pelos elétrons que, pela de-excitação de um elétron de uma determinada camada eletrônica mais externa, emite um raio X com energia (comprimento de onda) única para cada camada e átomo [93].

Os microscópios eletrônicos utilizados para a análise microestrutural das hexaferritas sinterizadas foram os mesmos usados na caracterização dos pós, os quais estavam equipados tanto com os detectores de BSE quanto o detector de raios X característicos.

A preparação das amostras envolveu o embutimento destas em resina poliéster (Arotec) e lixamento em água destilada corrente com o uso de lixas d'água da 3M (240, 320, 400, 600 e 1200). Após estas etapas, as amostras foram submetidas à agitação mecânica por ondas em meio líquido com o uso de um ultrassom por 3 minutos. Após secas, as amostras foram polidas em uma polítriz automática (Minimet 1000, Buehler) com o auxílio de uma pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  (Arotec) por 90 minutos e de 0,5  $\mu\text{m}$  por 60 minutos, nas condições de velocidade igual a 15 (60 rot/min), força aplicada nula e selecionada a opção de parada lenta.

Durante a troca das pastas, os veludos utilizados para o polimento foram trocados e as amostras foram lavadas em água destilada corrente e novamente submetidas à agitação mecânica por ultrassom mergulhadas em água destilada.

O desembutimento foi realizado com o uso de uma estufa pré-aquecida a 100° C e, finalmente, após limpeza com acetona (Synth), as amostras foram tratadas termicamente com o intuito dos grãos serem revelados pela difusão atômica em direção aos contornos de grãos. Esta etapa de tratamento térmico foi realizada em forno elétrico ao ar, em uma temperatura de 100°C abaixo da temperatura de sinterização (1200°C) por 12 minutos. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10°C/min e 20°C/min, respectivamente.

As amostras tratadas termicamente foram fixadas em suportes para MEV com cola epóxi comercial (Araldite, Brascola) e, em razão das hexaferritas serem isolantes elétricos, as suas superfícies foram aterradas ao suporte metálico com tinta prata (Electrolube) antes do recobrimento com uma fina camada de ouro por evaporação, a fim de evitar o carregamento por elétrons.

#### **3.4.3.3 Medidas Magnéticas**

As medidas magnéticas de pastilhas sinterizadas foram realizadas no mesmo permeâmetro magnético usado para obter as propriedades magnéticas dos pós de hexaferritas. A não ser pelos valores de compensação de área e fator de ganho B, distintos para cada hexaferrita sinterizada (diâmetros diferentes), a obtenção do *loop* de histerese foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento.

#### **3.4.3.4 Medidas de Absorção de Radiação Eletromagnética**

As medidas de permeabilidade magnética dos toróides sinterizados de hexaferrita foram realizadas no analisador de sinais HP 4291A. A faixa de frequência utilizada nos toróides sinterizados foi de 10 MHz a 1,8 GHz.

A realização de medidas com o equipamento da Agilent (8722ES) em toróides de hexaferrita sinterizados não foi possível devido ao difícil controle dos diâmetros e do paralelismo das faces circulares ao longo do comprimento mínimo exigido para estas medidas.

No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos com as técnicas de caracterização apresentadas nesta Tese para as amostras de hexaferritas em pó, na forma de compósitos com resina epóxi e as sinterizadas em forno elétrico e em forno de microondas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes da etapa de calcinação das misturas, foram realizadas análises termogravimétricas nas misturas de reagentes para a formação da hexaferrita tipo *M* sem dopantes (**BaM**), da hexaferrita com fração atômica de íons dopantes titânio substitucionais aos íons ferro igual a 1,0 (**Ti10**), da hexaferrita com fração de íons dopantes cobalto substitucionais aos íons ferro igual a 1,0 (**Co10**) e da hexaferrita com fração de íons co-dopantes cobalto e titânio substitucionais aos íons ferro também igual a 1,0 (**CT10**). Estas análises, apresentadas na Figura 4.1, foram realizadas a fim de determinar as temperaturas de decomposição dos carbonatos durante a reação de formação das fases desejadas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da Netzsch (TASC 414/3, STA 409) ao ar, em atmosfera ambiente e com uma taxa de aquecimento de 10°/min, onde a taxa de resfriamento não foi controlada.

Pelos resultados de perda de massa (termogravimétrica) da Figura 4.1 (a) e (b), pode-se constatar que, para as condições de mistura descritas anteriormente, o processo de decomposição do carbonato inicia em aproximadamente 750°C, em acordo com as referências [86-88], e finaliza em 950°C. Esta etapa de decomposição do carbonato de bário é representada por (\*) nas equações 3.1 e 3.2 do Capítulo 3.

Em relação à decomposição do reagente contendo íons cobalto, representado por (#) nas equações 3.3 e 3.4 do Capítulo 3, esta ocorre no intervalo de 200°C a 350°C, como pode ser observado na Figura 4.1 (c) e (d).

Os resultados da Figura 4.1 indicam que a completa decomposição do composto em que se encontram os íons  $\text{Co}^{+2}$  e do carbonato de bário ocorre abaixo de 1000°C. Porém, vale ressaltar que, após a decomposição do carbonato de bário, ocorre a etapa de formação da fase intermediária  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  e, subsequentemente, a formação da fase hexaferrita de bário pela reação desta fase intermediária e a hematita restante (equações 3.1 a 3.4). Sendo



assim, foram necessários os testes de calcinação acima de 1000°C, apresentados no Apêndice B.

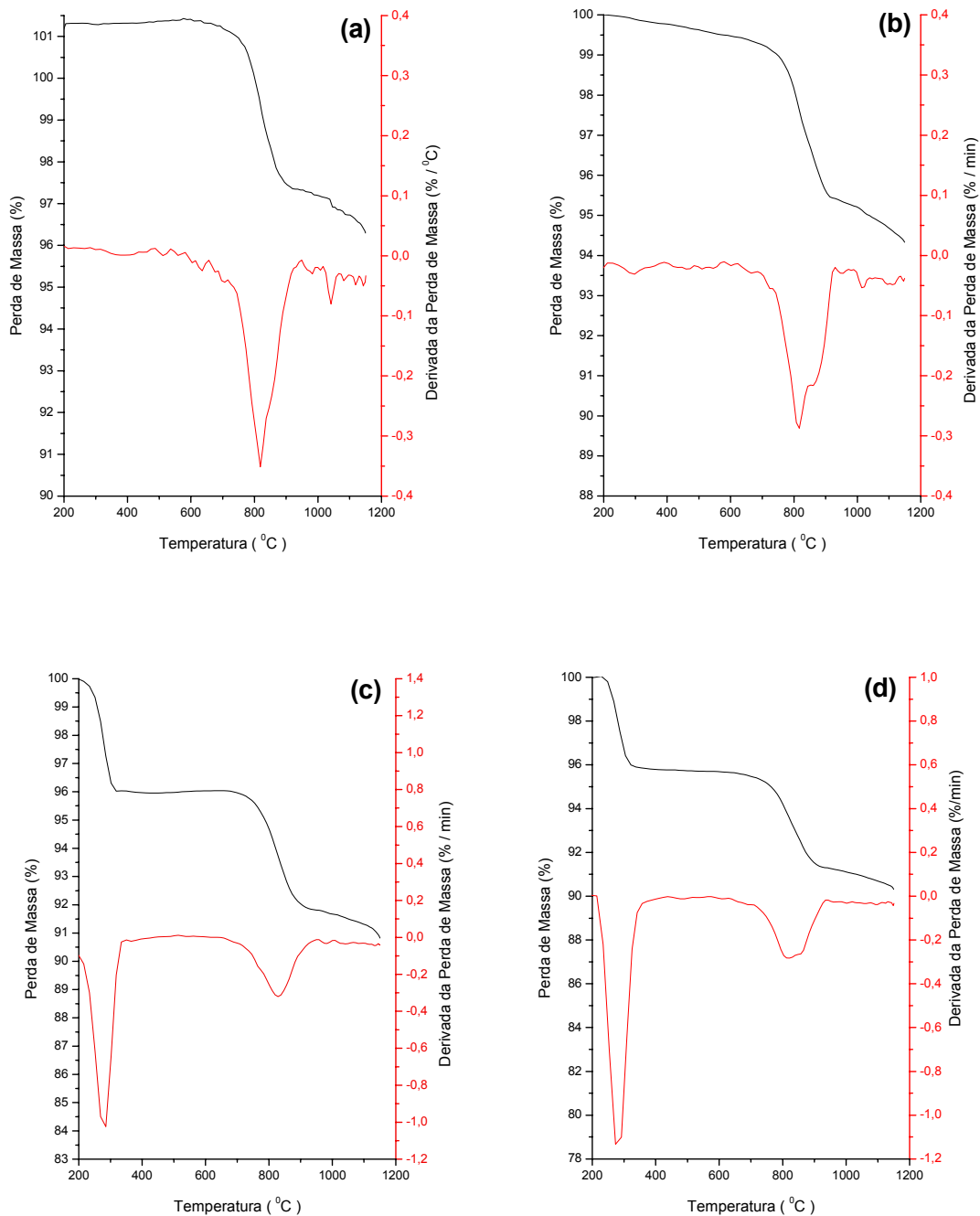


Figura 4.1 Análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica em relação ao tempo de medida para as amostras (a) **BaM**, (b) **Ti10**, (c) **Co10** e (d) **CT10**.

#### 4.1 Características Cerâmicas dos Pós

Os pós de hexaferritas recém calcinados foram primeiramente submetidos à análise por difratometria de raios X com o intuito de determinar as fases cristalinas presentes. A Figura 4.2 ilustra os difratogramas de raios X dos pós de hexaferrita produzido em laboratório (**BaM**) e comercial (**Fer**), e a ficha cristalográfica da fase hexaferrita de bário, obtida pelo banco de dados do Centro Internacional de Dados de Difração [111]. Ambos os pós tiveram, dentro do limite de detecção da técnica (0,5% atômico), apenas a fase hexaferrita de bário desejada.

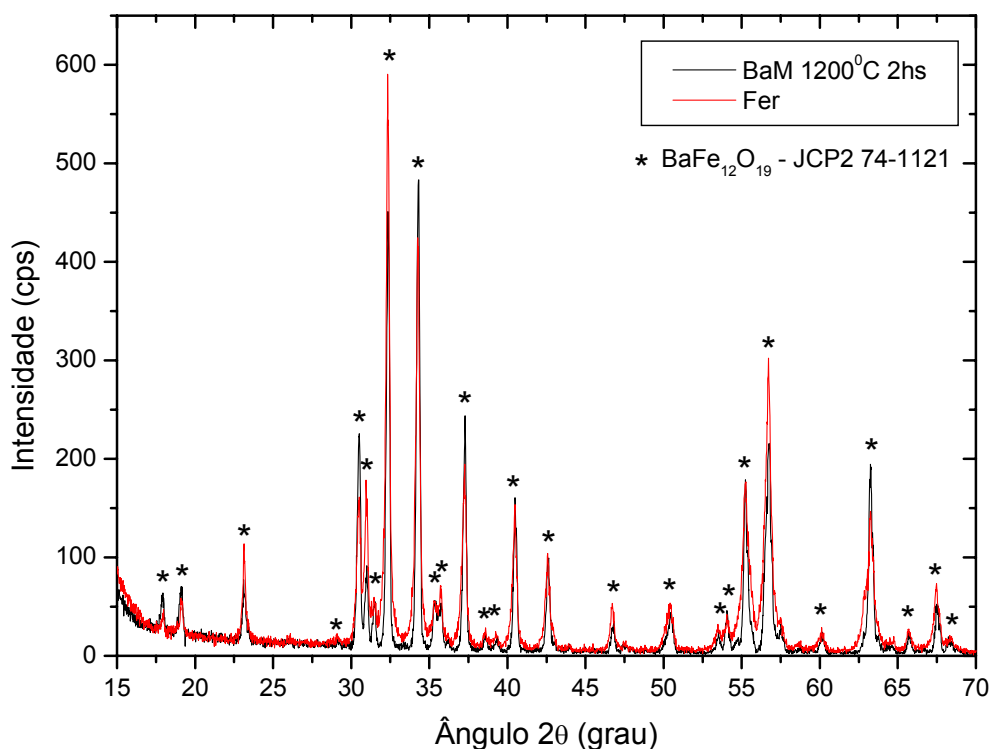


Figura 4.2 Difratogramas de raios X de pós de hexaferrita de bário produzido em laboratório (**BaM**) e comercial (**Fer**).

A fase cristalina da hexaferrita de bário também foi identificada como predominante em todos os pós dopados com titânio, como ilustra os difratogramas da Figura 4.3. Porém, a fase intermediária BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostrou-se

presente nas menores concentrações de dopagem (**Ti2**) e (**Ti4**), assim como a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na hexaferrita com a maior dopagem (**Ti10**).

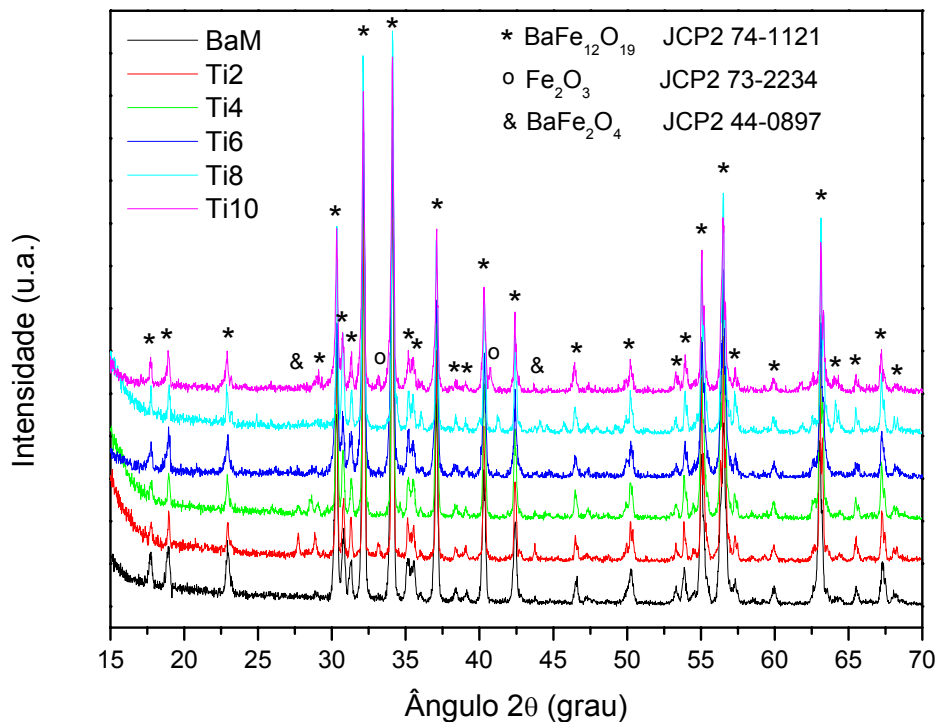


Figura 4.3 Difratogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com titânio (Ti), de fórmula geral  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ .

A fase intermediária  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  normalmente provém da primeira reação entre os óxidos após a volatilização do dióxido de carbono dissociado do carbonato de bário em aproximadamente  $820^\circ\text{C}$ , como comprovado por análise termogravimétrica (Figura 4.1). Esta fase intermediária desaparece com a formação da hexaferrita do tipo *M* pela reação com a hematita em  $1200^\circ\text{C}$  por 2hs (Apêndice B). Portanto, como os demais difratogramas de hexaferritas **Ti** não apresentaram esta fase, muito provavelmente a sua presença nas composições **Ti2** e **Ti4** se deve a um excesso de carbonato de bário ou segregação do dopante, devido à pequena quantidade do reagente  $\text{TiO}_2$  durante o processo de mistura. Como apresentado no Apêndice A, uma pequena concentração a mais de carbonato de bário é suficiente para que resulte na presença desta fase não magnética, apesar do diagrama binário

ilustrado na Figura 2.10 apresentar uma região de solução sólida entre as proporções entre óxido de bário e hematita de 1:6 (estequiométrico) e 1:4,98 (não estequiométrico).

A presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na hexaferrita **T10** indica que parte do reagente de partida hematita não reagiu por completo para a formação da estrutura hexagonal compacta das hexaferritas.

Em relação às dopagens das hexaferritas de bário com cobalto (Figura 4.4), hexaferritas distintas do tipo *M* (tipos *Y*, *W* e *Z*) foram obtidas com o aumento do teor de dopagem, como previsto pelo diagrama ternário da Figura 3.2.

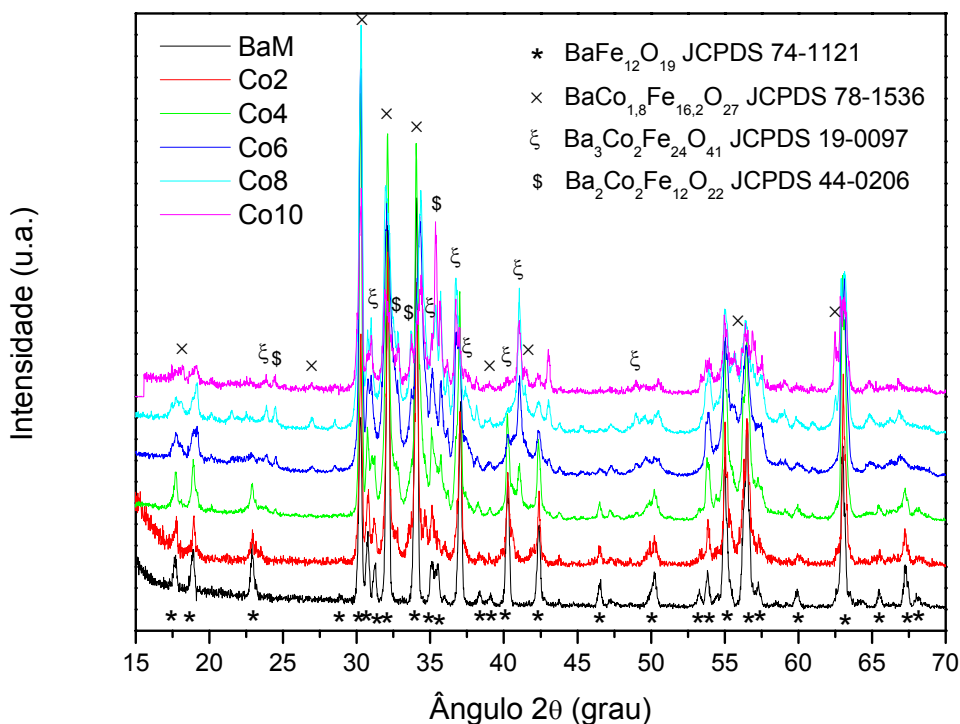


Figura 4.4 Difratogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com cobalto (**Co**), de fórmula geral  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ .

Diferentemente dos trabalhos de *Teh e Jefferson* [77] e *Carey e colaboradores* [78], a solução sólida total do dopante cobalto substitucional ao íon ferro nas hexaferritas de bário do tipo *M* não foi obtida pela síntese por mistura de óxidos para nenhum teor de cobalto, como prova os difratogramas da Figura 4.4.

As hexaferritas dos tipos *Y* ( $\text{Ba}_2\text{CoFe}_{12}\text{O}_{22}$ ), *W* ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) e *Z* ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) têm sido pouco abordadas pela comunidade científica em comparação com as hexaferritas do tipo *M* (BaM), devido a dificuldade em se obter as suas estruturas complexas por métodos convencionais de síntese cerâmica. Porém, com o desenvolvimento de novas sínteses químicas, estas ferritas vêm recentemente sendo processadas e estudadas quanto as suas estruturas, dopagens, propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas [71, 112-115].

Os difratogramas das composições de hexaferritas de bário co-dopadas substitucionalmente por íons cobalto e titânio calcinadas (**CT**) apresentaram a predominância da fase desejada, como ilustra a Figura 4.5.

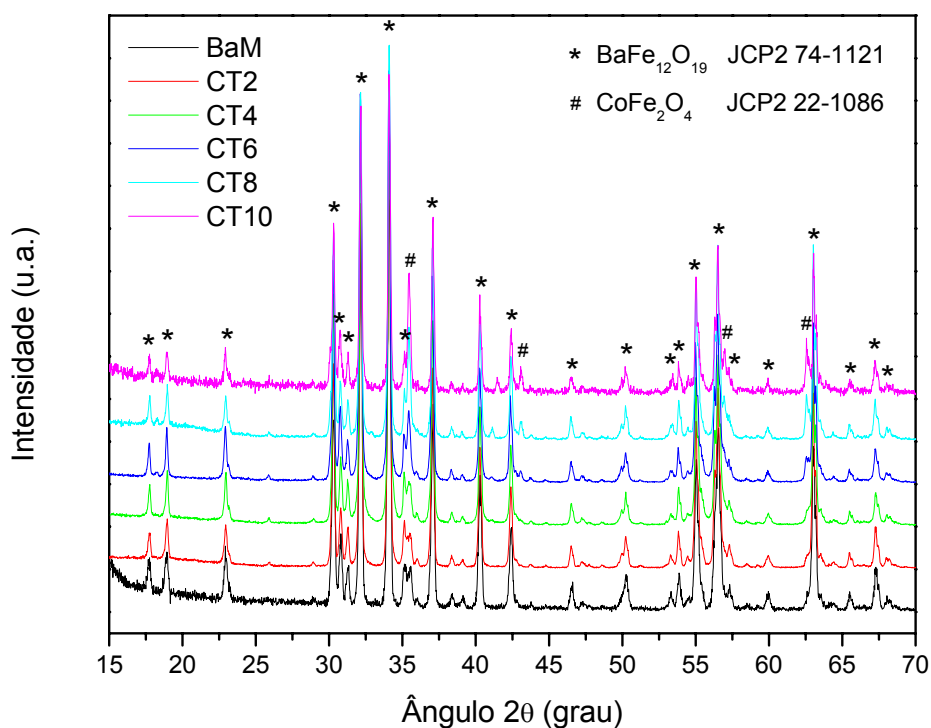


Figura 4.5 Difratogramas de raios X de pós de hexaferritas de bário dopadas com cobalto e titânio simultaneamente (**CT**), de fórmula geral  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ .

Segundo os difratogramas de raios X, a partir da dopagem com uma fração atômica de 0,6 a presença da fase ferrita espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  torna-se evidente e a intensidade dos picos de difração aumenta com o aumento das

dopagens. A não presença de outras fases contendo titânio leva a supor que este dopante se encontra dentro da estrutura das hexaferritas de bário.

Após a moagem, os pós de hexaferrita foram submetidos à análise por adsorção de nitrogênio (BET) a fim de se determinar a área superficial e o tamanho médio das partículas, cuja morfologia destas é discutida sobre as imagens representativas obtidas por MEV (SE). A Tabela 4.1 apresenta os resultados de área superficial das partículas que compõem os pós de hexaferrita e os resultados de diâmetro médio resultantes dos valores de área superficial e da equação 3.9.

Tabela 4.1 Resultados de área superficial e diâmetro médio das partículas das hexaferritas de bário. Valores médios de medidas em duplicata.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial, <math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro Médio, <math>D_{BET}</math> (μm)</b>
Fer	0,57 ± 0,05	2,00 ± 0,02
BaM	0,86 ± 0,01	1,32 ± 0,01
Ti2	0,47 ± 0,40	2,40 ± 0,20
Ti4	0,46 ± 0,00	2,45 ± 0,00
Ti6	0,48 ± 0,05	2,38 ± 0,03
Ti8	0,46 ± 0,01	2,48 ± 0,03
Ti10	0,43 ± 0,02	2,66 ± 0,09
Co2	0,68 ± 0,01	1,66 ± 0,02
Co4	0,94 ± 0,01	1,21 ± 0,01
Co6	1,05 ± 0,05	1,08 ± 0,05
Co8	1,04 ± 0,05	1,08 ± 0,01
Co10	1,12 ± 0,02	1,01 ± 0,03
CT2	0,74 ± 0,10	1,52 ± 0,02
CT4	0,66 ± 0,03	1,72 ± 0,07
CT6	0,65 ± 0,01	1,74 ± 0,07
CT8	0,65 ± 0,02	1,74 ± 0,05
CT10	0,73 ± 0,00	1,55 ± 0,00

A Figura 4.6 ilustra graficamente a variação do tamanho médio das partículas de acordo com as dopagens utilizadas.

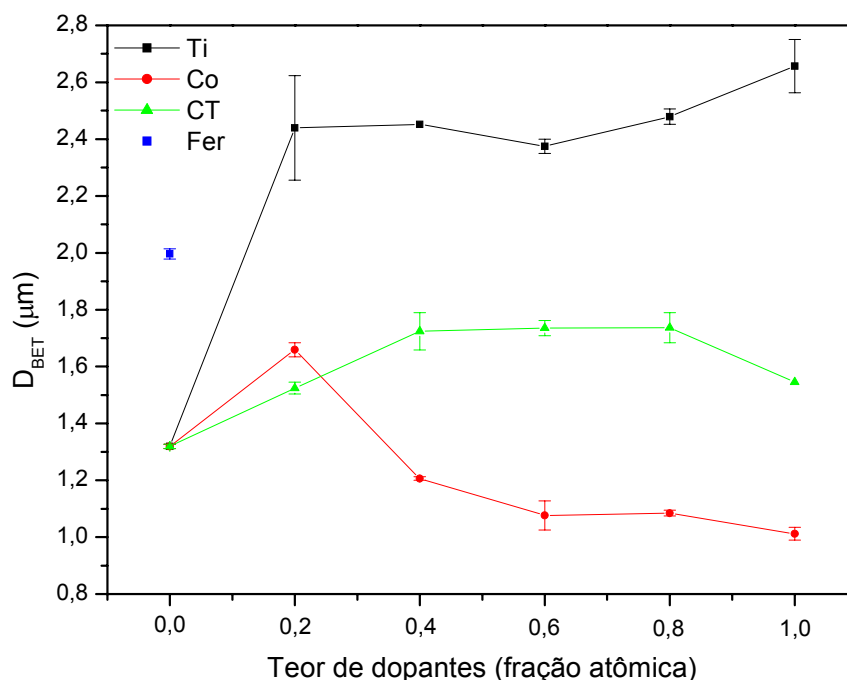


Figura 4.6 Diâmetro médio das partículas dos pós de hexaferritas.

Apesar dos dados de tamanho médio de partículas pelo método BET serem obtidos de forma indireta, estes são comuns de serem encontrados em análises de pós cujas partículas são magnéticas, densas e se aglomeram facilmente, como é o caso das hexaferritas.

Segundo as informações fornecidas pela Tabela 4.1 e Figura 4.6, as condições de desagregação e moagem utilizadas foram mais efetivas sobre as hexaferritas dopadas com íons cobalto e menos efetivas sobre as hexaferritas dopadas com íons titânio. Com exceção do pó de hexaferrita com fração de dopagem de cobalto de 0,2 (**Co2**), todos os demais pós dopados com cobalto tiveram tamanho médio de partículas menores que da hexaferrita de bário sem dopantes (**BaM**). Com exceção deste mesmo pó, notou-se também que não houve grande dispersão entre as diferentes dopagens e sim quanto ao tipo de dopagem utilizado na síntese dos pós de hexaferrita. O pó de hexaferrita comercial (**Fer**) não foi submetido à moagem porque apresentou tamanho médio de partículas de 2 μm. As condições de síntese deste material não foram fornecidas pelo fabricante.

Com o intuito de avaliar a razão de aspecto das partículas e confirmar os resultados obtidos por BET, imagens por MEV das partículas dos diferentes pós de hexaferrita foram obtidas e ilustradas nas Figuras 4.7 a 4.12 para a mesma magnificação (4000x).

Por comparação entre o pó de hexaferrita de bário sintetizado em laboratório (**BaM**, Figura 4.7 (a)) e o pó comercial (**Fer**, Figura 4.7 (b)), observa-se que as partículas de **BaM** possuíam baixa razão de aspecto, distribuição granulométrica mais homogênea e menor grau de aglomeração. Diferentemente da micrografia do pó de **BaM**, onde o valor do tamanho médio de partículas resultante do método BET é representativo, o mesmo não pode ser afirmado em relação a hexaferrita **Fer** em razão do tamanho médio das partículas estimado pela micrografia são menores que 2  $\mu\text{m}$ .

Portanto, como ilustrado na micrografia da Figura 4.7 (b), provavelmente o método BET obteve resultados de área superficial e, conseqüentemente, do tamanho médio de partículas em agregados. Apesar das micrografias não serem totalmente representativas devido ao volume de pó analisado, a presença de agregados é inegável e a sua influência sobre as técnicas de determinação de distribuição de tamanho de partículas e/ou tamanho médio de partículas ainda discutível.

Considerando que a dispersão entre os dados de tamanho médio de partículas na Figura 4.6 foi maior em relação ao tipo de dopagem do que em relação ao teor de mesma dopagem, as micrografias de diferentes dopagens, mas de mesma fração (por exemplo: **Ti<sub>2</sub>**, **Co<sub>2</sub>** e **CT<sub>2</sub>**), são apresentadas na mesma figura (Figuras 4.8 a 4.12, respectivamente). Com isso, é possível comparar entre as diferentes dopagens das hexaferritas o tamanho médio das partículas, a presença de agregados e a forma das partículas.

A diferença entre as características dos pós é aumentada com o teor de dopantes e, em todas elas a homogeneidade no tamanho, assim como a forma das partículas, foram totalmente distintas da hexaferrita **BaM**. A discrepância maior ocorreu com os pós **Co**, cujas formas das partículas se assemelham à placas. Esta diferença provavelmente se deve ao fato dos pós terem hexaferritas distintas daquelas do tipo *M* e que possuem diferentes densidades.



Desta forma, a eficiência do poder de moagem utilizado foi diferente sobre estes pós.

Em todos os pós de hexaferrita dopada pode-se observar uma alta heterogeneidade de partículas, assim como a aglomeração entre estas, comparativamente ao pó de hexaferrita pura (**BaM**). As condições físicas dos pós terão conseqüências sobre suas propriedades magnéticas, no processo de conformação, sinterização e, conseqüentemente, sobre as propriedades magnéticas dos corpos sinterizados, conforme será abordado posteriormente.

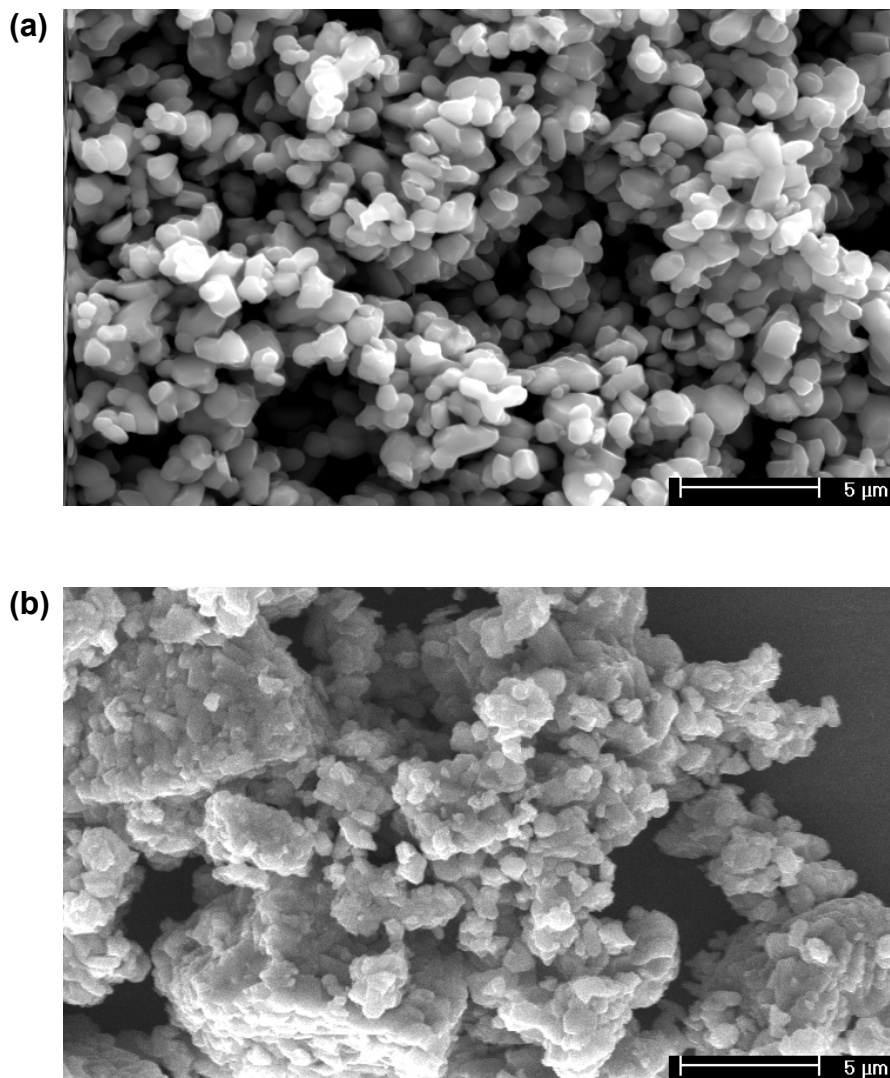


Figura 4.7 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **BaM** e (b) da amostra **Fer** sem ter sido submetido a moagem.

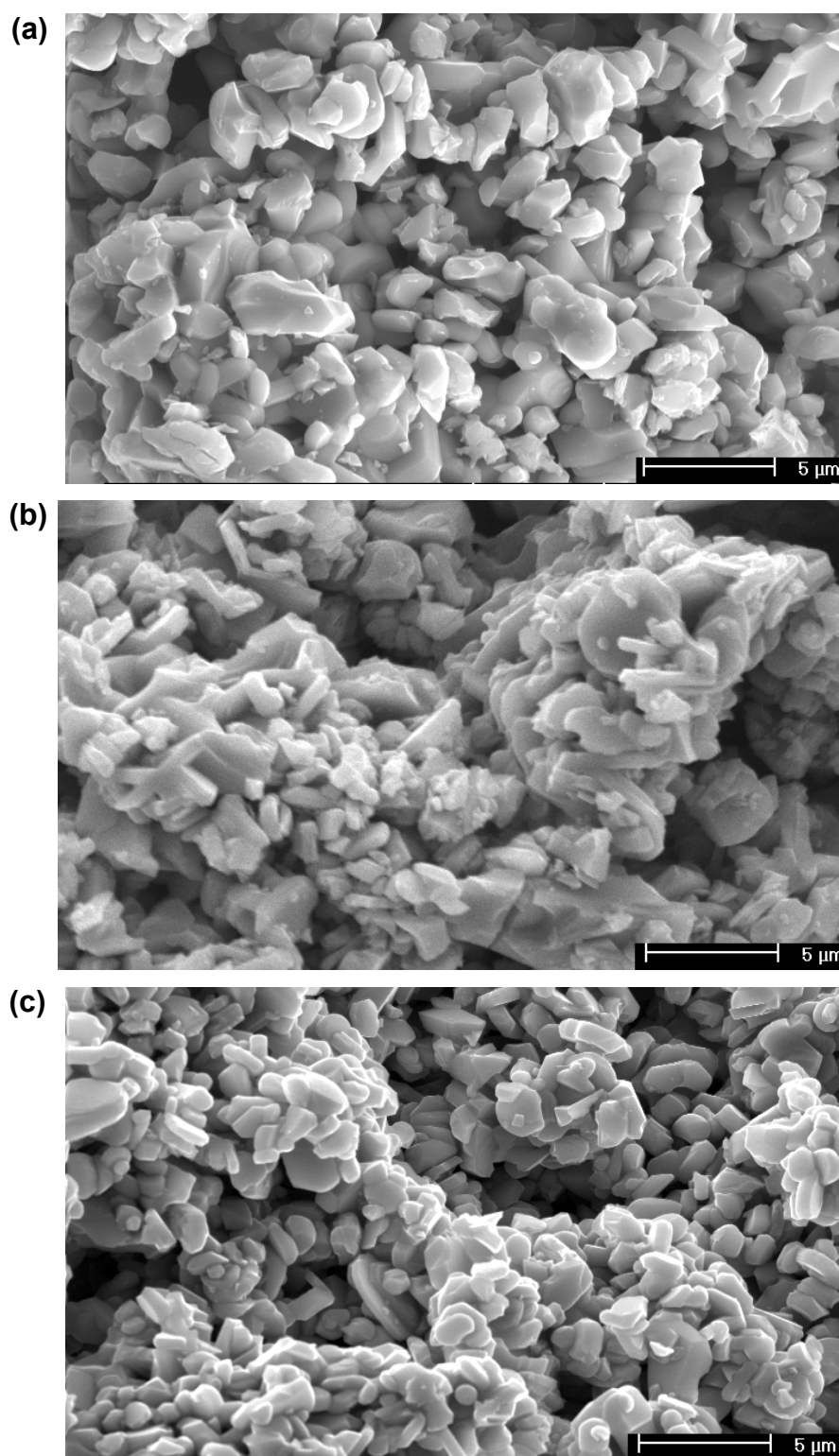


Figura 4.8 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **Ti<sub>2</sub>**, (b) **Co<sub>2</sub>** e (c) **CT<sub>2</sub>**.

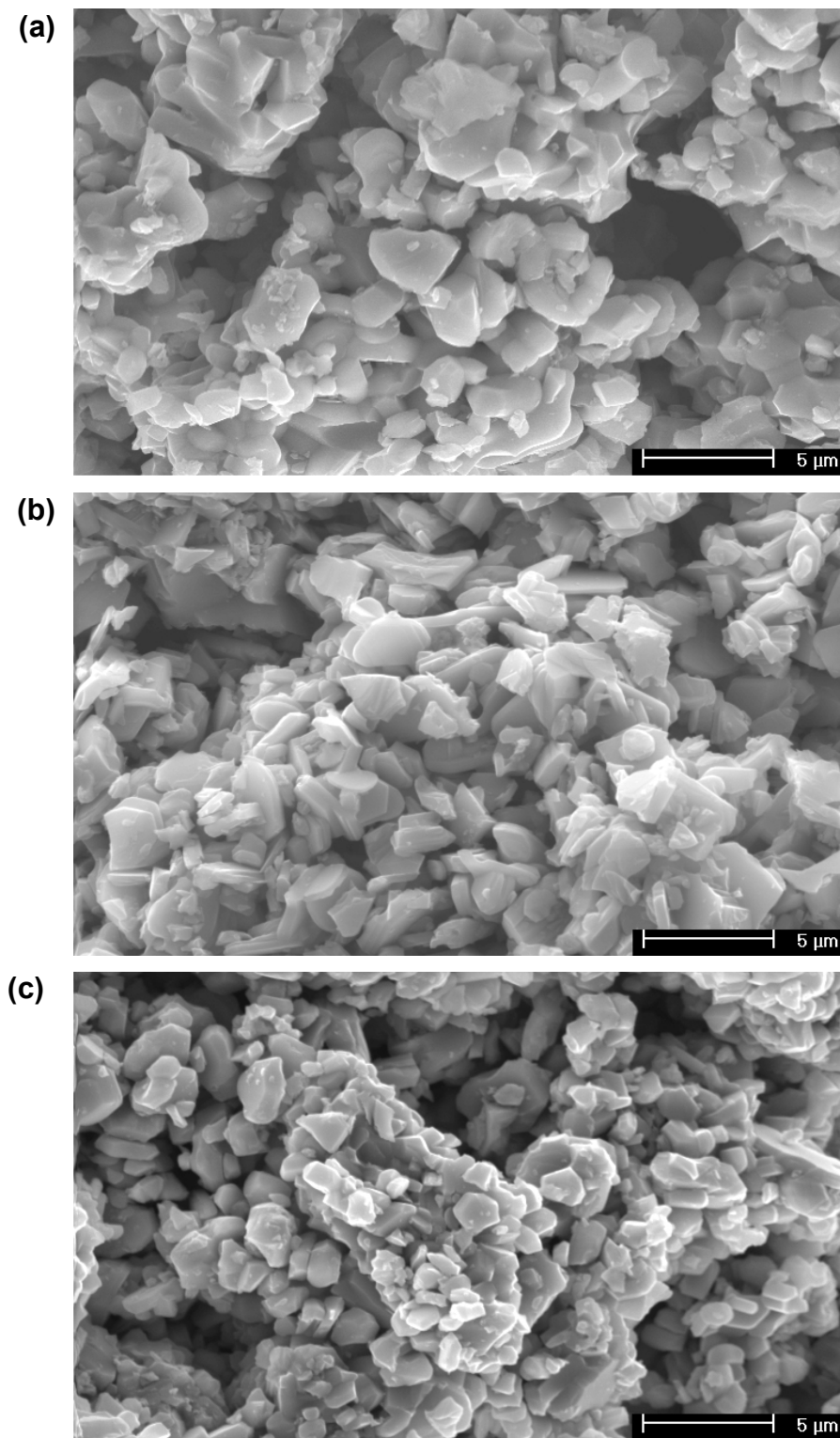


Figura 4.9 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **Ti4**, (b) **Co4** e (c) **CT4**.

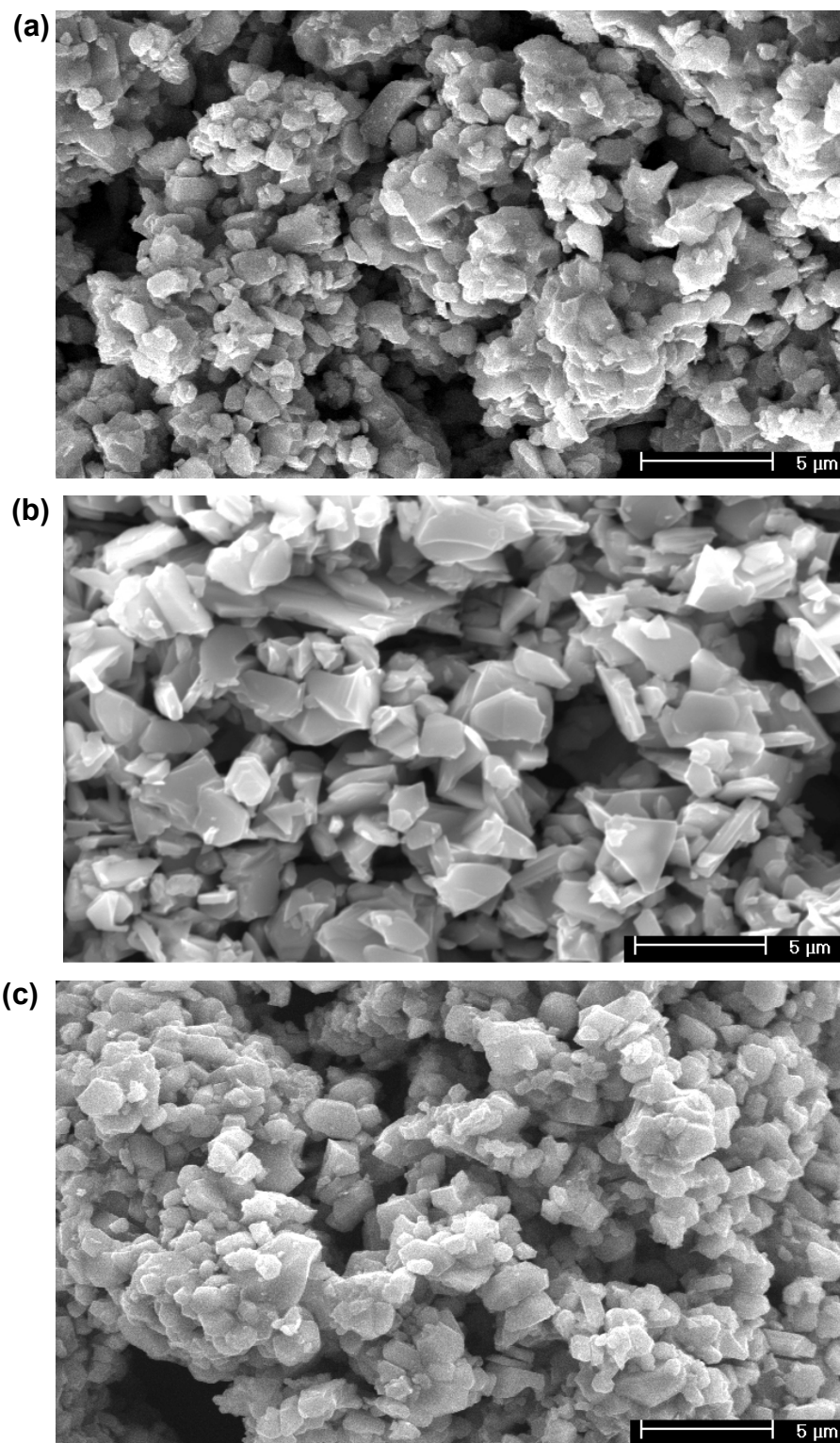


Figura 4.10 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **Ti6**, (b) **Co6** e (c) **CT6**.

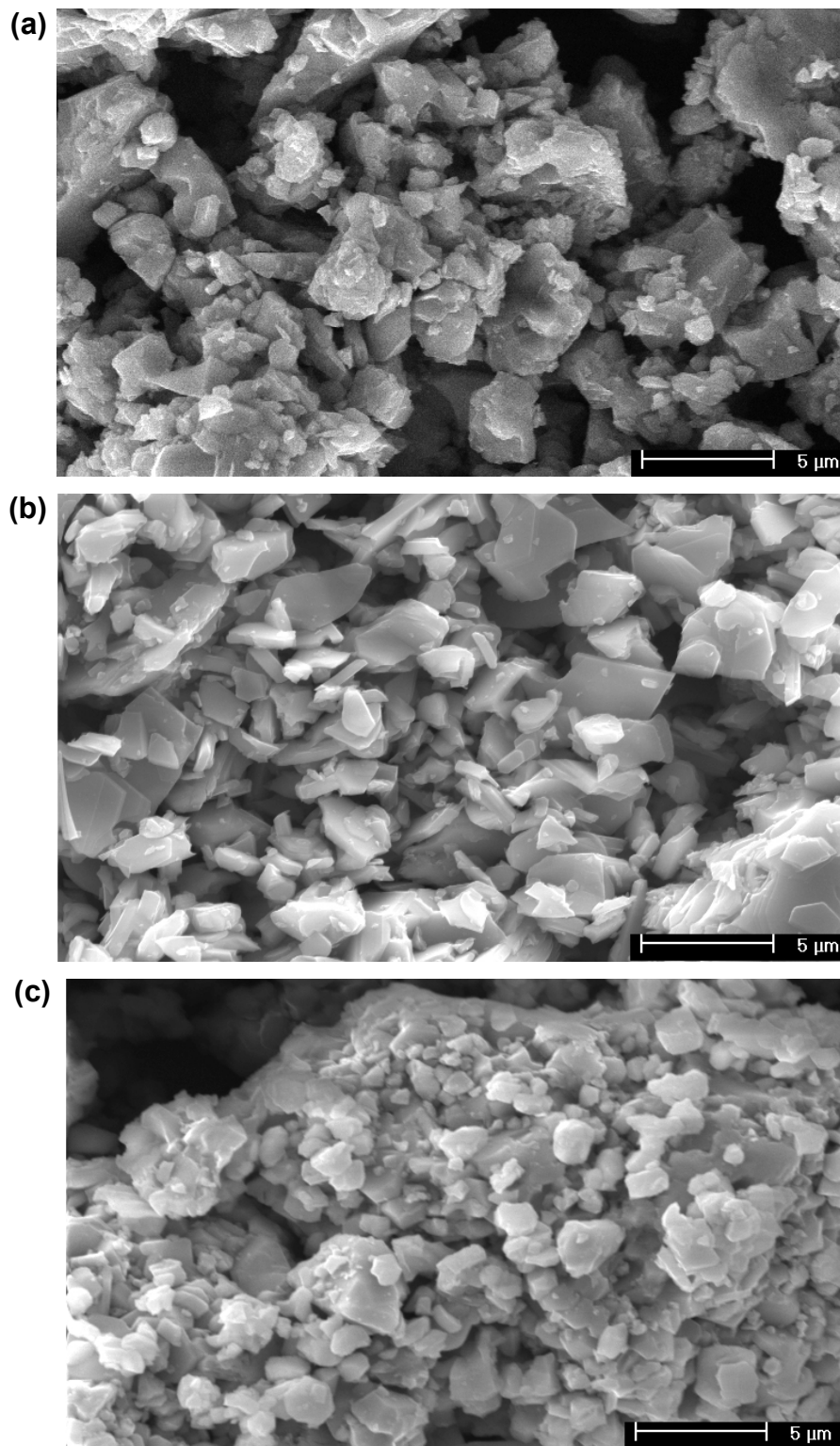


Figura 4.11 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **Ti8**, (b) **Co8** e (c) **CT8**.

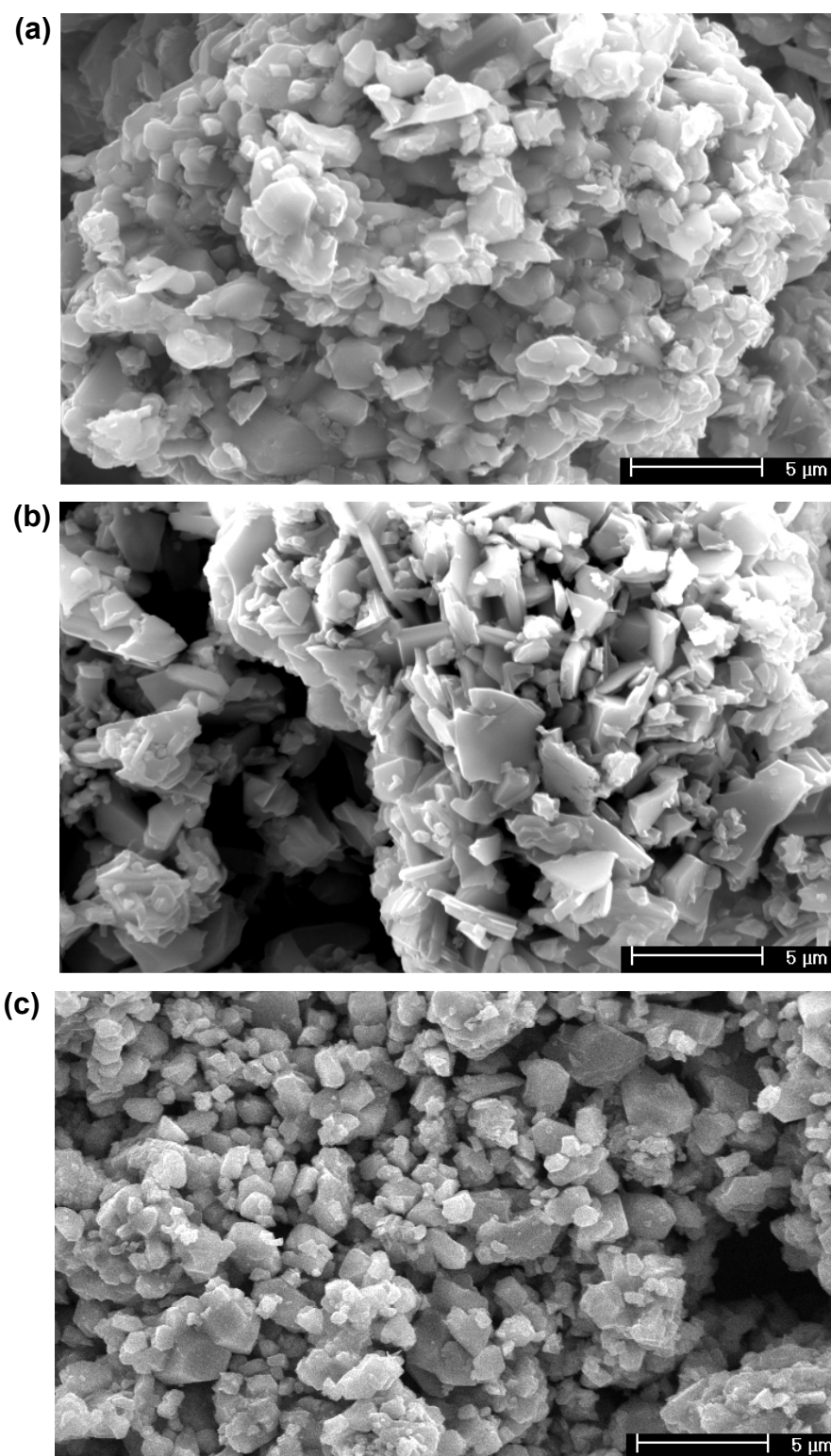


Figura 4.12 Micrografias de partículas do pó calcinado e moído de (a) **Ti10**, (b) **Co10** e (c) **CT10**.



## 4.2 Propriedades Magnéticas dos Pós

As medidas magnéticas em pós de hexaferritas foram realizadas em um molde de acrílico cilíndrico com as faces cobertas com fita adesiva, como descrito no capítulo 3. As curvas de histerese de todos os pós de hexaferrita são apresentadas na Figura 4.13.

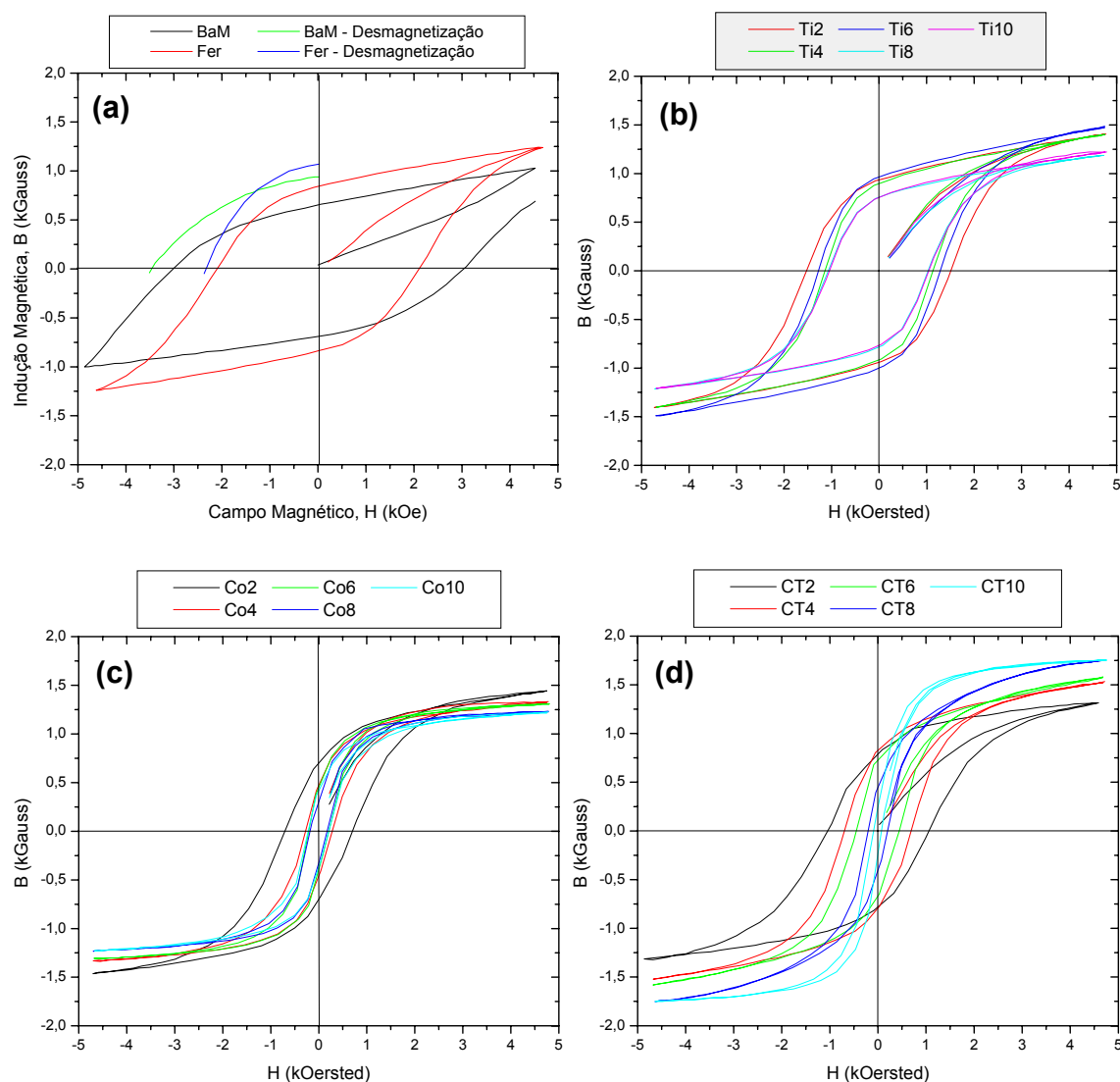


Figura 4.13 *Loops* de histerese magnética das hexaferritas de bário em pó. (a) *Loops* de histerese e curvas de desmagnetização de hexaferritas sem dopantes, (b) histereses de hexaferritas dopadas com titânio, (c) histereses de hexaferritas dopadas com cobalto e (d) histereses de hexaferritas co-dopadas com cobalto e titânio.

O campo magnético gerado pelo permeâmetro magnético não foi suficiente para que houvesse o máximo alinhamento dos momentos magnéticos das partículas dos pós de hexaferrita **BaM** e **Fer**, na direção do campo aplicado. Ou seja, o campo magnético máximo do permeâmetro não foi suficiente para que fosse alcançada a indução magnética de saturação (Figura 4.13 (a)). Desta forma, estas amostras foram saturadas magneticamente em um gerador de pulsos magnéticos (Magnet Charger 1000J) e desmagnetizadas no permeâmetro magnético. O gerador de pulsos é capaz de produzir pulsos magnéticos de 3,8 Teslas nominais em uma bobina pela descarga programada de corrente por capacitores. Para as amostras mencionadas foram aplicados três pulsos antes de submetê-las a desmagnetização.

Nas demais hexaferritas em pó, as curvas de desmagnetização coincidiram com o segundo quadrante dos *loops* de histerese magnética, o que significa que o campo magnético gerado pelo permeâmetro foi suficiente para atingir as induções magnéticas de saturação.

Nos gráficos (b) a (d) da Figura 4.13 são apresentadas as curvas de histerese das hexaferritas de bário dopadas, em mesma escala. Pelo fato de não ter sido possível obter a indução magnética de saturação do pó de hexaferrita de bário sem dopantes, o *loop* de histerese magnética deste pó não foi junto apresentado. Nota-se que a coercividade e remanência dos pós **Ti** foram superiores às demais hexaferritas dopadas, porém menores que das hexaferritas sem dopantes **BaM** e **Fer**. As hexaferritas **Co** e **CT** tendem a se comportar como ferritas moles com o aumento da dopagem, onde os seus *loops* de histerese magnética mostram uma alta indução magnética de saturação e baixa remanência e coercividade.

Os gráficos (a) e (b) da Figura 4.14 apresentam o comportamento das propriedades magnéticas dos pós de hexaferrita com o teor de dopagem. No gráfico de indução magnética de saturação (Figura 4.14 (a)) não são apresentados os valores das hexaferritas sem dopantes **BaM** e **Fer**, uma vez que estes não puderam ser determinadas pelo *loop* de histerese.



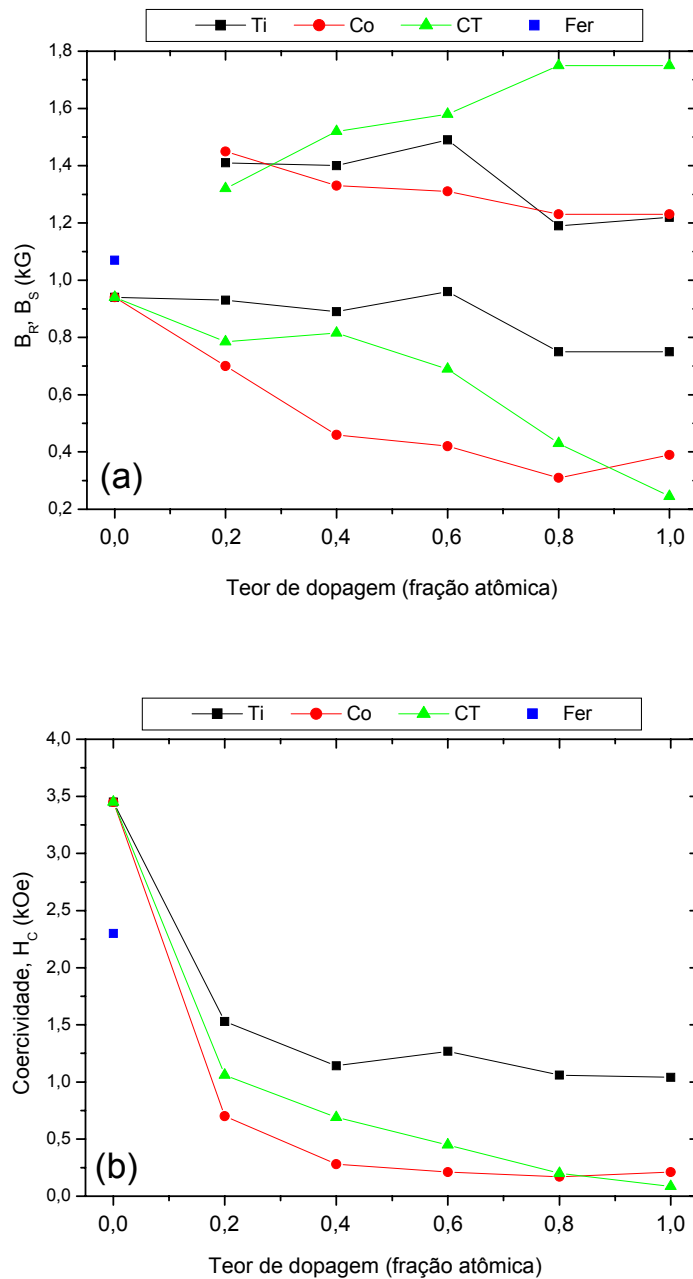


Figura 4.14 Propriedades magnéticas dos pós de hexaferritas de bário. (a) Comportamento da indução magnética de saturação ( $B_S$ ) (gráficos superiores) e remanência ( $B_R$ ) (gráficos interiores) e (b) comportamento da coercividade dos pós com diferentes tipos e teores de dopagem.

O pó de hexaferrita de bário (**BaM**) apresentou maior coercividade em relação ao pó de hexaferrita comercial (**Fer**), porém apresentou menor

remanência (Figura 4.14). Pelo gráfico (a) da Figura 4.12, pode-se estimar também que a indução magnética de saturação da amostra **Fer** será maior que da amostra em pó **BaM**. Uma vez que, ambos os pós possuem apenas a fase hexaferrita de bário em sua composição (Figura 4.2), as propriedades magnéticas são dependentes somente das características cerâmicas dos pós.

A distribuição granulométrica das partículas de **BaM** é visivelmente mais estreita em relação as partículas de **Fer**, como ilustrado pelas micrografias da Figura 4.7. Além disso, o tamanho médio de suas partículas se encontra mais próximo de  $1 \mu\text{m}$  ( $1,32 \pm 0,01$ ) que o tamanho médio das partículas de **Fer** ( $2,00 \pm 0,02$ ). E, como mencionado no capítulo 2, aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  é o limite de tamanho de partículas ou grãos para que estas passem a possuir polidomínios magnéticos em vez de monodomínios magnéticos. Estas características são suficientes para garantir uma maior coercividade, como comprovado nas Figuras 4.13 (a) e 4.14 (b).

Em relação à indução magnética de saturação e remanência, os agregados das partículas do pó de hexaferrita **Fer** foram fundamentais para os seus altos valores. Uma vez alcançado o alinhamento dos polidomínios magnéticos das partículas, a indução resultante de agregados é maior que dos aglomerados de partículas do pó **BaM**, devido ao contato entre elas. Conseqüentemente, ao remover o campo magnético aplicado, o desalinhamento dos momentos magnéticos naturalmente (sem um campo magnético na direção inversa) é menor nos agregados, resultando em uma maior remanência.

Além desta explicação, *Kubo* e colaboradores [116] e *Kurisu* e colaboradores [117] 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. Segundo estes autores, a magnetização de saturação aumenta devido ao crescimento preferencial dos monocristais no plano perpendicular ao eixo *c* em relação à direção do eixo *c* (espessura *t*). Tanto a abordagem sobre o efeito dos agregados de partículas, assim como a abordagem de *Kubo* e colaboradores [116] e *Kurisu* e colaboradores [117], sobre a indução magnética

de saturação das hexaferritas de bário contrariam os conceitos apresentados no capítulo 2, onde outros autores [12,15] afirmam a dependência intrínseca desta propriedade magnética. Esta mesma discussão será abordada posteriormente, quando os resultados de propriedades magnéticas de pastilhas sinterizadas são apresentados.

As propriedades magnéticas dos pós de hexaferritas de bário dopadas foram influenciadas tanto pela composição quanto pelas características cerâmicas de suas partículas. Quanto à composição, considera-se a influência dos dopantes nas estruturas das hexaferritas e a presença de fases distintas das hexaferritas de bário do tipo *M* e, em relação as características cerâmicas, os mesmos argumentos usados para discutir as distintas propriedades magnéticas dos pós de **BaM** e **Fer** podem ser usados.

As hexaferritas de composição **Ti** tiveram pouca variabilidade entre si, tanto em relação à indução de saturação e remanência quanto em relação à coercividade. A indução magnética de saturação das hexaferritas diminui com o aumento da dopagem, uma vez que os íons  $Ti^{4+}$  não possuem momentos magnéticos e estes ocasionam o desacoplamento magnético entre os blocos *R* e *S* da estrutura cristalina, como mencionado no capítulo 2.2.2 e divulgado por *Brabers* e colaboradores [48]. Este desacoplamento ocasiona também a diminuição da remanência e coercividade. A não ser pelas propriedades magnéticas da hexaferrita **Ti6**, este comportamento é comprovado pelos gráficos da Figura 4.14. O fato da amostra **Ti6** ter uma maior indução magnética de saturação e remanência se deve, provavelmente, ao grau de aglomeração das partículas.

A diminuição das propriedades magnéticas das hexaferritas **Co** se deve, principalmente, ao aumento de fases hexaferritas distintas daquelas do tipo *M*, quando se aumenta a fração de dopagem. Nota-se que, na Figura 4.6, o diâmetro médio das partículas **Co**, com exceção de **Co2**, estão próximas de 1  $\mu m$ , ou seja, caso fosse a fase hexaferrita de bário tipo *M* predominante nas amostras, a coercividade seria superior a da amostra **Co2**. Entretanto, apesar do tamanho médio de partículas ser elevado em relação ao tamanho médio das

demais amostras **Co**, a fase hexaferrita do tipo *M* presente, possivelmente em maior quantidade, ocasiona uma maior coercividade em relação as demais.

A redução da indução magnética de saturação com o aumento do teor de dopagem de íons cobalto se deve também a maior presença de fases hexaferritas do tipo *W*, *Y* e *Z*, os quais possuem uma menor quantidade de momentos magnéticos alinhados ao campo magnético externo, resultantes do efeito ferrimagnético. Quanto a coercividade, a fase hexaferrita do tipo *Z* é a principal responsável pela sua diminuição, uma vez que esta possui uma menor anisotropia magnetocristalina [14].

Nas hexaferritas co-dopadas (**CT**), a remanência e a coercividade tiveram valores intermediários até a dopagem com fração atômica de 0,8. Para a amostra **CT10**, tanto a coercividade quanto a remanência foram menores que as demais hexaferritas dopadas com a mesma fração (**Ti10** e **Co10**).

O cobalto possui momento magnético, o qual não é tão prejudicial ao acoplamento magnético, quando comparado a dopagem com titânio apenas. Sendo assim, o aumento da indução magnética de saturação, bem como a queda linear dos valores de coercividade com o aumento da dopagem ocorre. A coercividade é reduzida devido à diminuição da anisotropia magnetocristalina, enquanto que a indução magnética de saturação é aumentada devido a ocupação de determinadas subredes pelos dopantes, como os sítios  $4f_{IV}$  e  $4f_{VI}$ , os quais favorecem as interações entre os momentos magnéticos e o alinhamento resultante destes na direção do campo [118-120].

Somada aos efeitos dos dopantes sobre a estrutura magnetocristalina das hexaferritas do tipo *M*, existe, nas amostras **CT6** a **CT10** segundo os difratogramas da Figura 4.5, a contribuição crescente da fase ferrita espinélio  $CoFe_2O_4$  para as propriedades magnéticas. Esta fase, cujo tamanho crítico das partículas é de 0,5  $\mu m$ , possui anisotropia de forma que favorece a coercividade e magnetização de saturação. Porém, apesar de sua magnetização de saturação ser superior ao da hexaferrita do tipo *M*, a sua coercividade é normalmente inferior [7,121].

Ao comparar as propriedades magnéticas de todas as amostras de hexaferritas de bário dopadas e, em consideração às discussões apresentadas

neste subcapítulo, é possível deduzir que os pós de hexaferritas de bário **Ti** possuem características mais recomendáveis em aplicações onde ferritas duras são necessárias. Ao passo que, em aplicações onde características de ferritas moles são requeridas, as hexaferritas **CT** com alta fração de dopagem são mais recomendadas. Porém, vale ressaltar que as condições de síntese e moagem utilizadas têm influência significativa nessas deduções.

### **4.3 Características Cerâmicas e Microestruturais das Pastilhas Sinterizadas em Forno Elétrico e Forno Microondas**

As pastilhas de hexaferritas de bário sofreram retração durante o processo de sinterização em ambas as condições, com o uso de forno elétrico e com o uso de forno microondas, como esperado (Capítulo 3). A Figura 4.15 ilustra uma análise comparativa entre as retrações sofridas pelas pastilhas sinterizadas nos dois diferentes fornos.

A sinterização rápida, caracterizada pelo aquecimento rápido e sinterização em elevada temperatura e em um curto intervalo de tempo, pode originar produtos de maior densidade relativa e menor tamanho de grãos em relação à sinterização convencional.

Isto é possível uma vez que o crescimento de grãos é evitado quando se submete o compacto a um menor tempo possível em altas temperaturas. Por conseqüência, a diminuição da curvatura das superfícies das partículas não ocorre, assim como o distanciamento entre os contornos e os poros, porém, a elevada força motriz para a difusão é mantida, o que ocasiona a densificação [101]. Com base nesta análise comparativa, uma maior retração e densificação eram esperadas para as pastilhas sinterizadas em forno microondas, no entanto, estas condições dependem também das propriedades dissipativas das pastilhas frente à radiação microondas.

Ao comparar as retrações (Figura 4.15) e densificações (Figura 4.16) das pastilhas **BaM**, nota-se que a sinterização por microondas nas condições utilizadas não foi eficiente no processo de densificação de hexaferritas de bário sem dopantes, ocasionando a elevada porosidade, como ilustram as Figuras

4.17 a 4.18. Com isso, pode-se afirmar que, para a sinterização em fornos microondas com frequência de 2,45 GHz, o tempo de patamar de sinterização de 25 minutos não foi suficiente para a densificação de hexaferritas de bário. Este patamar pode ser mais ou menos eficiente na sinterização de acordo com a frequência de uso, o que corresponde a um maior ou menor fator de perda das hexaferritas devido à interação destas com as microondas.

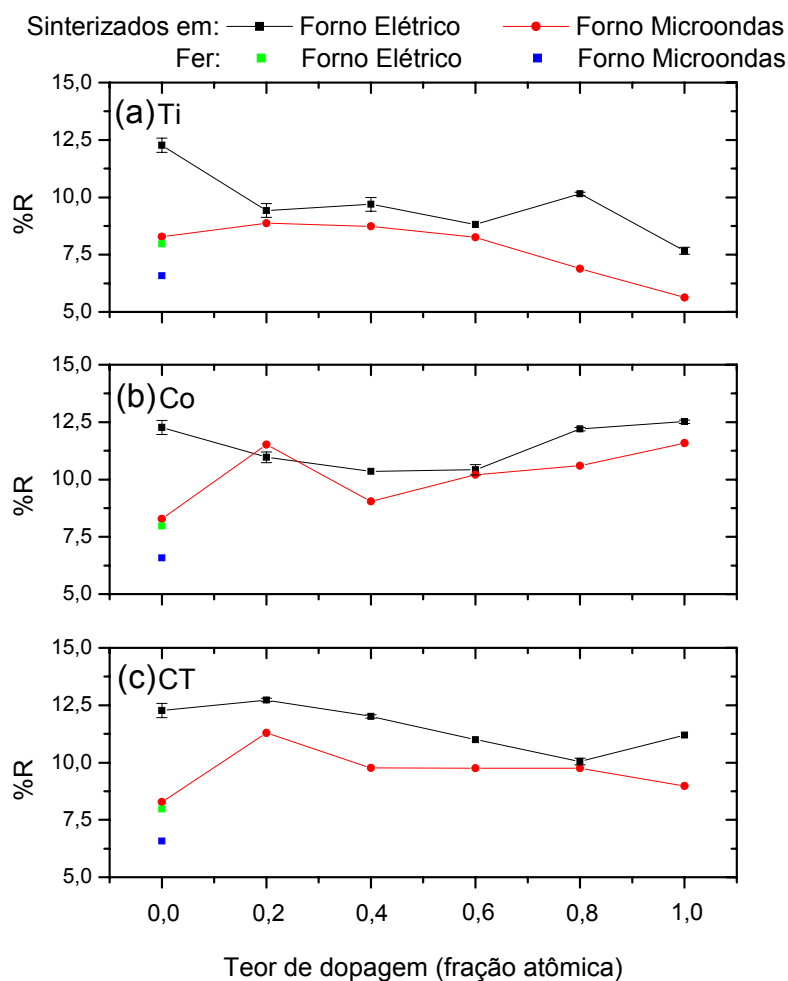


Figura 4.15 Retração diametral (%R) das pastilhas das hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

Assim como nas pastilhas **BaM**, as pastilhas **Fer** sinterizadas em forno elétrico sofreram maior retração, apresentaram menor densidade aparente e, conseqüentemente, menor porosidade aparente em relação as sinterizadas em forno microondas.

As pastilhas de hexaferrita **BaM** e **Fer** tiveram densidade a verde dentro da margem de erro em 61% (em relação a densidade teórica da Tabela 2.4), porém as suas densidades aparentes foram distintas ao serem sinterizadas em forno elétrico, como mostra a Figura 4.16, sendo as densidades relativas iguais a 98,18% e 90,27%, respectivamente. A maior densificação das hexaferritas **BaM** se deve ao menor tamanho médio das partículas, que possui maior energia superficial e favorece a difusão, além de favorecer o maior contato entre elas.

Quanto às pastilhas de hexaferritas dopadas, as densidades a verde em relação à densidade teórica da hexaferrita pura (5,32 g/cm) estiveram entre 66% e 68% para as composições **Ti**, entre 62% e 69% para as composições **CT** (crescente com o teor de dopagem) e entre 56% e 61% para as composições **Co** (decrecente com o teor de dopagem).

A retração das pastilhas sinterizadas de hexaferritas dopadas com íons titânio (**Ti**) em forno microondas foi menor que a das pastilhas sinterizadas em forno elétrico, com exceção de **Ti2**, cuja densidade aparente obtida foi a mesma para ambas as sinterizações, assim como a para **Ti4**. Dentre as pastilhas com diferentes teores de dopagem, a retração e densidade aparente permaneceram praticamente constantes até **Ti8**. Para a pastilha **Ti10**, houve uma diminuição da densidade aparente e aumento da porosidade aparente considerável, de um valor médio de  $(4,86 \pm 0,04) \text{ g/cm}^3$  para  $(4,35 \pm 0,04) \text{ g/cm}^3$ .

As diferenças nas características cerâmicas das pastilhas se devem à distribuição granulométrica das partículas e às fases cristalinas presentes em sua microestrutura. Isto explica a razão pela qual a densidade relativa da pastilha **Ti10** foi menor em relação às demais pastilhas **Ti**.

Os pós de **Ti10** apresentaram maior diâmetro médio de partículas (Figura 4.6) e a presença de maior concentração de íons titânio na estrutura

cristalina da hexaferrita, fatos que favoreceram o crescimento tanto de grãos quanto da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.5). A influência sobre o crescimento dos grãos devido a presença dos íons titânio é comprovada pela comparação entre as micrografias das microestruturas das pastilhas **BaM** e das dopadas com titânio (Figuras 4.18 e 4.20 a 4.24) e pelos resultados de microanálise, apresentados na Tabela 4.2.

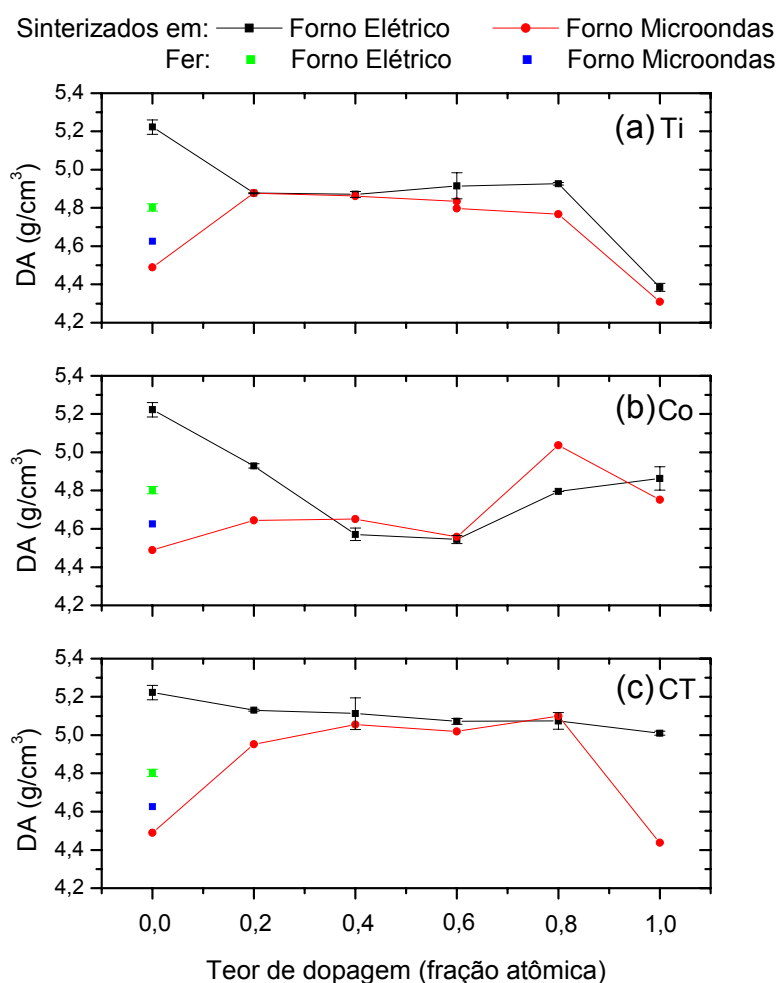


Figura 4.16 Densidade aparente (DA) das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

Todas as pastilhas de composição **Co** sinterizadas em forno elétrico tiveram uma retração de queima próxima a da composição **BaM** (Figura 4.15),



apesar de apresentarem menores densidades aparente (Figura 4.16) e maiores porosidades aparente (Figura 4.17). Os valores de porosidade aparente das pastilhas **Co** sinterizadas em forno microondas se mostraram próximos dos valores das pastilhas sinterizadas em forno elétrico, porém estas tiveram menor retração e densidades aparentes distintas, com exceção de **Co6**.

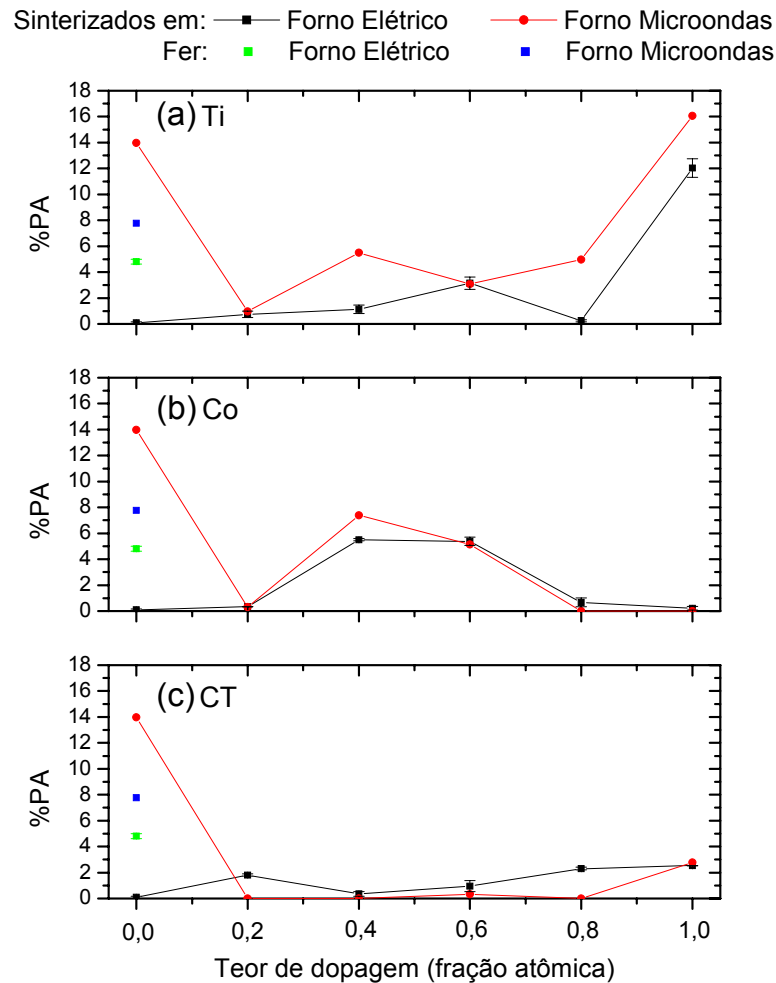


Figura 4.17 Porosidade aparente (%PA) das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

A maior densidade aparente entre as pastilhas **Co** sinterizadas em forno elétrico foi obtida com **Co2** cujo tamanho médio de partículas foi maior (Figura 4.6). A maior densificação se deve ao fato da menor razão de aspecto de suas

partículas em relação às partículas dos demais pós, apesar do seu tamanho médio maior. A menor razão de aspecto diminui a área superficial e favorece o empacotamento das partículas durante a conformação. Quanto maior a dopagem com íons cobalto, maior a heterogeneidade entre as partículas e a proximidade da forma das partículas como placas (Figuras 4.8 a 4.12).

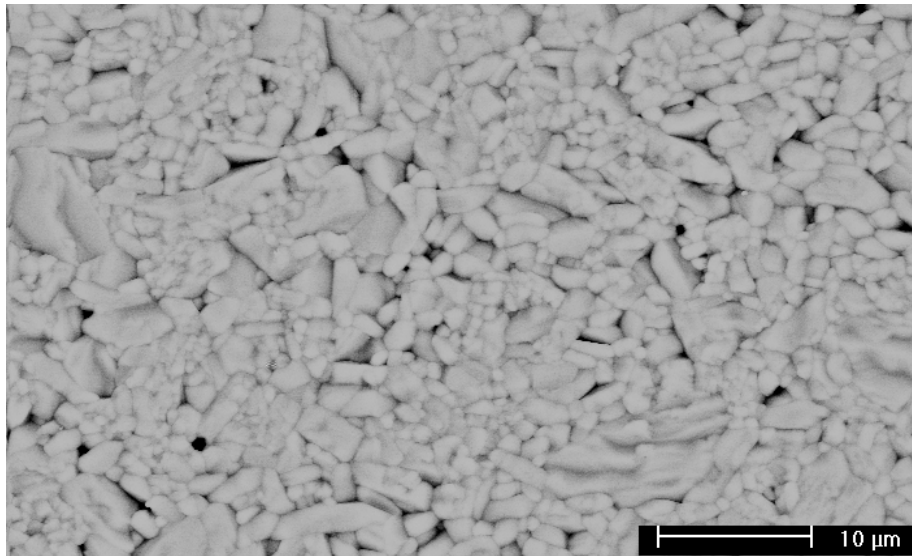
O processo de sinterização das pastilhas **Co** foi influenciado também pelas diferentes fases presentes nos pós calcinados, as quais foram identificadas por difratometria de raios X (Figura 4.4). Considerando que a presença de fases de outros tipos de hexaferrita de bário, distintas da do tipo *M*, é maior para as maiores concentrações de dopantes, características físicas distintas já eram esperadas. As contribuições microestruturais destas fases estão apresentadas nas micrografias das Figuras 4.25 a 4.29 e as fases presentes apresentadas na Tabela 4.3.

As pastilhas **CT** tiveram uma retração entre 8% e 13%, assim como as pastilhas **Co**. Porém, apresentaram maiores densidades aparentes, com exceção da pastilha **CT10** sinterizada em forno microondas, que apresentam porosidade aparente menor que 3%. Estas características se devem à conformação dos pós que, apesar da Tabela 4.1 e da Figura 4.6 mostrar um tamanho médio de partículas dos pós **CT** com valores intermediários em relação às partículas dos pós **Ti** e **Co**, possuem características físicas parecidas com as dos pós **Ti** (Figuras 4.8 a 4.12).

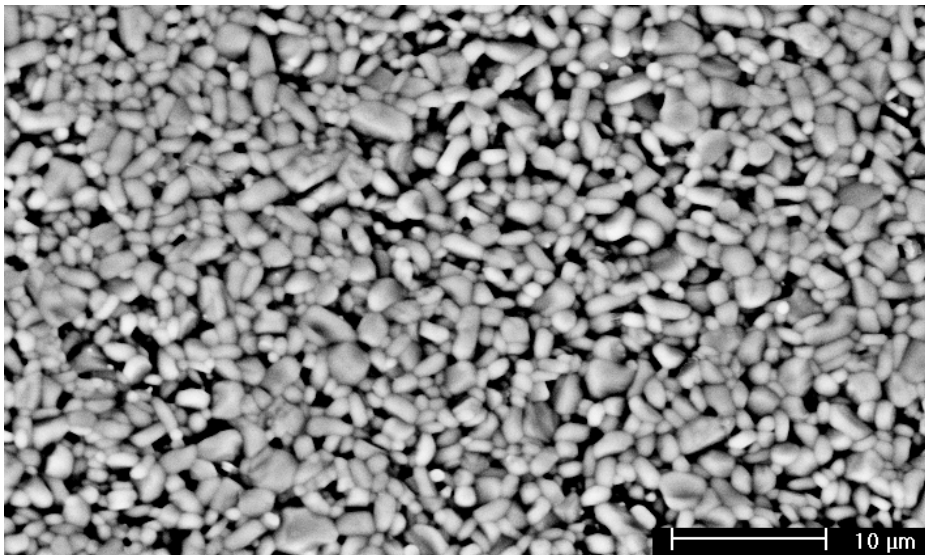
Apesar das características físicas semelhantes, a presença de íons cobalto e titânio em conjunto na estrutura das hexaferritas favoreceu a sinterização e, conseqüentemente, a densificação em relação à presença dos íons titânio apenas como dopante. A presença de ambos os íons dopantes fornece um equilíbrio de valências em substituição aos íons ferro, diferentemente da situação em que os íons titânio apenas são utilizados e, neste caso, causam tensões residuais entre as ligações atômicas devido a violação da regra de soma de valências em suas estruturas distorcidas, segundo *Vanderah* e colaboradores [121].

As Figuras 4.18 a 4.24 ilustram micrografias obtidas por BSE (MEV) de pastilhas **BaM**, **Fer**, **Ti2**, **Ti4**, **Ti6**, **Ti8** e **Ti10**, sinterizadas em (a) forno elétrico

e (b) microondas. Algumas das microestruturas apresentaram mais de uma fase cristalina, as quais as suas composições foram identificadas por meio de EDS (Tabela 4.2). Quando há uma fase ou mais, estas são identificadas por círculos nas micrografias e letras em minúsculo do alfabeto grego. As fases não identificadas na Tabela 4.2 se referem à fase matriz predominante.

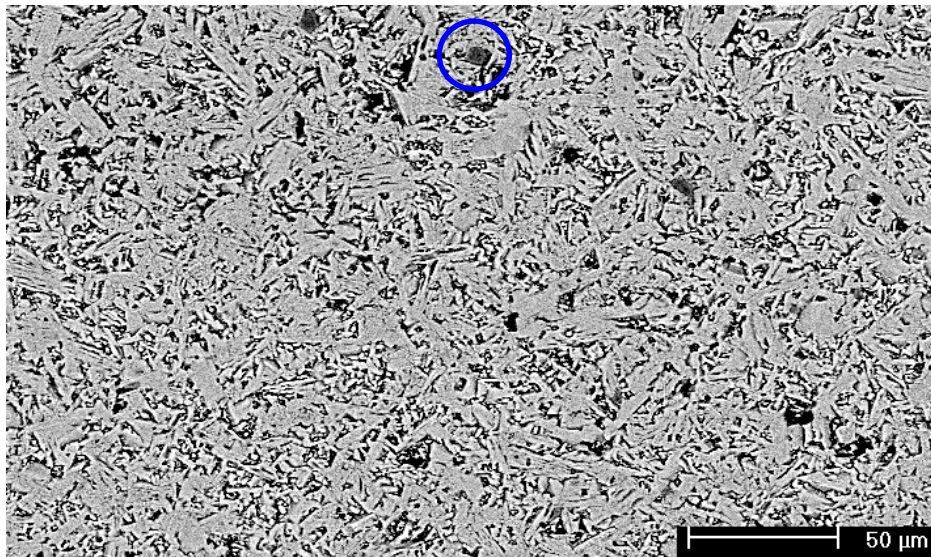


(a)

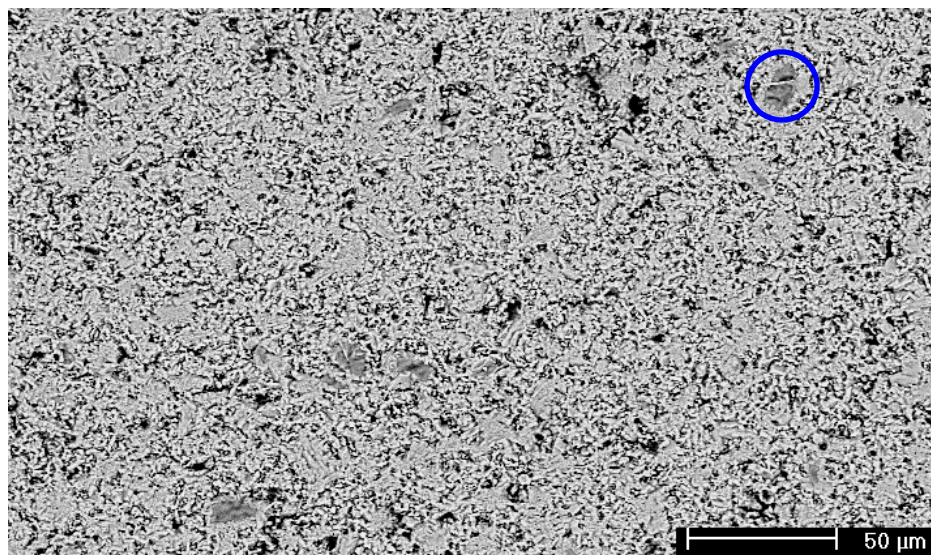


(b)

Figura 4.18 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **BaM** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. Magnificação de 2000x.



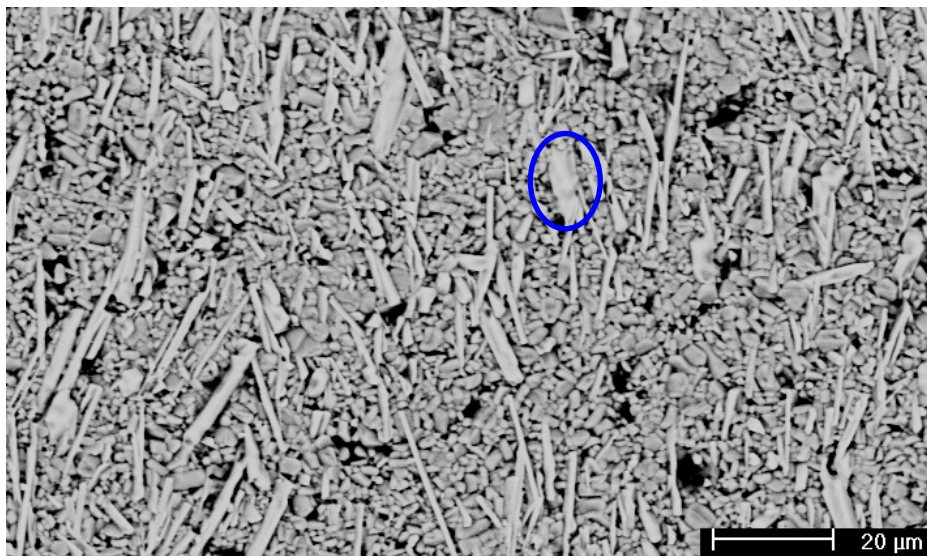
(a)



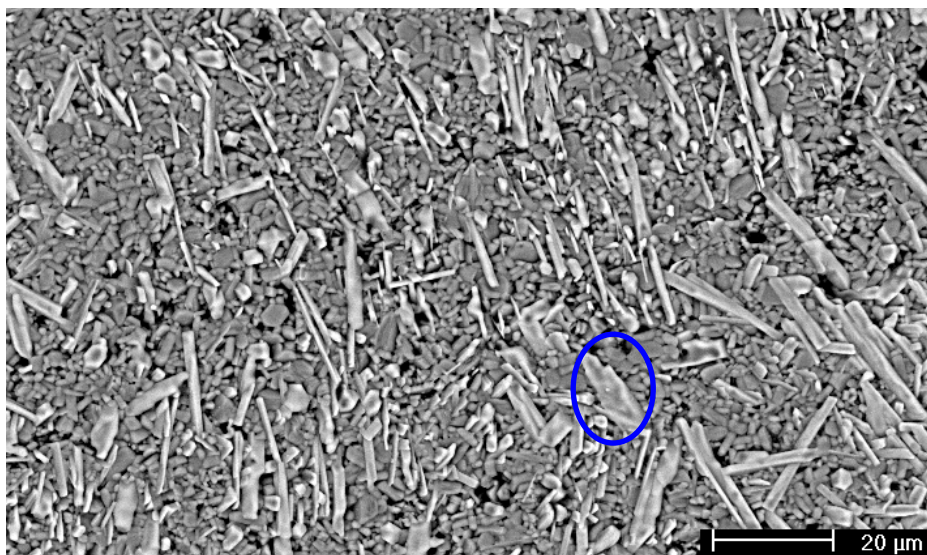
(b)

Figura 4.19 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Fe** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase circulada em azul é identificada como sendo distinta da matriz e sua composição apresentada na Tabela 4.2, denominada por ( $\alpha$ ) em (a) e ( $\beta$ ) em (b). Magnificação de 400x.



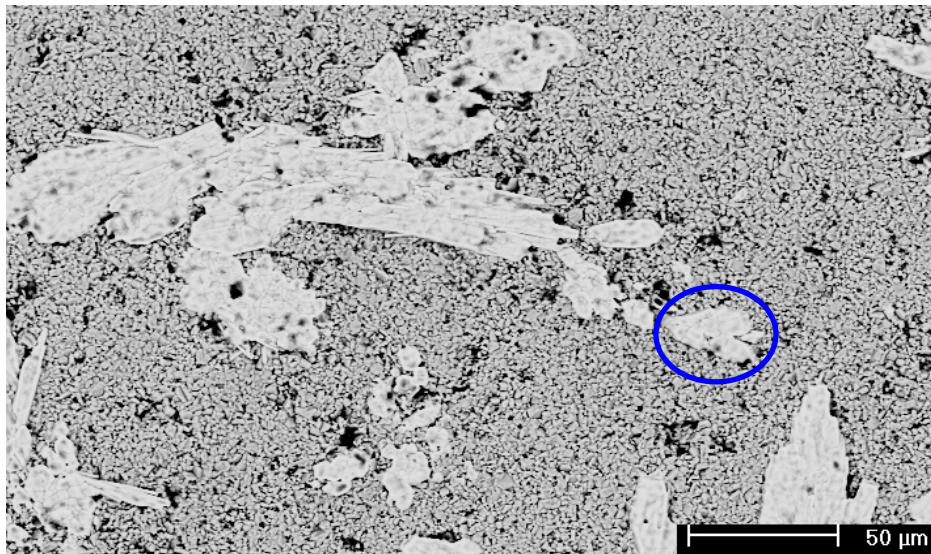


(a)

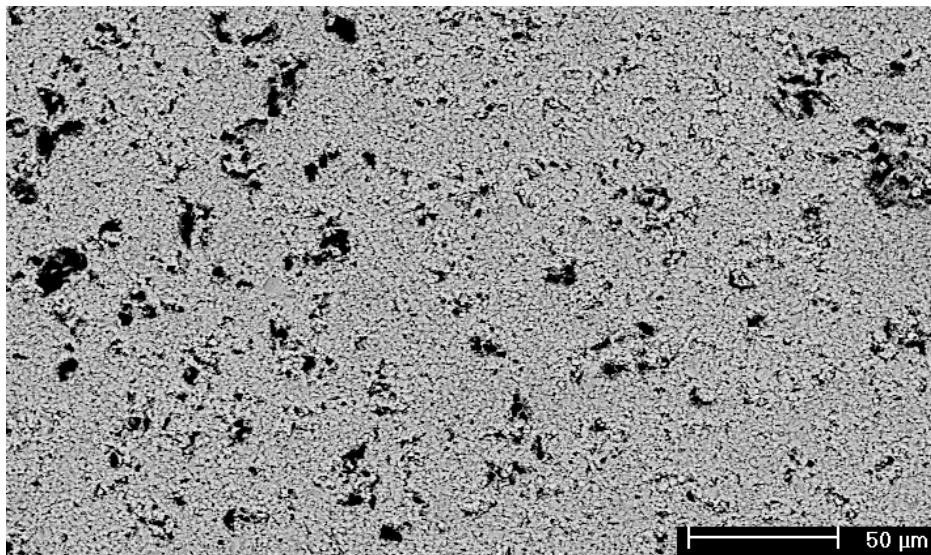


(b)

Figura 4.20 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti<sub>2</sub>** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases em tons mais claros em (a) e (b) circuladas em azul são identificadas como ( $\chi$ ) e ( $\delta$ ), respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 800x.



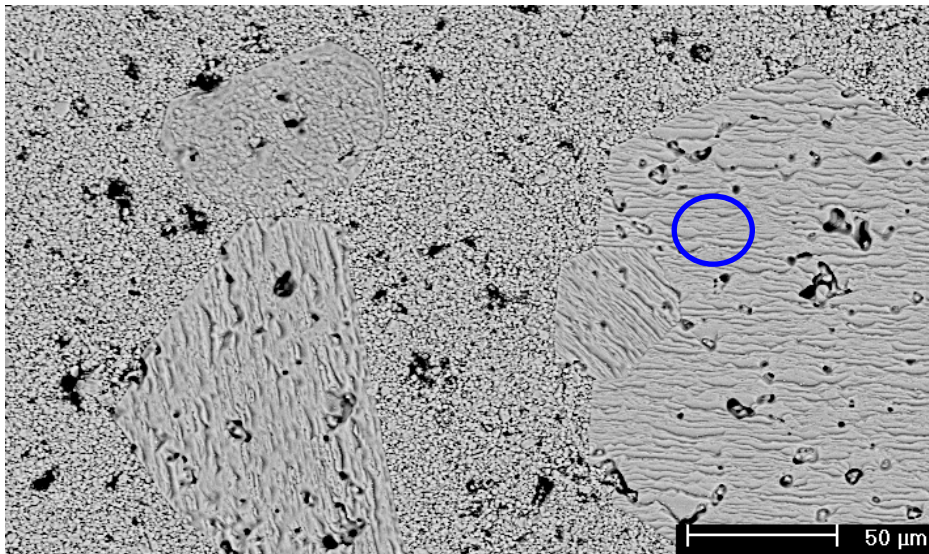
(a)



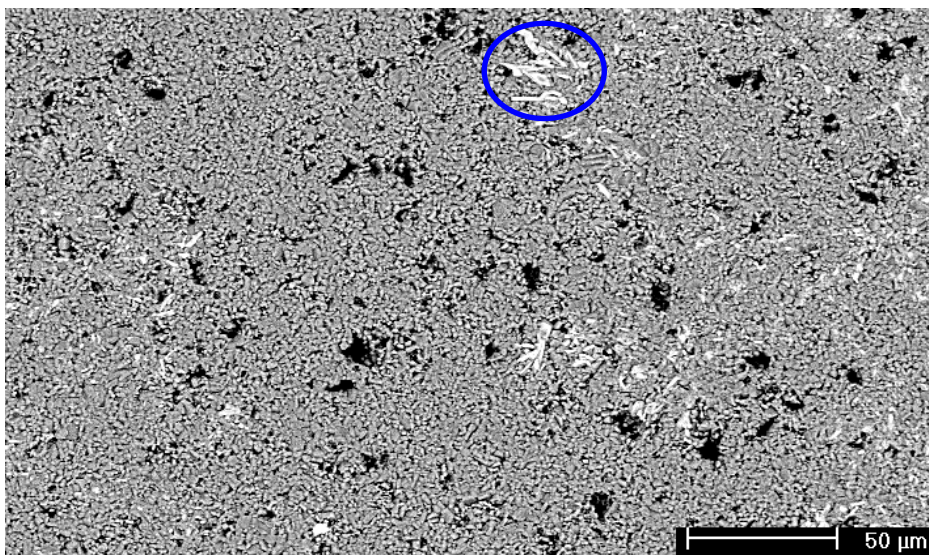
(b)

Figura 4.21 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase de tom mais claro em (a), circulada em azul, é identificada como ( $\epsilon$ ) na Tabela 4.2. Magnificação de 400x.





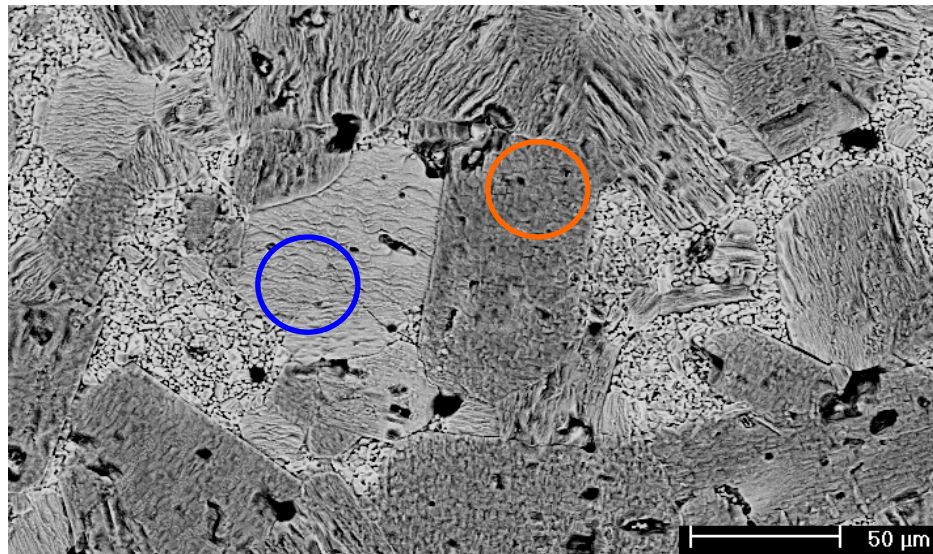
(a)



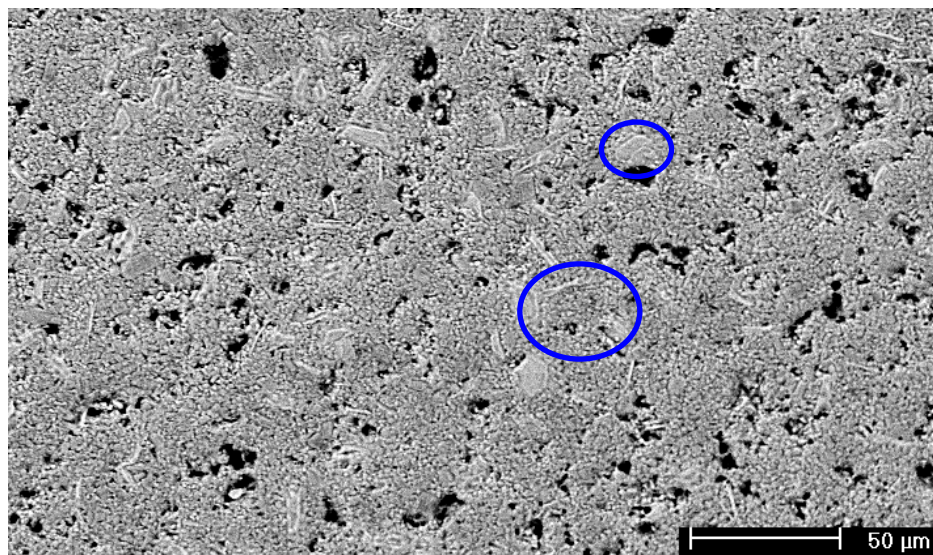
(b)

Figura 4.22 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A composição do grão de tamanho exagerado em relação aos grãos da matriz em (a) e a fase de tom mais claro em (b), circulado em azul, são identificados como ( $\phi$ ) e ( $\gamma$ ) respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 400x.





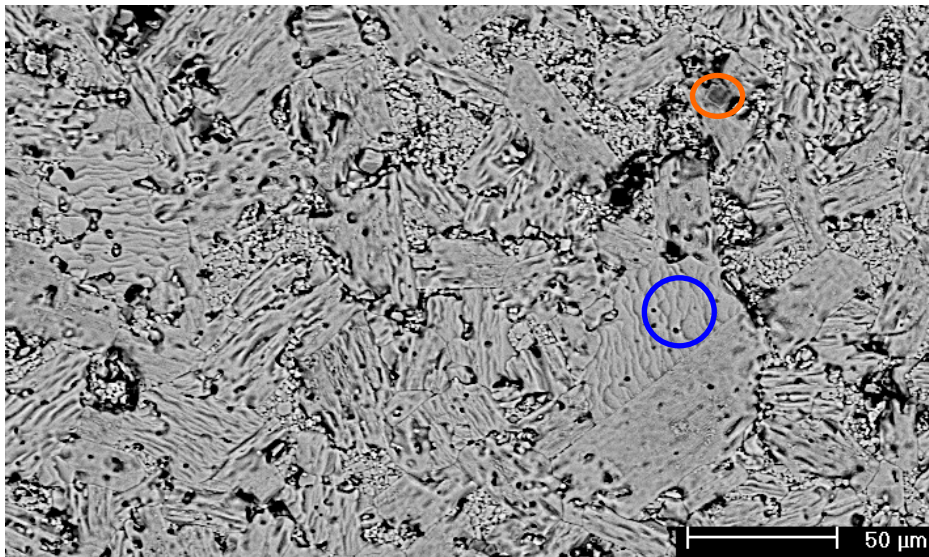
(a)



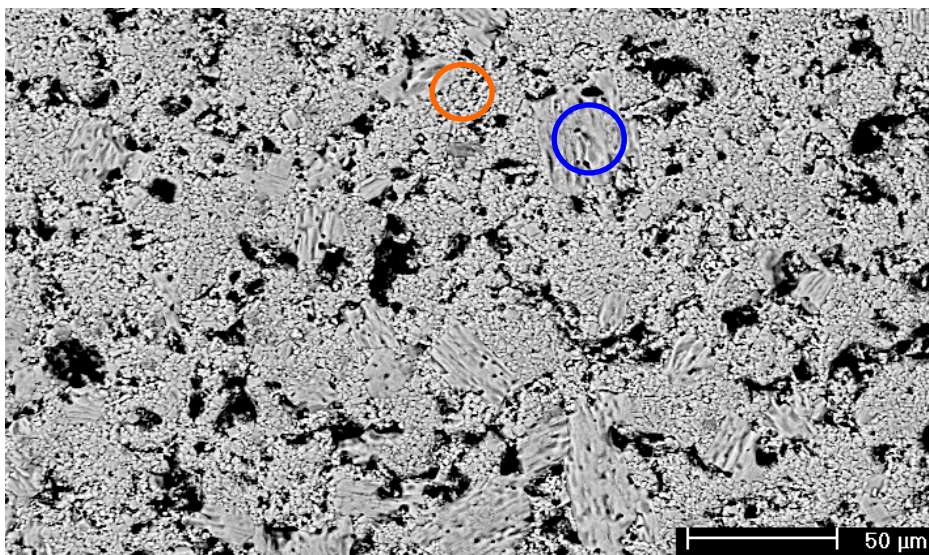
(b)

Figura 4.23 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. A fase de tom intermediário de cinza em (a), circulada em azul, é identificada como ( $\eta$ ) na Tabela 4.2, assim como a fase circulada em laranja na mesma micrografia identificada por ( $\iota$ ). Na micrografia (b), a fase circulada em azul é identificada por ( $\varphi$ ) na Tabela 4.2. Magnificação de 400x.





(a)



(b)

Figura 4.24 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Ti10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases de maiores grãos (circuladas em azul) e em tom mais escuro (circuladas em laranja) são identificadas como ( $\kappa$ ) e ( $\lambda$ ) para (a) e ( $\mu$ ) e ( $\nu$ ) para (b), respectivamente na Tabela 4.2. Magnificação de 400x.

Tabela 4.2 Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.18 a 4.24. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente.

Pastilha	Fases cristalinas presentes
BaM (a)	$Ba_{1,00}Fe_{12,00}O_{19,00}$
BaM (b)	$Ba_{1,09}Fe_{11,91}O_{18,96}$
Fer (a)	$Ba_{1,03}Fe_{11,97}O_{18,98}$ ; ( $\alpha$ ) $Fe_{2,13}O_{2,87}$
Fer (b)	$Ba_{1,06}Fe_{11,94}O_{18,97}$ ; ( $\beta$ ) $Fe_{1,89}O_{3,11}$
Ti2 (a)	$Ba_{1,03}Fe_{11,82}Ti_{0,14}O_{19,04}$ ; ( $\chi$ ) $Ba_{1,54}Fe_{12,25}Ti_{0,21}O_{21,65}$
Ti2 (b)	$Ba_{1,21}Fe_{11,77}Ti_{0,10}O_{19,07}$ ; ( $\delta$ ) $Ba_{3,06}Fe_{10,63}Ti_{0,32}O_{19,65}$
Ti4 (a)	$Ba_{1,00}Fe_{11,60}Ti_{0,39}O_{19,18}$ ; ( $\epsilon$ ) $Ba_{2,81}Fe_{10,34}Ti_{0,85}O_{20,02}$
Ti4 (b)	$Ba_{1,03}Fe_{11,42}Ti_{0,55}O_{19,26}$
Ti6 (a)	$Ba_{1,08}Fe_{11,47}Ti_{0,45}O_{19,19}$ ; ( $\phi$ ) $Ba_{0,98}Fe_{11,54}Ti_{0,48}O_{19,25}$
Ti6 (b)	$Ba_{1,20}Fe_{11,49}Ti_{0,32}O_{19,08}$ ; ( $\gamma$ ) $Ba_{2,99}Fe_{10,11}Ti_{0,90}O_{19,96}$
Ti8 (a)	$Ba_{0,96}Fe_{11,49}Ti_{0,56}O_{19,32}$ ; ( $\eta$ ) $Ba_{0,91}Fe_{11,23}Ti_{0,86}O_{19,48}$ ( $\iota$ ) $Ba_{0,08}Ti_{0,08}Fe_{1,85}O_{3,02}$
Ti8 (b)	$Ba_{1,01}Fe_{11,19}Ti_{0,79}O_{19,38}$ ; ( $\varphi$ ) $Ba_{1,51}Fe_{11,11}Ti_{1,38}O_{20,94}$
Ti10 (a)	$Ba_{0,96}Fe_{11,25}Ti_{0,79}O_{19,42}$ ; ( $\kappa$ ) $Ba_{0,94}Fe_{11,13}Ti_{0,94}O_{19,52}$ ; ( $\lambda$ ) $Ba_{0,01}Fe_{1,89}Ti_{0,11}O_{3,07}$
Ti10 (b)	$Ba_{1,05}Fe_{11,15}Ti_{0,80}O_{19,38}$ ; ( $\mu$ ) $Ba_{1,01}Fe_{11,13}Ti_{0,86}O_{19,43}$ ; ( $\nu$ ) $Fe_{1,89}Ti_{0,11}O_{3,06}$

A porosidade da microestrutura da pastilha **BaM** sinterizada em forno microondas é observada pela micrografia da Figura 4.18 onde, segundo o gráfico da Figura 4.17, a percentagem de porosidade aparente é de 13,98%. Pelas mesmas micrografias nota-se que os grãos da microestrutura da pastilha sinterizada por microondas possuem menor tamanho médio e distribuição mais homogênea de grãos, uma característica típica de sinterização rápida.

A micrografia da microestrutura da pastilha **Fer** na Figura 4.19 (b) também ilustra os efeitos da sinterização rápida sobre o tamanho médio dos grãos. Considerando o maior tamanho médio das partículas (Figura 4.6) e a maior aglomeração entre as suas partículas em relação ao pó **BaM** (Figura 4.7 (b)), a microestrutura da pastilha **Fer** resultante das sinterizações foi, por conseqüência, distinta da pastilha **BaM**, e apresentou grãos maiores e porosidade aparente maior.

Pelas micrografias da Figura 4.19 e resultados de microanálise da Tabela 4.2, se observa a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na microestrutura da pastilha **Fer**. Esta fase não havia sido observada pela difratometria de raios X do pó na Figura 4.2, devido ao limite de detecção da técnica.

A sinterização das hexaferritas de bário dopadas com titânio, em diferentes fornos, resultou em microestruturas com diferentes fases presentes, além das diferenças na distribuição do tamanho de grãos. A microestrutura da pastilha **Ti2** foi a que mais se assemelhou em relação ao tamanho médio de grãos e da proporção das fases cristalinas presentes (Figura 4.20). Ambas continham a fase cristalina hexaferrita de bário dopada e a fase em formação de  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{Ti}_1\text{O}_{20}$  (fases  $\chi$  e  $\delta$  da Tabela 4.2), representada por *B* no diagrama de equilíbrio ternário da Figura 3.1.

Apesar da detecção da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e intermediária  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  (equação 3.1) nos difratogramas de raios X do pó de **Ti2** calcinado (Figura 4.3), estas não estiveram presentes na microestrutura dos sinterizados, indicando a formação da fase hexaferrita entre elas durante o processo de sinterização com reação.

A fase *B* está presente também nas micrografias das pastilhas **Ti4** (a), **Ti6** (b) e **Ti8** (b), apesar de ela não ter sido encontrada pela comparação entre os difratogramas de raios X obtidos na Figura 4.3 e o difratograma por difração de nêutrons, publicado por *Vanderah* e colaboradores [122]. Nota-se que todas elas se encontram em fase de busca pelo equilíbrio composicional pela difusão dos íons.

Similar ao ocorrido com as pastilhas **BaM**, em **Ti2**, **Ti4** e **Ti6**, o tamanho médio dos grãos da matriz (fase  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ) não se diferenciou de forma

considerável em relação ao tipo de sinterização submetidos. O que significa que para a estrutura de hexaferrita de bário do tipo *M*, mesmo dopada com íons titânio, as microondas promovem uma microestrutura com tamanho médio dos grãos próximo àquelas sinterizadas em fornos elétricos e, com isto, não gerando maior densificação.

Em relação aos grãos de crescimento exagerado de mesma fase (**Ti6** (a), **Ti8** (a) e **Ti10** (a)) e/ou de outras fases (**Ti4** (a) e **Ti8** (a)), estes são mais evidenciados nas microestruturas sinterizadas em forno elétrico. Uma vez que a temperatura de sinterização nas pastilhas foi a mesma para o uso em ambos os fornos, o lento aquecimento (5°C/min), longo tempo de patamar (2 hs) e lento resfriamento (10°C/min) contribuíram, possivelmente, para estes crescimentos.

As micrografias das pastilhas **Ti8** (a) e **Ti10** (a) e (b) apresentaram apenas as fases hexaferrita de bário dopadas por íons titânio substitucionalmente aos íons ferro e a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com vestígios de íons titânio (**Ti10** (b)) e, em alguns casos, íons bário também (**Ti8** (a) e **Ti10** (a)). A fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  já havia sido detectada por difratometria de raios X (Figura 4.3) no pó de **Ti10** calcinado. Em **Ti8** ou esta fase não esteve presente após a calcinação ou a quantidade não foi suficiente para ser detectada pela técnica.

Diante da análise sobre as composições das fases presentes nas pastilhas **Ti**, observa-se que as reações de formação das fases de estrutura do composto  $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{Ti}_1\text{O}_{20}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dependem do tipo de sinterização utilizada.

A fase de estrutura do composto  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se formou apenas quando utilizado o forno elétrico na pastilha **Ti8**, provavelmente devido ao aquecimento lento e longo patamar de queima. Já para teores maiores de titânio (pastilhas **Ti10**) a formação ocorre em ambas as condições de sinterização (elétrico e microondas).

As micrografias das pastilhas **Co2**, **Co4**, **Co6**, **Co8** e **Co10**, sinterizadas em forno elétrico e microondas são ilustradas nas Figuras 4.25 a 4.29 nos itens (a) e (b), respectivamente. As fases presentes e identificadas por meio de EDS têm suas composições apresentadas na Tabela 4.3. As fases são identificadas por círculos nas micrografias e letras em minúsculo do alfabeto grego na

mesma seqüência que as utilizadas nas figuras anteriores, para a dopagem com titânio; letras em maiúsculo do mesmo alfabeto foram utilizadas para novas fases. Quando há fases não identificadas na Tabela 4.3, estas se referem à fase predominante da matriz. A partir das micrografias de **Co4**, não existe uma fase matriz predominante, ocorrendo a presença em quantidade equivalente de duas ou mais fases, que estão identificadas na Tabela 4.3.

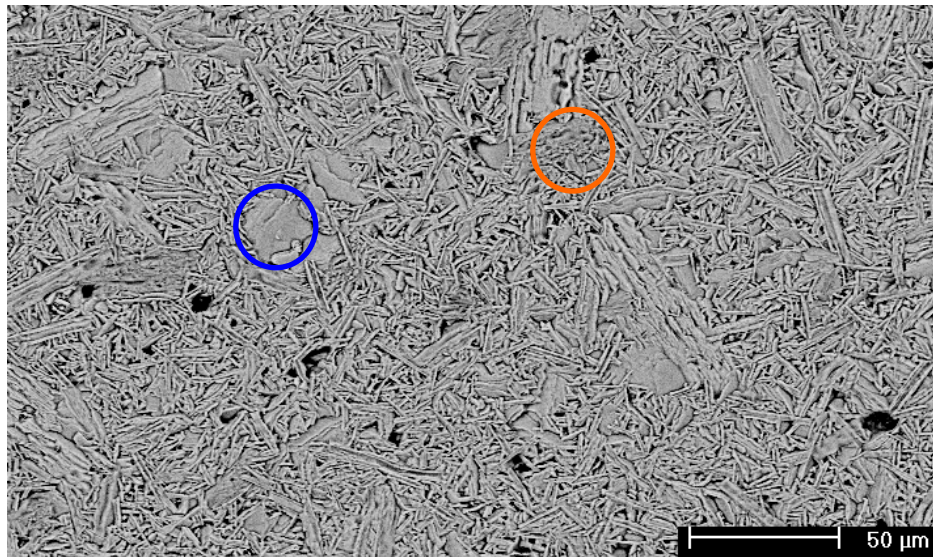
Pelas micrografias das microestruturas de pastilhas **Co**, em conjunto com os resultados de EDS na Tabela 4.3, pode-se observar a presença de hexaferritas de bário distintas daquela do tipo *M*, sendo estas as fases hexaferritas dos tipos *Y* ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), *W* ( $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) e *Z* ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ). Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por difração de raios X (Figura 4.6).

Apesar do difratograma de raios X do pó **Co2** ter identificado a presença da fase do tipo *Z* e a sinterização da pastilha conformada com este pó em forno microondas apresentar em sua microestrutura esta mesma fase (Figura 4.25 (b)), esta não foi detectada na microestrutura da pastilha de **Co2** sinterizada em forno elétrico (Figura 4.25 (a)). Os grãos de diferentes tamanhos da pastilha **Co2** sinterizada em forno elétrico possuem distribuições atômicas diferentes, porém todas elas pertencem à fase hexaferrita do tipo *M*, com e sem os íons cobalto substitucionais ao ferro.

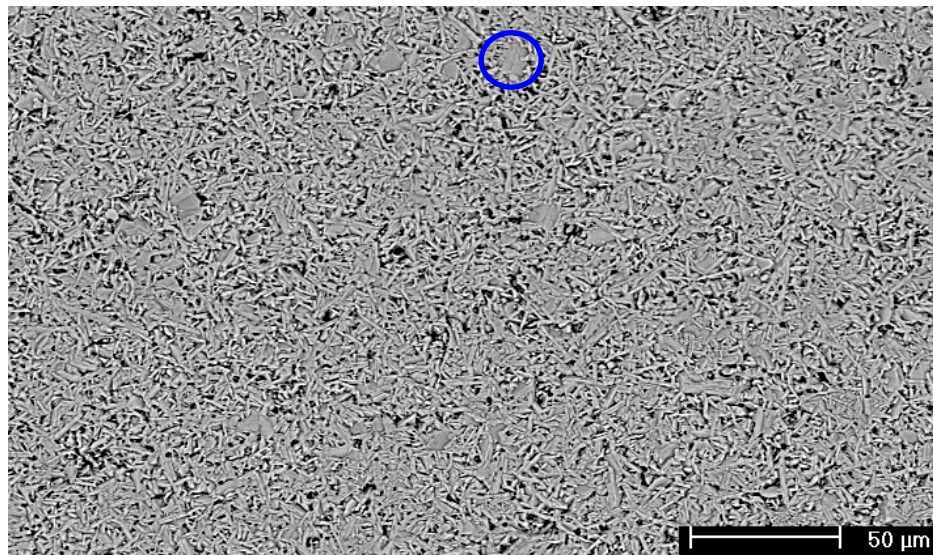
Baseado no diagrama de equilíbrio ternário da Figura 3.2, era esperada a presença da fase hexaferrita do tipo *M* apenas na composição **Co2** calcinada e, conseqüentemente, na sinterizada. Porém, a análise por EDS de grãos maiores e distintos da matriz na microestrutura de **Co2** sinterizada em forno microondas identificou a presença da fase hexaferrita do tipo *Z*.

A fase hexaferrita do tipo *Z* está presente também nas microestruturas das pastilhas **Co4** e **Co6** sinterizadas em ambos os tipos de fornos (Figura 4.25 e 4.26). Na microestrutura de **Co4** sinterizada em forno elétrico coexistem as fases hexaferritas do tipo *M* e tipo *Z* como esperado pelo diagrama de equilíbrio. Já na pastilha **Co4** sinterizada em forno microondas foi identificada apenas a fase hexaferrita tipo *Z*, a qual tem um crescimento preferencial na forma de bastonetes.





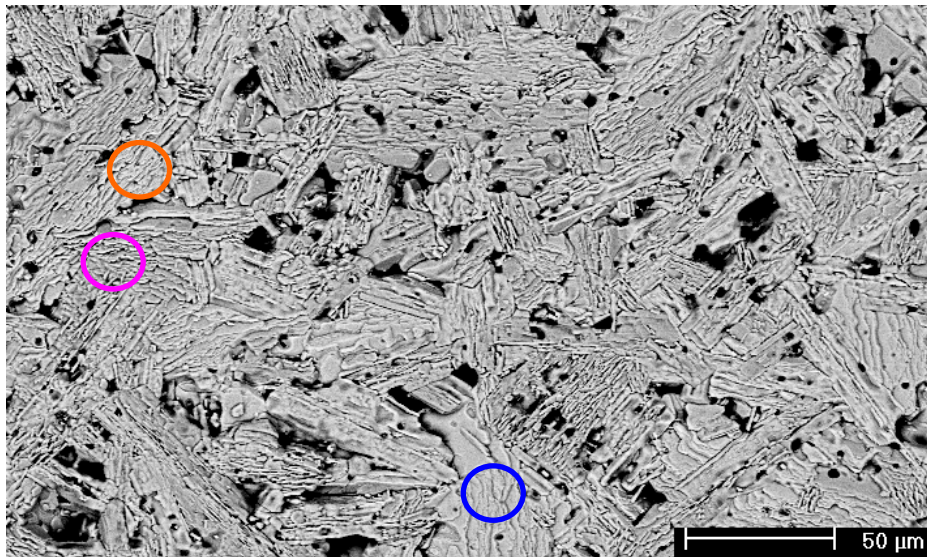
(a)



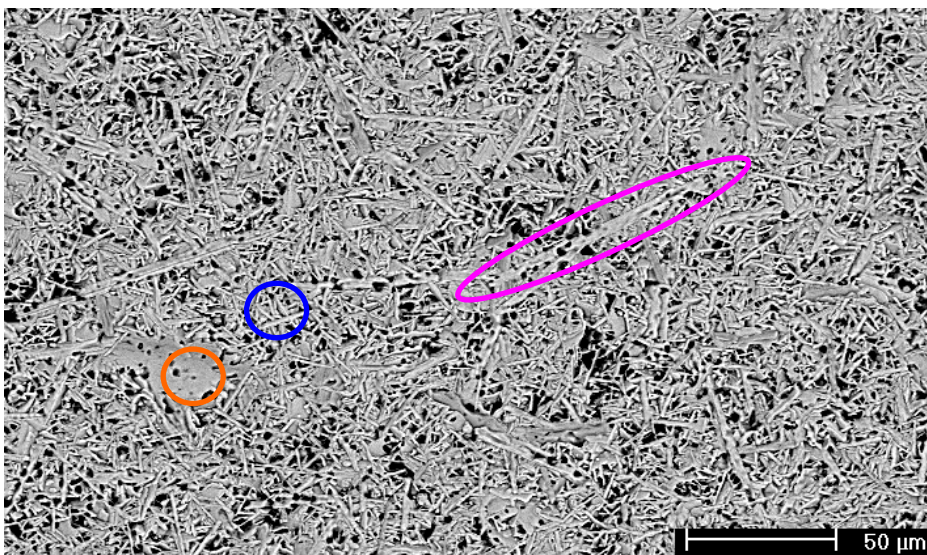
(b)

Figura 4.25 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co<sub>2</sub>** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases com grãos maiores circuladas em azul e laranja em (a) e circuladas em azul em (b), são identificadas como (o), ( $\pi$ ) e ( $\theta$ ), respectivamente na Tabela 4.3. Magnificação de 400x.





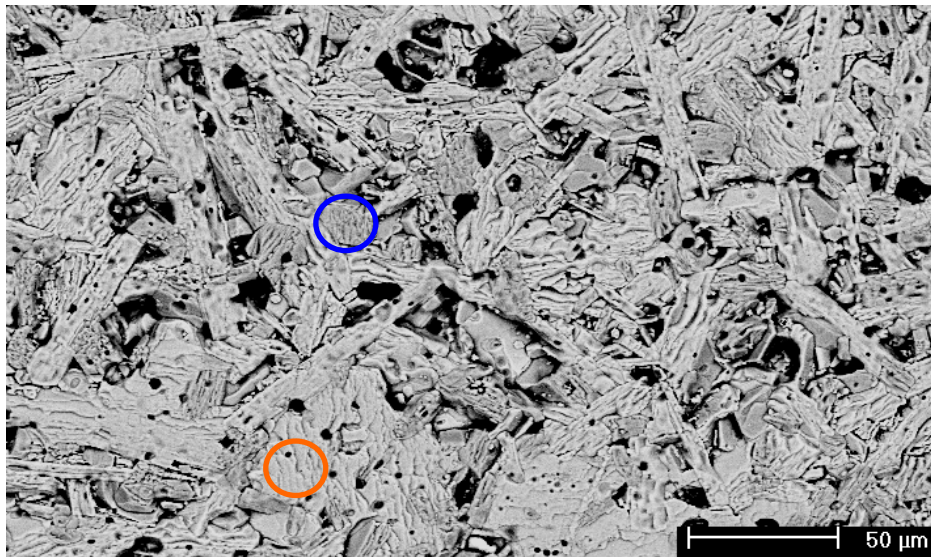
(a)



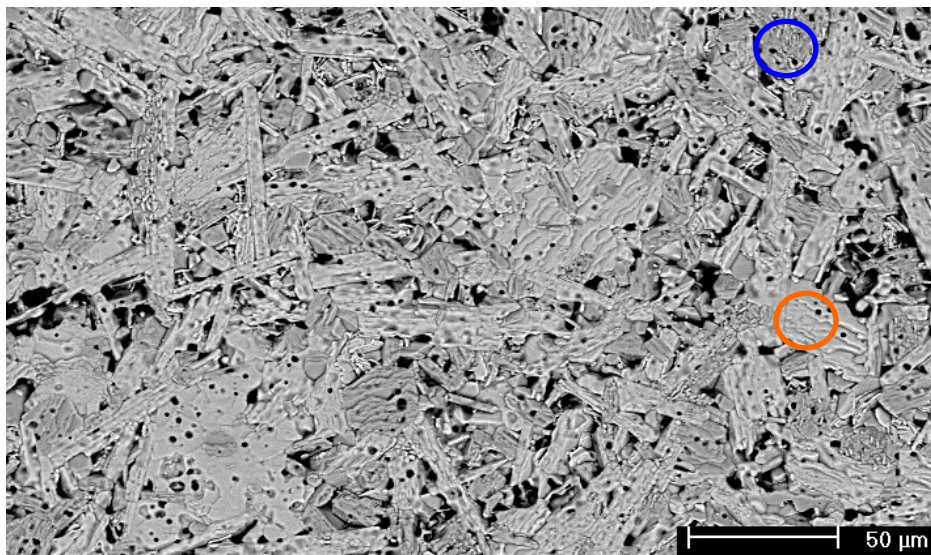
(b)

Figura 4.26 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $\rho$ ), ( $\sigma$ ) e ( $\tau$ ); e ( $\nu$ ), ( $\varpi$ ) e ( $\omega$ ); na Tabela 4.3. Magnificação de 400x.





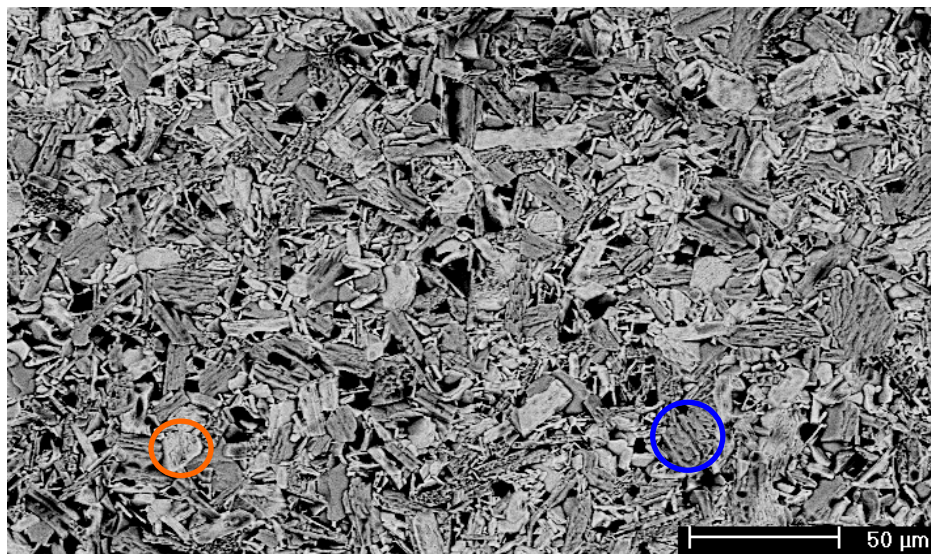
(a)



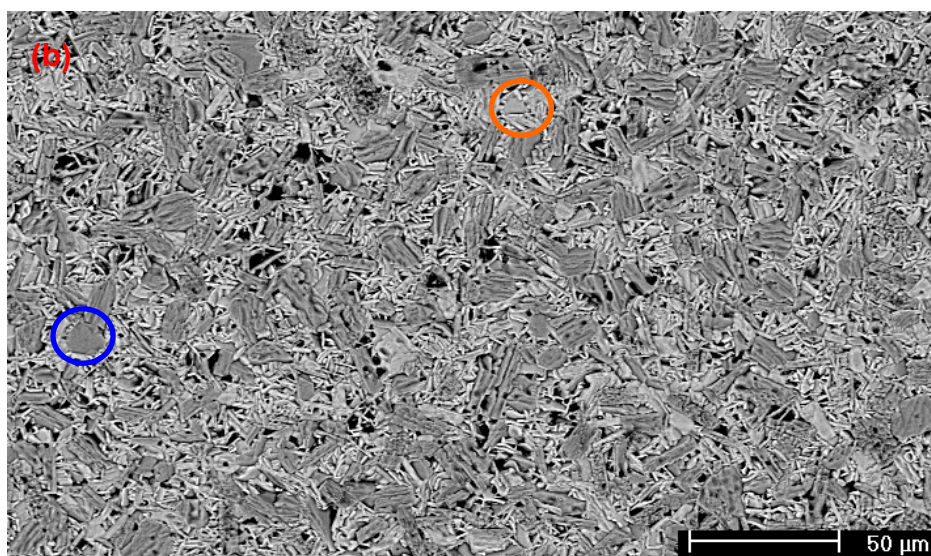
(b)

Figura 4.27 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a ( $\xi$ ) e a circulada em laranja corresponde a ( $\psi$ ); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a ( $\zeta$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a (A) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x.





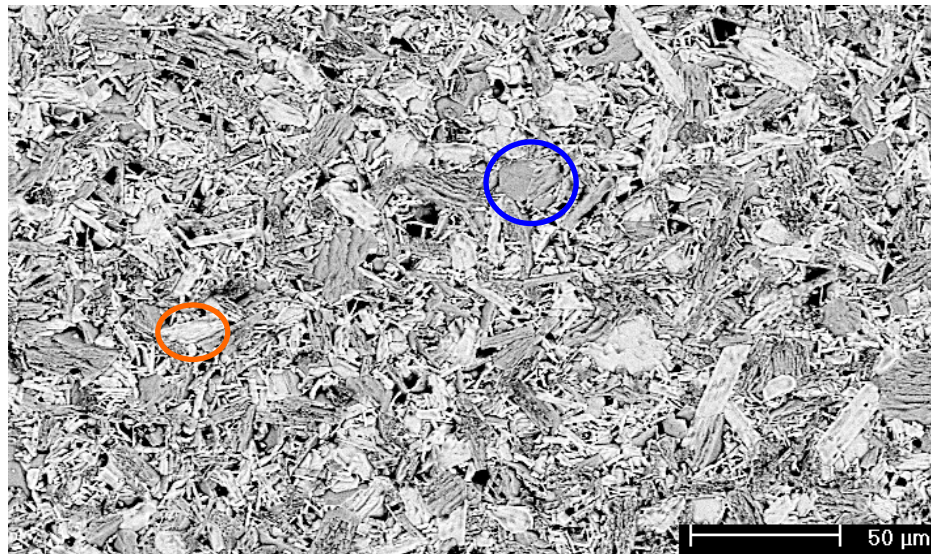
(a)



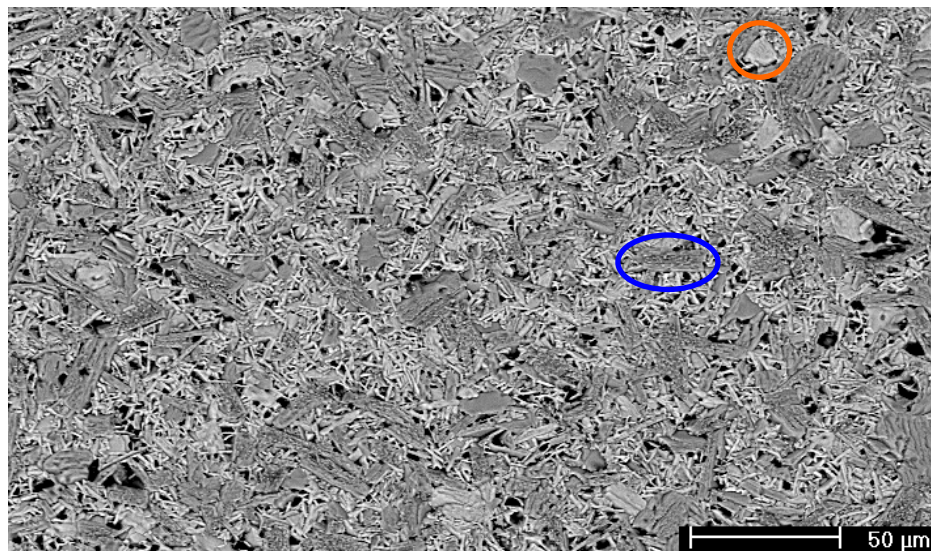
(b)

Figura 4.28 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a (B) e a fase circulada em laranja corresponde a (X); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a ( $\Delta$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a (E) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x.





(a)



(b)

Figura 4.29 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **Co10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. No item (a) a fase circulada em azul corresponde a ( $\Phi$ ) e a fase circulada em laranja corresponde a ( $\Gamma$ ); enquanto que, em (b), a fase circulada em azul corresponde a (H) e a fase circulada em laranja corresponde a (I) na Tabela 4.3. Magnificação de 400x.

Ao comparar o tamanho dos grãos da pastilha **Co4** sinterizada em forno elétrico com o tamanho dos grãos da pastilha **Co2** também sinterizada em

forno elétrico, se observa que o aumento da quantidade de cobalto nas estruturas das hexaferritas do tipo *M* e tipo *Z* favorece o rápido crescimento de seus grãos.

Tabela 4.3 Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.25 a 4.29. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente.

Pastilha	Fases cristalinas presentes
Co2 (a)	$Ba_{1,15}Fe_{11,96}O_{18,93}$ ; (o) $Ba_{1,17}Co_{0,27}Fe_{11,57}O_{18,80}$ ; ( $\pi$ ) $Ba_{0,82}Co_{0,73}Fe_{11,45}O_{18,73}$
Co2 (b)	$Ba_{1,04}Fe_{11,96}O_{18,98}$ ; ( $\theta$ ) $Ba_{2,90}Co_{1,20}Fe_{24,90}O_{41,45}$
Co4 (a)	( $\rho$ ) $Ba_{1,08}Fe_{11,92}O_{18,96}$ ; ( $\sigma$ ) $Ba_{0,94}Co_{0,61}Fe_{11,46}O_{18,74}$ ; ( $\tau$ ) $Ba_{3,03}Co_{1,09}Fe_{24,88}O_{41,44}$
Co4 (b)	( $\upsilon$ ) $Ba_{2,48}Co_{1,06}Fe_{25,46}O_{41,73}$ ; ( $\wp$ ) $Ba_{2,83}Co_{1,18}Fe_{24,99}O_{41,50}$ ; ( $\omega$ ) $Ba_{3,00}Co_{1,17}Fe_{24,84}O_{41,43}$
Co6 (a)	( $\xi$ ) $Ba_{1,05}Co_{1,39}Fe_{16,56}O_{27,28}$ ; ( $\psi$ ) $Ba_{3,04}Co_{1,74}Fe_{24,22}O_{41,11}$
Co6 (b)	( $\zeta$ ) $Ba_{1,09}Co_{1,84}Fe_{16,07}O_{27,04}$ ; (A) $Ba_{3,00}Co_{1,17}Fe_{24,84}O_{41,43}$
Co8 (a)	(B) $Ba_{1,01}Co_{1,69}Fe_{16,31}O_{27,16}$ ; (X) $Ba_{2,02}Co_{1,41}Fe_{12,56}O_{22,27}$
Co8 (b)	( $\Delta$ ) $Ba_{1,10}Co_{1,78}Fe_{16,11}O_{27,05}$ ; (E) $Ba_{2,03}Co_{1,57}Fe_{12,40}O_{22,20}$
Co10 (a)	( $\Phi$ ) $Ba_{0,92}Co_{1,94}Fe_{15,99}O_{26,85}$ ; ( $\Gamma$ ) $Ba_{2,08}Co_{1,48}Fe_{12,39}O_{22,15}$
Co10 (b)	(H) $Ba_{1,14}Co_{2,05}Fe_{15,80}O_{26,89}$ ; (I) $Ba_{1,99}Co_{1,53}Fe_{12,48}O_{22,24}$

As pastilhas **Co4** e **Co6** sinterizadas em forno elétrico apresentaram microestruturas bastante semelhantes, porém as fases presentes foram distintas. Enquanto que, na microestrutura de **Co4** estão presentes as fases hexaferritas tipo *M* e tipo *Z*, em **Co6** estão presentes as fases hexaferritas tipo *Z* e tipo *W*. A presença da fase hexaferrita tipo *W* em **Co6**, sinterizada em forno microondas, foi responsável pela microestrutura totalmente distinta da microestrutura de **Co4**, também sinterizado em forno microondas.

Segundo o diagrama de equilíbrio, as microestruturas das pastilhas **Co6** deveriam ainda conter a fase hexaferrita do tipo *M* em conjunto com os tipos *Z* e *W*. Assim como nas pastilhas **Co8** e **Co10**, deveriam coexistir apenas as fases hexaferritas do tipo *Z* e tipo *W* apenas. Porém, a microanálise destas pastilhas resultou na comprovação das fases do tipo *W* e tipo *Y*.

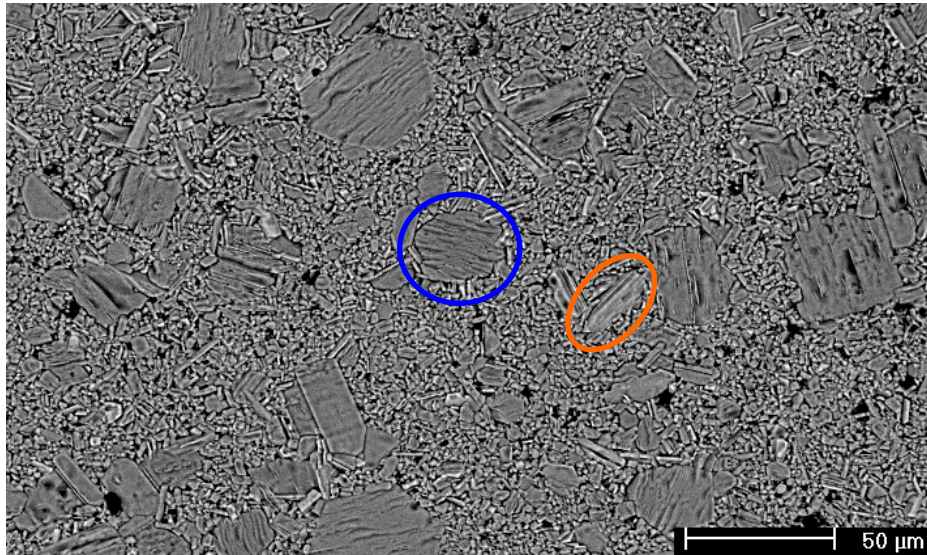
Segundo *Zhang* e colaboradores [123], os quais produziram hexaferritas do tipo *Z* a partir de nitratos em quantidade estequiométrica, primeiramente são formadas a fase intermediária  $BaFe_2O_4$ , ferrita espinélio  $CoFe_2O_4$  e  $Fe_2O_3$  até a temperatura de  $900^\circ C$ . A partir desta temperatura, a hexaferrita do tipo *M* é formada e substituída ou superposta (picos de intensidade de difração de raios X) por uma pequena quantidade de hexaferrita tipo *Y*, após a temperatura de  $1100^\circ C$ . Essas duas fases passam então a coexistir até aproximadamente  $1180^\circ C$ , onde a fase hexaferrita do tipo *M* desaparece e, praticamente ao mesmo tempo, começa a se formar a fase hexaferrita tipo *Z*. Em  $1200^\circ C$ , após 4 hs, apesar da presença de uma pequena quantidade de hexaferrita do tipo *Y* ainda, a fase hexaferrita do tipo *Z* predomina sobre a microestrutura.

Diante deste estudo, *Zhang* e colaboradores [123] comprovaram que a fase hexaferrita do tipo *Z* não pode ser formada diretamente por simples óxidos. Com base nesta avaliação e nos gráficos de formação de hexaferritas de *Bonnenberg* [27], pode-se supor, segundo o diagrama de equilíbrio da Figura 3.2, que as fases esperadas possam ser alcançadas nas pastilhas **Co8** e **Co10** em temperaturas e/ou tempos de sinterização mais elevadas que as utilizadas na sinterização.

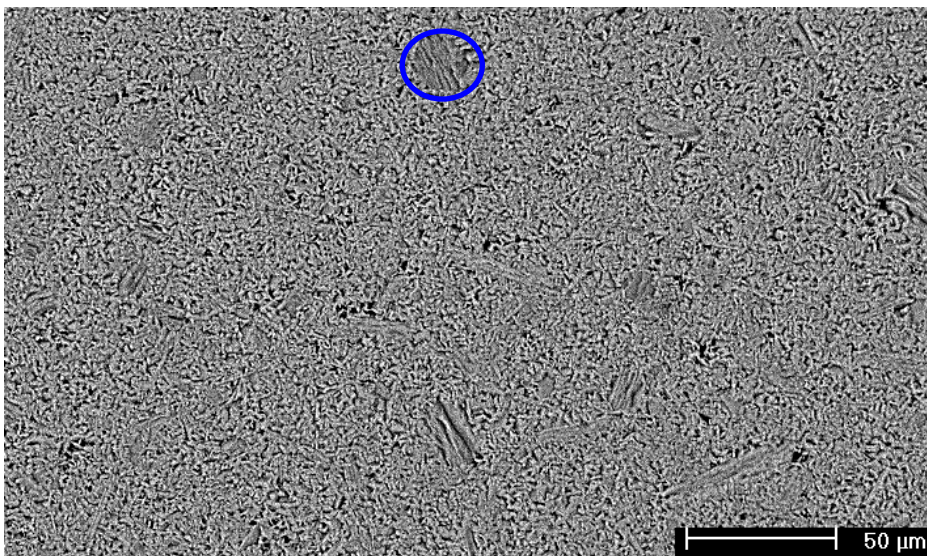
As micrografias das pastilhas **CT2** a **CT10** sinterizadas em forno elétrico e microondas são ilustradas nas Figuras 4.30 a 4.34 nos itens (a) e (b), respectivamente. As fases presentes e identificadas por meio de EDS têm suas composições apresentadas na Tabela 4.4, as quais são identificadas por círculos nas micrografias e letras em maiúsculo do alfabeto grego em seqüência às utilizadas nas figuras anteriores. As fases não identificadas na Tabela 4.4 se referem à fase matriz. A partir das pastilhas **CT6**, as composições da fase matriz são representadas como sendo as mesmas das fases circuladas em azul, cujos grãos, apesar de terem crescido



exageradamente em relação aos grãos da matriz, são de mesma estrutura cristalina.



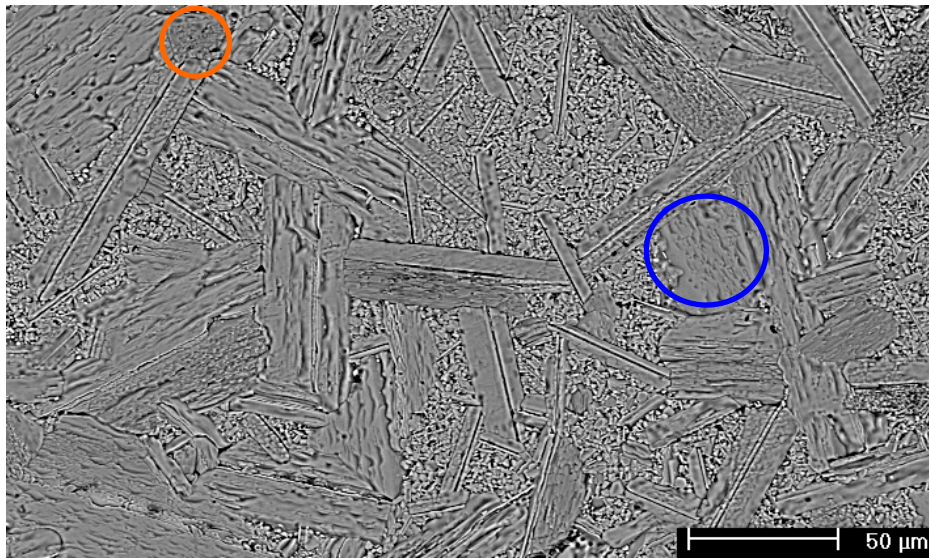
(a)



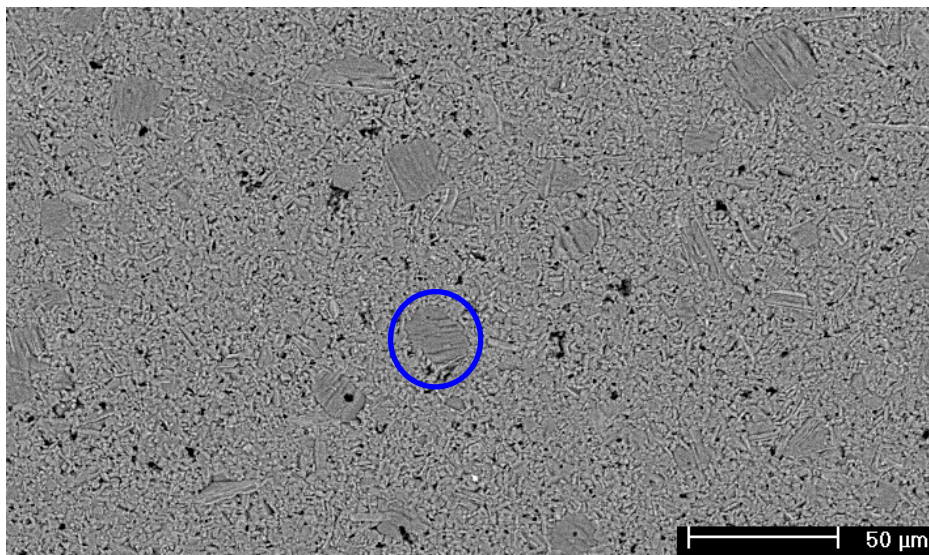
(b)

Figura 4.30 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT2** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases aparentemente distintas da fase matriz circuladas em azul e laranja em (a) e em azul em (b) são identificadas como (9), (K) e ( $\Lambda$ ), respectivamente na Tabela 4.4. Magnificação de 400x.





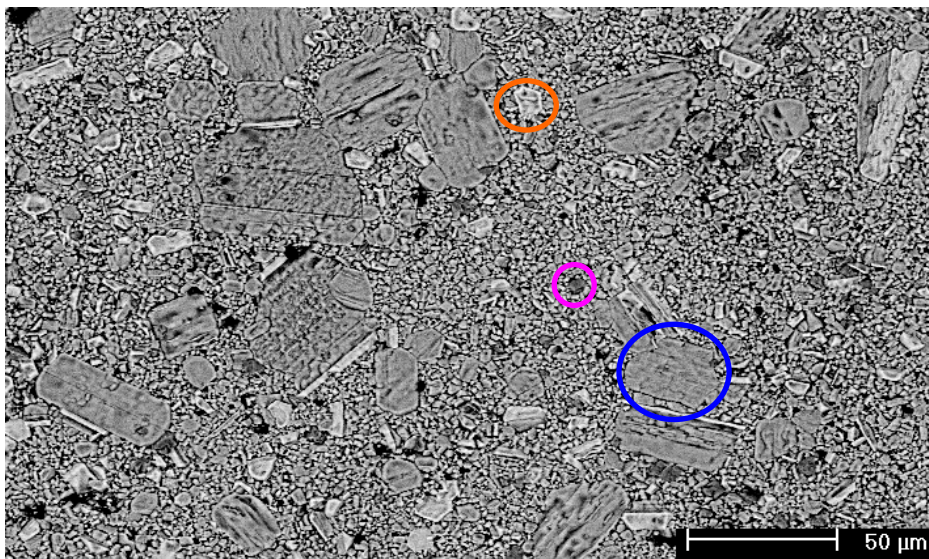
(a)



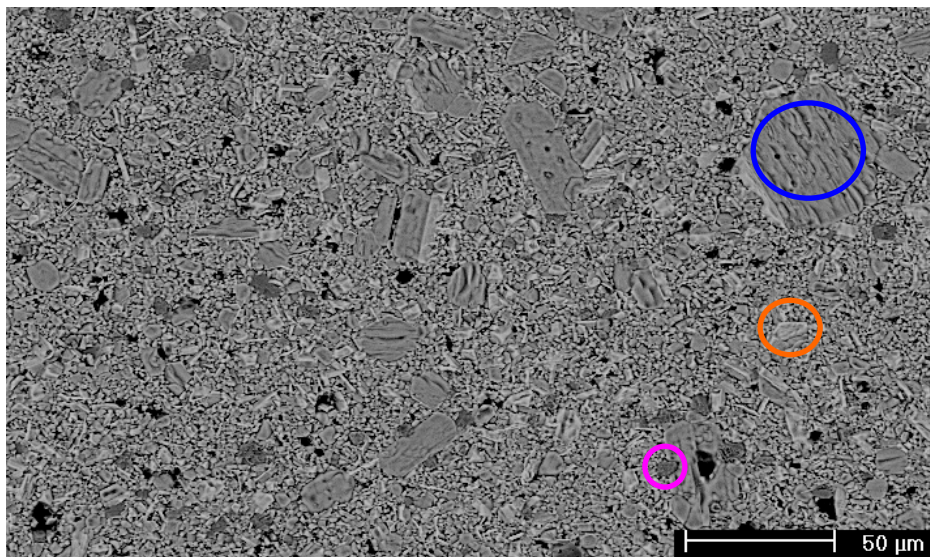
(b)

Figura 4.31 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT4** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As fases aparentemente distintas da fase matriz circulas em azul e laranja em (a) e em azul em (b) são identificadas como (M), (N) e (O), respectivamente na Tabela 4.4. Magnificação de 400x.





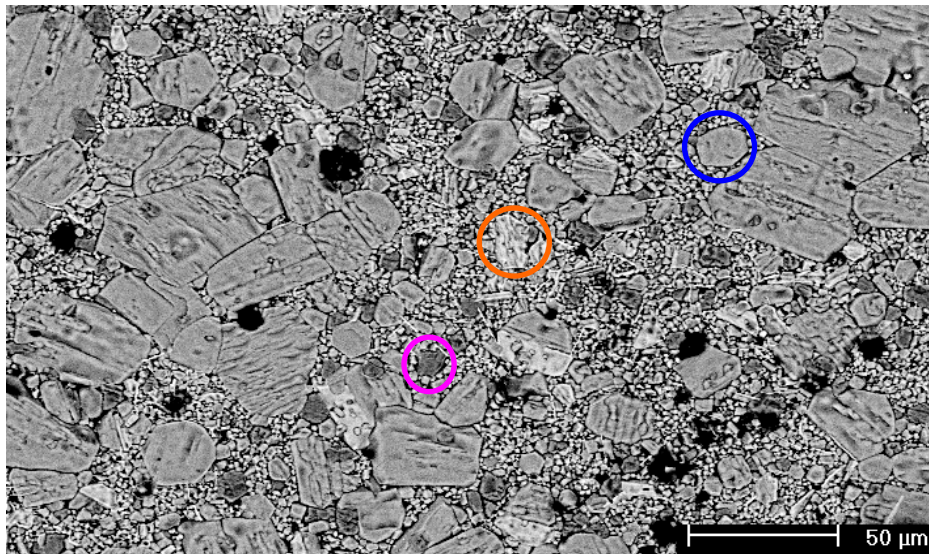
(a)



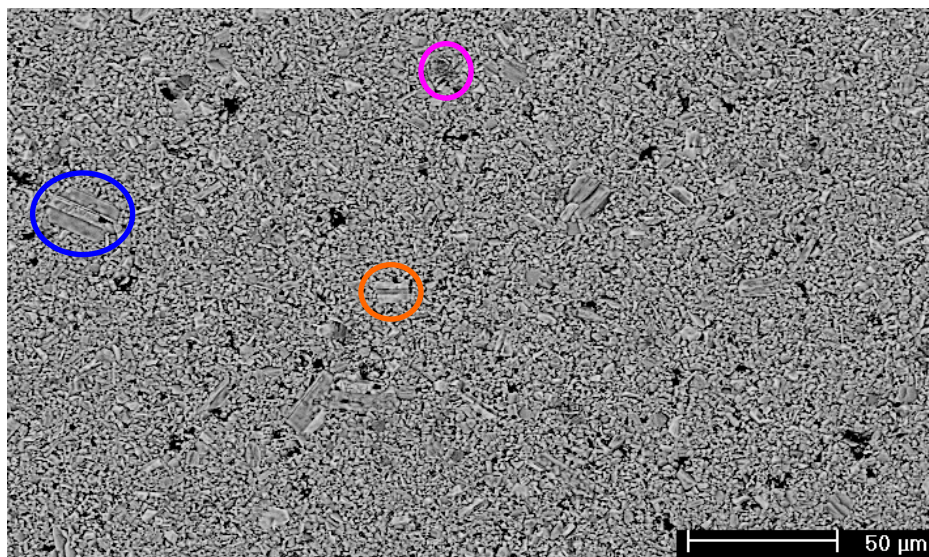
(b)

Figura 4.32 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT6** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto (Π), (Θ) e (P); e (Σ), (T) e (Y); na Tabela 4.4. Magnificação de 400x.





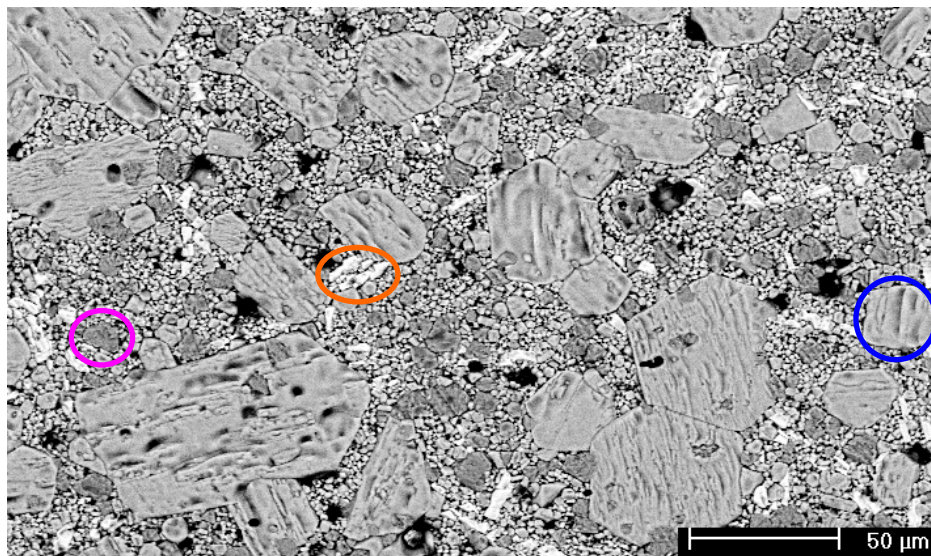
(a)



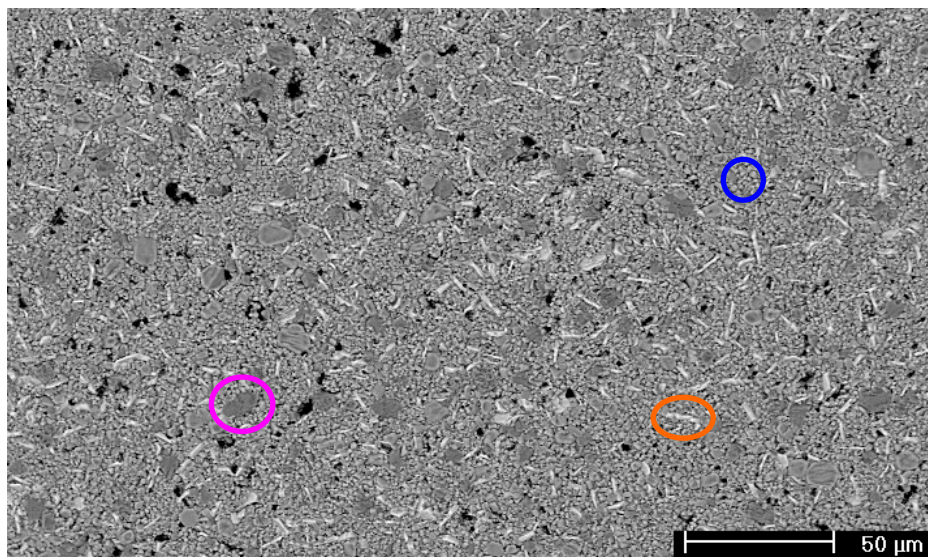
(b)

Figura 4.33 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT8** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto ( $\varsigma$ ), ( $\Omega$ ) e ( $\Xi$ ); e ( $\Psi$ ), ( $Z$ ) e ( $A\alpha$ ); na Tabela 4.4. Magnificação de 400x.





(a)



(b)

Figura 4.34 Micrografias obtidas por MEV (BSE) de pastilhas **CT10** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas. As três fases aparentemente distintas e circuladas em azul, laranja e rosa nos itens (a) e (b), são identificadas respectivamente pelo conjunto  $(B\beta)$ ,  $(X\chi)$  e  $(\Delta\delta)$ ; e  $(E\varepsilon)$ ,  $(\Phi\phi)$  e  $(\Gamma\gamma)$ ; na Tabela 4.4. Magnificação de 400x.

As diferenças microestruturais entre as pastilhas **Ti** e **Co** sinterizadas em forno elétrico e em forno microondas ocorreram também nas pastilhas **CT**. Ao comparar as micrografias das pastilhas **CT2** sinterizadas em fornos diferentes (Figura 4.30), se observa a distribuição do tamanho de grãos mais heterogênea na pastilha sinterizada em forno elétrico em relação à distribuição da sinterizada em forno microondas. Os grãos de maiores tamanhos e circulares sobre na micrografia de **CT2** (a) foram identificados como fases distintas da matriz, como consta na Tabela 4.4. Entretanto, em **CT2** (b), a fase de grãos maiores é a mesma da matriz (hexaferrita do tipo *M*), se distinguindo apenas pela ausência de íons titânio em sua estrutura.

Na microestrutura de **CT2** sinterizada em forno elétrico estiveram presentes as fases hexaferritas tipo *Z* e tipo *W* dopadas com íons titânio, além da fase matriz hexaferrita do tipo *M*, com os íons cobalto e titânio em sua estrutura substitucionalmente aos íons ferro.

Apesar da semelhança dos grãos maiores em relação aqueles da matriz da microestrutura de **CT4** (a) com os do tipo *Z* e tipo *W* na pastilha **CT2** (a), estas demonstraram ser fases do tipo *M* assim como da matriz, porém, cada um com um dos elementos dopantes em sua estrutura, como as fases (*M*) e (*N*) (Tabela 4.4).

Assim como na pastilha **CT2** (b), foram identificadas apenas as fases hexaferritas do tipo *M*, na microestrutura de **CT4** (b), porém, diferentemente de **CT2** (b), a fase de grãos maiores apresentou em sua estrutura também a presença de íons titânio. Isso indica que o crescimento diferencial em relação à fase predominante (matriz) não se deve a maior presença de um dos íons dopantes apenas em sua estrutura.

As microestruturas das pastilhas **CT**, a partir da dopagem com fração atômica de 0,6 (**CT6**), apresentaram as mesmas fases para as mesmas pastilhas sinterizadas em fornos diferentes, assim como ocorreu nas pastilhas **Co**. A exceção ocorreu apenas na pastilha **CT10** sinterizada em microondas, cuja fase de tonalidade mais escura apresentou uma distribuição composicional mais próxima da estrutura cristalina da fase *B* (Figura 3.1), identificada nas microestruturas de **Ti4** (a), **Ti6** (b) e **Ti8** (b).

Tabela 4.4 Fases cristalinas presentes em cada pastilha sinterizada segundo microanálises pontuais em grãos identificados por elétrons retroespalhados nas micrografias das Figuras 4.30 a 4.34. (a) e (b) representa sinterização em forno elétrico e em forno microondas, respectivamente.

Pastilha	Fases cristalinas presentes
CT2 (a)	$Ba_{1,02}Fe_{11,02}Co_{0,45}Ti_{0,52}O_{19,04}$ ; (Θ) $Ba_{2,02}Fe_{12,22}Co_{1,76}O_{22,11}$ ; (K) $Ba_{0,94}Fe_{15,75}Co_{2,00}Ti_{0,32}O_{27,21}$
CT2 (b)	$Ba_{1,05}Fe_{11,44}Co_{0,32}Ti_{0,19}O_{18,53}$ ; (Λ) $Ba_{0,95}Fe_{11,16}Co_{0,89}O_{18,58}$
CT4 (a)	$Ba_{1,04}Fe_{11,60}Co_{0,19}Ti_{0,17}O_{18,97}$ ; (M) $Ba_{0,95}Fe_{11,79}Ti_{0,26}O_{19,11}$ ; (N) $Ba_{0,90}Fe_{11,76}Co_{0,76}O_{19,30}$
CT4 (b)	$Ba_{1,06}Fe_{10,98}Co_{0,54}Ti_{0,42}O_{18,91}$ ; (O) $Ba_{1,03}Fe_{10,98}Co_{0,49}Ti_{0,50}O_{18,99}$
CT6 (a)	(Π) $Ba_{0,99}Fe_{10,87}Co_{0,64}Ti_{0,49}O_{18,92}$ ; (Θ) $Ba_{1,77}Fe_{12,06}Co_{1,82}Ti_{0,36}O_{22,40}$ ; (P) $Co_{0,91}Ba_{0,02}Ti_{0,07}Fe_{2,07}O_{4,18}$
CT6 (b)	(Σ) $Ba_{0,96}Fe_{10,14}Co_{0,92}Ti_{0,97}O_{19,24}$ ; (T) $Ba_{1,94}Fe_{11,45}Co_{2,20}Ti_{0,41}O_{22,14}$ ; (Y) $Co_{0,95}Ba_{0,03}Fe_{2,02}O_{4,01}$
CT8 (a)	(ς) $Ba_{0,94}Fe_{10,28}Co_{0,92}Ti_{0,86}O_{18,87}$ ; (Ω) $Ba_{1,51}Fe_{12,29}Co_{1,47}Ti_{0,73}O_{22,89}$ ; (Ξ) $Co_{0,93}Fe_{2,07}O_{4,04}$
CT8 (b)	(Ψ) $Ba_{1,02}Fe_{10,57}Co_{0,83}Ti_{0,58}O_{18,87}$ ; (Z) $Ba_{1,87}Fe_{12,15}Co_{1,65}Ti_{0,33}O_{22,41}$ ; (Aα) $Co_{0,97}Ba_{0,02}Fe_{2,01}O_{4,01}$
CT10 (a)	(Bβ) $Ba_{1,02}Fe_{9,88}Co_{1,05}Ti_{1,05}O_{18,99}$ ; (Xχ) $Ba_{1,57}Fe_{10,28}Co_{2,93}Ti_{1,22}O_{22,36}$ ; (Δδ) $Co_{0,70}Ba_{0,10}Ti_{0,07}Fe_{2,14}O_{4,15}$
CT10 (b)	(Eε) $Ba_{1,09}Fe_{9,74}Co_{1,15}Ti_{1,02}O_{18,89}$ ; (Φφ) $Ba_{3,03}Fe_{8,20}Co_{1,21}Ti_{1,57}O_{19,68}$ ; (Γγ) $Co_{0,97}Ti_{0,03}Fe_{2,00}O_{4,03}$

As microestruturas de **CT6** a **CT10** mostraram a presença nítida de três fases distintas, duas hexagonais (hexaferritas tipo *M* e tipo *Y*) e uma espinélio ( $CoFe_2O_4$ ). A fase espinélio foi identificada nos difratogramas de raios X de pós calcinados **CT6**, **CT8** e **CT10** (Figura 4.5) e permaneceu presente nas pastilhas

sinterizadas, onde sua presença resultou em grãos de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  tanto nas microestruturas após sinterização em forno elétrico como em forno microondas.

Com exceção da microestrutura de **CT10** (b), onde os grãos maiores da fase hexaferrita do tipo *M* apresentaram tamanhos próximos aos da fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , todas as pastilhas **CT** mostraram justamente esta fase com íons cobalto e titânio, formando os grãos exageradamente crescidos em relação às demais fases.

Considerando que os difratogramas de raios X dos pós de amostras **CT** calcinados (Figura 4.5) não apresentaram picos de difração referentes aos índices de *Miller* da fase cristalina hexaferrita de bário tipo *Y*, pressupõe-se que esta fase é formada no processo de sinterização das pastilhas.

#### 4.4 Propriedades Magnéticas das Pastilhas Sinterizadas em Forno Elétrico e Forno Microondas

As propriedades magnéticas das pastilhas de hexaferritas **BaM**, **Fer**, **Ti**, **Co** e **CT** foram obtidas dos *loops* de histerese magnética, ilustrados nas Figuras 4.35 a 4.38. Os *loops* das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em forno elétrico e em forno microondas ilustrados na Figura 4.35 apresentam as conseqüências microestruturais sobre as propriedades magnéticas das hexaferritas de bário do tipo *M* sem dopantes.

O aumento da coercividade das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em forno microondas se deve ao menor tamanho médio de grãos em suas microestruturas, como ilustram as Figuras 4.18 e 4.19. Como mencionado nos subcapítulos 2.2.2 e 4.2, para grãos ou partículas com tamanhos superiores a 1  $\mu\text{m}$ , quanto menor for o tamanho maior será a coercividade devido à quantidade de domínios magnéticos formados.

Os *loops* de histerese magnética da Figura 4.35 indicam também aumento da indução magnética de saturação das pastilhas sinterizadas em forno microondas. As pastilhas foram obtidas do mesmo lote de hexaferritas, conformadas e prensadas sob as mesmas condições, logo esse aumento se

deve as variações microestruturais. Desta forma, como discutido no subcapítulo 4.2, a indução magnética de saturação se comporta como uma propriedade extrínseca nas pastilhas de hexaferrita de bário, contrariando os resultados reportados por *Dho* e colaboradores [23], pois, neste trabalho, para diferentes condições de sinterização, a mesma magnetização de saturação foi alcançada. Ao avaliar as diferenças entre as induções magnéticas de saturação das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em diferentes fornos, com as suas respectivas diferenças de densidade e porosidade aparentes, se observa o decréscimo dos valores desta propriedade magnética que se deve a maior porosidade.

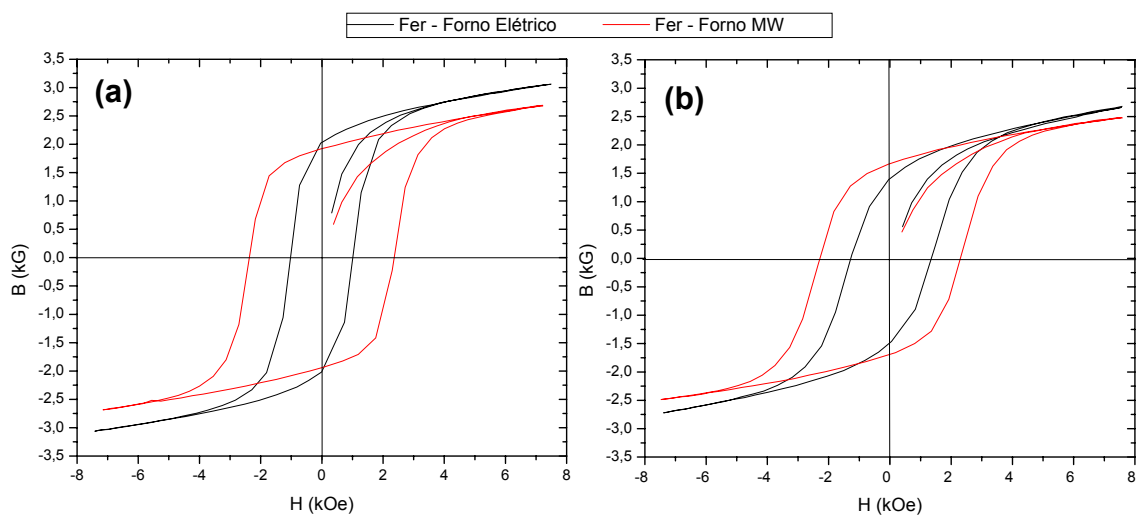


Figura 4.35 *Loops de histereses magnéticas de pastilhas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas (MW): (a) BaM e (b) Fer.*

As análises por EDS indicaram a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas microestruturas da hexaferrita **Fer** (Tabela 4.2), porém, como ilustram as micrografias da Figura 4.19, a proporção dela é significativamente menor em relação à fase matriz de hexaferrita do tipo *M*. Desta forma, assim como foi constatado nas histereses dos pós, as diferenças magnéticas entre as pastilhas **Fer** e **BaM** se devem às diferenças de condições físicas entre estas pastilhas. Outra possível justificativa para esta explicação recai sobre as propriedades magnéticas da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pois esta fase possui normalmente uma

magnetização de saturação da mesma ordem de grandeza que as hexaferritas, porém com uma coercividade inferior [7].

As diferenças entre os *loops* de histerese magnética das pastilhas de hexaferritas **Ti**, sinterizadas em diferentes fornos, são mostradas na Figura 4.36. As pastilhas sinterizadas em forno elétrico **Ti2** e **Ti4** apresentaram histereses praticamente superpostas e, suas propriedades como a indução magnética de saturação, remanência e coercividade tiveram valores muito próximos (Figuras 4.39 e 4.40). Essa proximidade de valores das propriedades indica que a presença das fases distintas da fase hexaferrita do tipo *M*, como mostra as micrografias das Figuras 4.20 e 4.21 e Tabela 4.2, não influenciou significativamente as propriedades magnéticas da fase predominante, cuja distribuição do tamanho de grãos não foi também muito distinta da microestrutura da hexaferrita **BaM** ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ).

Um outro indicativo da proximidade de valores se deve a pouca influência da presença de uma pequena fração apenas de íons titânio na estrutura da hexaferrita do tipo *M*, substitucionais aos íons ferro, sobre as propriedades magnéticas, e o mecanismo de sinterização entre os grãos ( $x = 0,14$  em **Ti2** e  $x = 0,39$  em **Ti4**).

Em relação às pastilhas sinterizadas em forno elétrico **Ti6**, **Ti8** e **Ti10**, nota-se a diminuição gradual da coercividade e remanência, enquanto os valores de indução magnética de saturação para as pastilhas **Ti6** e **Ti8** continuaram próximos ao da hexaferrita **BaM**. A diminuição da coercividade se deve ao crescimento exagerado dos grãos da fase matriz em **Ti6** e, além deste, à presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas pastilhas **Ti8** e **Ti10**. O fato da coercividade da pastilha **Ti8** ser menor que a da pastilha **Ti10** ocorre devido a maior proporção da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de maiores grãos formados por ela (Figuras 4.23 e 4.24). A diminuição da indução magnética de saturação da pastilha **Ti10** em relação às demais pastilhas **Ti** se deve a alta porosidade aparente, como ilustrado na Figura 4.17 e abordado na discussão sobre as diferenças de indução magnética de saturação das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em diferentes fornos.

As Figuras 4.36 (a) e (b) ilustram que as diferenças entre as histereses magnéticas das pastilhas **Ti** sinterizadas em forno elétrico com diferentes dopagens se mostram presentes também nas pastilhas **Ti** sinterizadas em forno microondas, como ilustrado também na Figura 4.40. A razão pelas quais as pastilhas **Ti2** e **Ti4** tiveram valores de coercividade próximas se deve ao mesmo fato ocorrido para as pastilhas sinterizadas em forno elétrico.

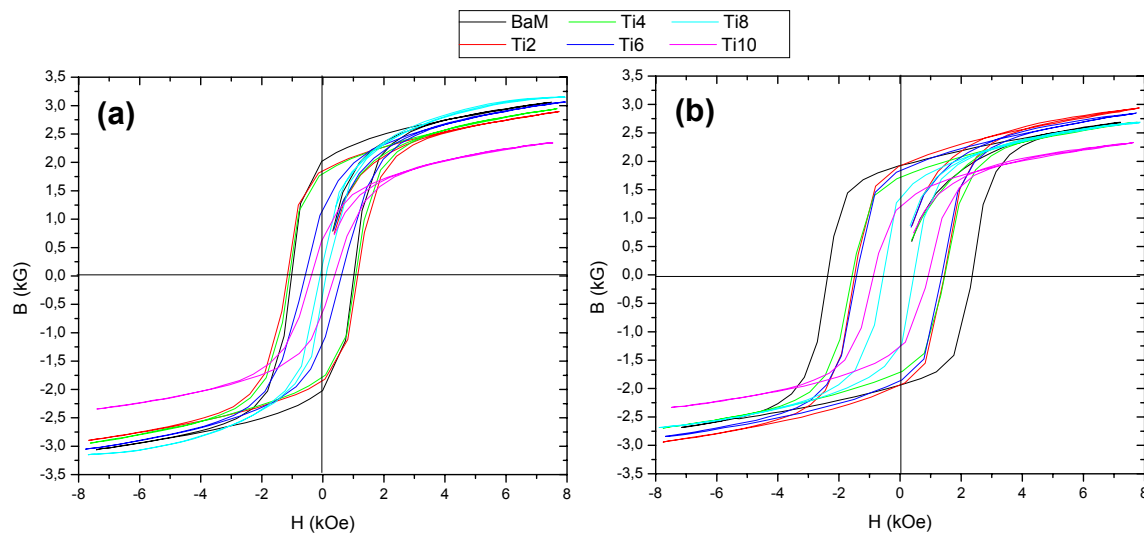


Figura 4.36 Histereses magnéticas de pastilhas **Ti** sinterizadas a 1300°C em (a) forno elétrico e (b) forno microondas.

O valor de coercividade significativamente maior das pastilhas **BaM** se deve ao tamanho médio dos grãos serem menores que o tamanho médio dos grãos da fase matriz das pastilhas **Ti**. Quanto à pastilha **Ti6**, a histerese praticamente superposta às histereses de **Ti2** e **Ti4** se deve a ausência de grãos crescidos exageradamente, como ocorreu na pastilha **Ti6** sinterizada em forno elétrico (Figura 4.22 (b)), independente da presença da fase *B* ( $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{20}$ ).

A pastilha **Ti8** sinterizada em forno microondas apresentou coercividade menor que as demais pastilhas **Ti**, assim como a pastilha **Ti8** sinterizada em forno elétrico. Porém, a redução desta propriedade na pastilha **Ti8** sinterizada em microondas se deve a diminuição da anisotropia magnetocristalina pela presença da alta fração de íons titânio substitucionais aos íons ferro (0,79) na fase matriz de hexaferrita do tipo *M*, uma vez que não foi encontrada em sua

microestrutura a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e nem ocorreu o crescimento exagerado de grãos. A presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de grãos de hexaferrita crescidos exageradamente são justificativas plausíveis para a diminuição da coercividade da pastilha **Ti8** sinterizado em forno elétrico.

Da mesma forma como a porosidade influenciou a indução magnética de saturação das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em forno microondas, o mesmo ocorreu com a pastilha **Ti10** sinterizada em forno elétrico e forno microondas. A maior coercividade desta composição em relação à **Ti8** se deve a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como já discutido.

Desse modo, baseado nas propriedades magnéticas das pastilhas **Ti** sinterizadas em forno elétrico e das microestruturas apresentadas nas Figuras 4.20 a 4.24, pode-se dizer que os maiores valores de coercividade das pastilhas sinterizadas em microondas (Figura 4.40) são conseqüências dos efeitos microestruturais da sinterização rápida.

Os traçados dos *loops* de histerese magnética das pastilhas **Co** e **CT** foram muito próximos uns dos outros, tanto para as pastilhas sinterizadas em forno elétrico quanto para as sinterizadas em forno microondas, se assemelhando às histereses estreitas típicas de magnetos moles, como se observa nas Figuras 4.37 e 4.38.

Todas as pastilhas **Co** tiveram indução magnética de saturação próxima da hexaferrita **BaM**, não havendo a influência do tipo de sinterização sobre esta propriedade (Figura 4.39). Quanto aos dados de remanência e coercividade (Figuras 4.39 e 4.40), apesar da pouca discrepância em relação ao tipo de sinterização, os valores diminuíram drasticamente com o aumento da fração de cobalto.

O menor valor de coercividade e remanência das pastilhas **Co2** em relação a hexaferrita **BaM** se deve tanto a presença de íons cobalto substitucionais aos íons ferro, na fase hexaferrita tipo *M*, quanto a presença de maior tamanho médio de grãos (Figura 4.25). Já, entre as pastilhas **Co2**, a menor distribuição de tamanho de grãos na pastilha sinterizada em forno microondas resultou em uma maior coercividade, mesmo com a presença da fase hexaferrita do tipo *Z* em sua microestrutura (Tabela 4.3).



Apesar da pastilha **Co4** sinterizada em forno elétrico ter em sua microestrutura a fase hexaferrita do tipo *M*, além da fase hexaferrita do tipo *Z*, o enorme tamanho médio de seus grãos ( $\sim 60 \mu\text{m}$ , Figura 4.6 (a)) resultou também em uma coercividade próxima de zero (40 Oe).

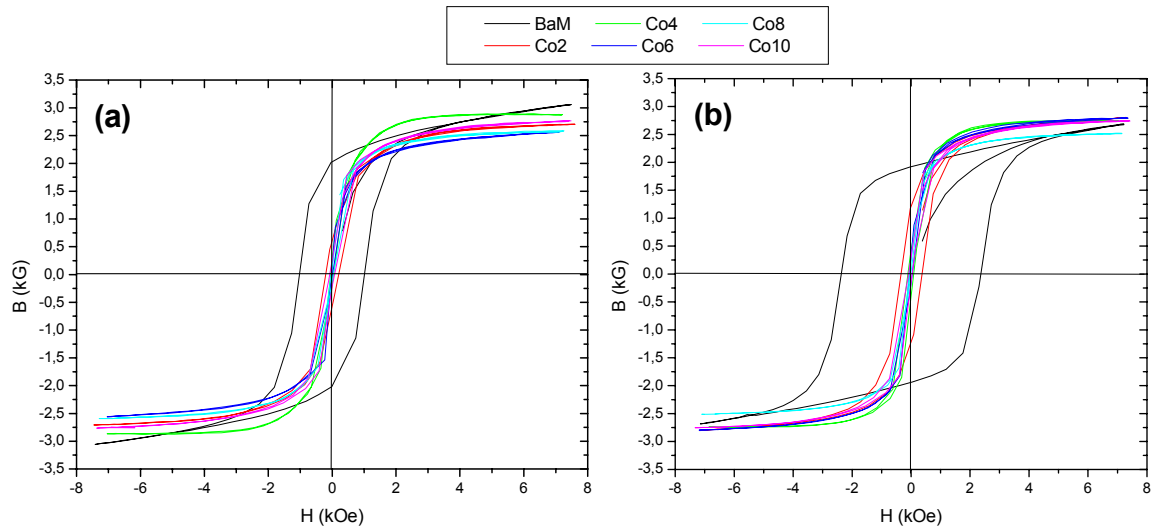


Figura 4.37 Histereses magnéticas de pastilhas **Co** sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  em (a) forno elétrico e (b) forno microondas.

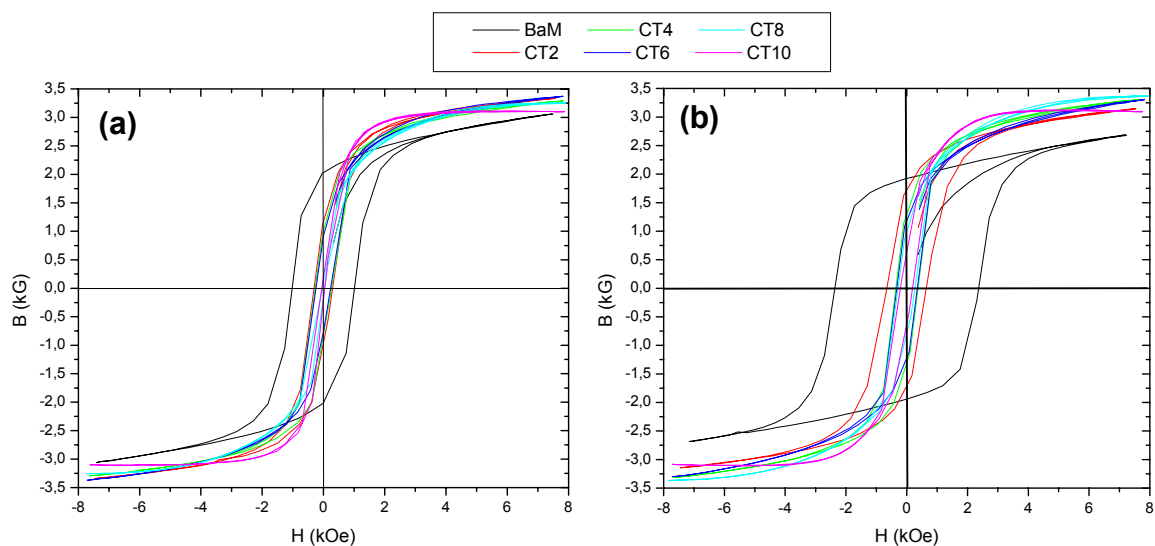


Figura 4.38 Histereses magnéticas de pastilhas **CT** sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$  em (a) forno elétrico e (b) forno microondas.

Nas demais pastilhas **Co**, onde estiveram presentes as fases hexaferritas do tipo *Z* (**Co4** sinterizado em forno microondas), tipo *W* e tipo *Z*

(Co6) e as fases hexaferritas tipo *W* e tipo *Y* (Co10), os valores de coercividade e remanência foram próximos à zero. As hexaferritas do tipo *W*, *Y* e *Z*, quando produzidas em altas temperaturas ( $> 1100^{\circ}\text{C}$ ), são conhecidos por apresentar histereses magnéticas estreitas, típicas de ferritas moles e com alta magnetização de saturação [27, 112,123,124].

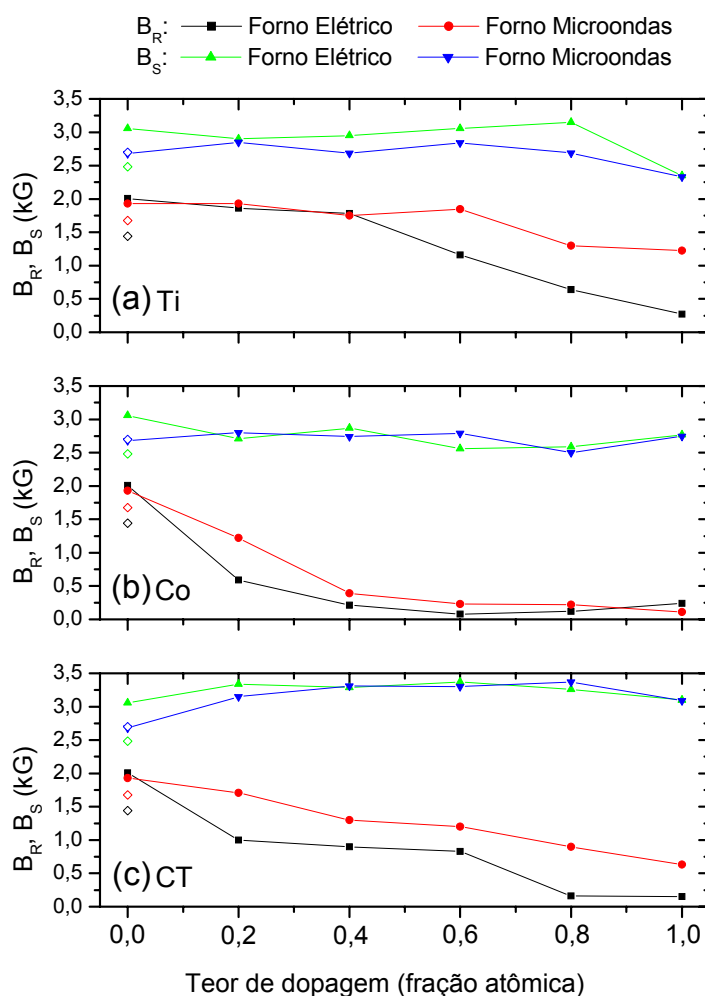


Figura 4.39 Indução magnética de saturação e remanente das pastilhas de hexaferritas sinterizadas em forno elétrico e forno microondas. Os pontos abertos indicam os valores para a pastilha **Fe**. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

As pastilhas de hexaferritas **CT** geraram valores de indução magnética de saturação mais elevadas que todas as outras pastilhas, inclusive a

hexaferrita **BaM**. Porém, os valores de remanência e coercividade foram baixos em relação aos obtidos pelas pastilhas **Ti**, apesar de serem mais altos que os das pastilhas **Co**.

Os altos valores das induções magnéticas de saturação das pastilhas **CT** na Figura 4.39 se devem a predominância da fase hexaferrita do tipo *M* presente em suas microestruturas, sendo esses pouco afetados pelos valores de porosidade aparente, os quais estiveram abaixo de 3% (Figura 4.17).

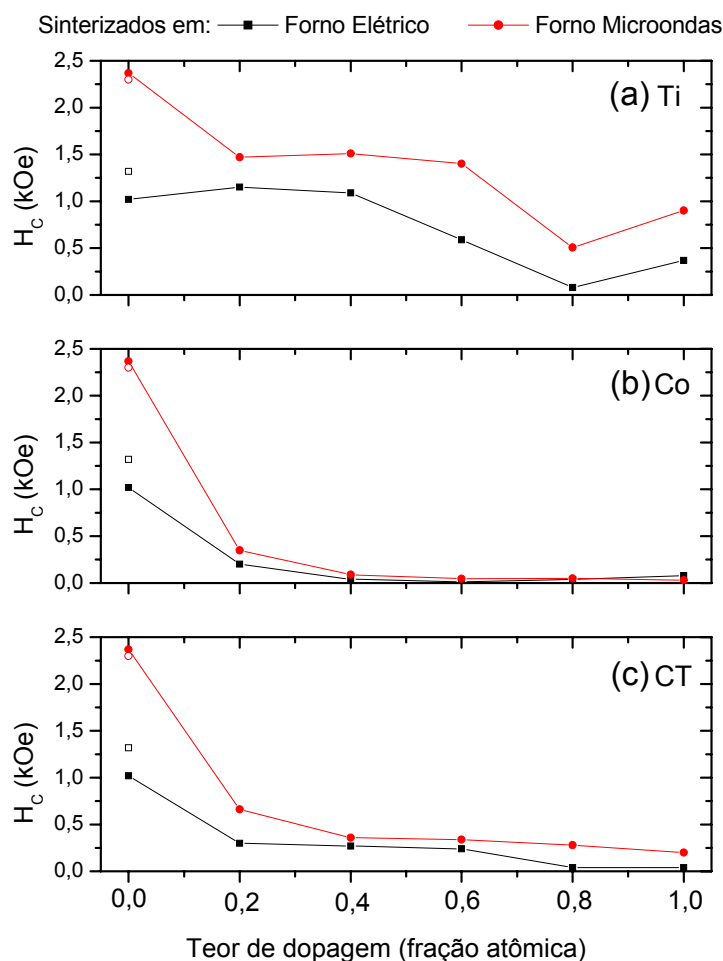


Figura 4.40 Coercividade das pastilhas de hexaferritas sinterizadas a 1300°C em forno elétrico e forno microondas. Os pontos abertos indicados indicam os valores para a pastilha **Fer**. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

Os valores de coercividade e remanência da pastilha **CT2** sinterizada em forno elétrico foram menores que aqueles da pastilha **BaM**, devido a presença

das fases hexaferritas do tipo *Z* e do tipo *W* e do maior tamanho médio de grãos da fase matriz hexaferrita do tipo *M* (Figura 4.30), além da presença dos íons substitucionais em sua estrutura. Os valores da pastilha **CT2** sinterizada em forno elétrico também foram menores que da pastilha **CT2** sinterizada em forno microondas, pelo fato da primeira pastilha não apresentar, em sua microestrutura, fases distintas da hexaferrita do tipo *M* e apresentar menor tamanho médio de grãos.

Ao acompanhar a evolução dos valores de remanência e coercividade das pastilhas **CT** nas Figuras 4.39 e 4.40 com o auxílio das micrografias (Figuras 4.30 a 4.34) e dos resultados de microanálise (Tabela 4.4), é possível observar que a diminuição destas propriedades está relacionada principalmente a presença e quantidade da fase hexaferrita do tipo *M* e do tamanho de seus grãos. Assim como para as pastilhas **CT2**, as pastilhas **CT4** tiveram seus valores de coercividade reduzidos com o aumento exagerado de alguns grãos da fase hexaferrita do tipo *M* com íons substitucionais.

Nas pastilhas **CT6**, apesar da presença das fases hexaferrita do tipo *Y* e ferrita espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a coercividade ainda é governada pelos mesmos fatores mencionados para as pastilhas **CT2** e **CT4**, isto é quantidade da fase hexaferrita do tipo *M* e tamanho de seus grãos. Já em relação às pastilhas **CT8** e **CT10**, a coercividade é governada pelo crescimento de grãos da fase hexaferrita do tipo *M* e pelo aumento das fases hexaferrita do tipo *Y* e ferrita espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , reduzindo ainda mais os valores de coercividade e remanência em relação às demais pastilhas. Esta redução é observada tanto nas pastilhas **CT** sinterizadas em forno elétrico como em forno microondas. Porém, para as pastilhas sinterizadas rapidamente (forno microondas), os efeitos de crescimento exagerado de grãos são menos acentuados e o aumento da quantidade de outras fases ferritas contribui ainda mais para a redução da coercividade.

Com base nos resultados apresentados e discutidos neste subcapítulo, nota-se a que a sinterização por microondas é um processo bastante promissor na produção de hexaferritas com altas coercividades, uma vez que uma única condição de sinterização resultou em características e propriedades

magnéticas satisfatórias das hexaferritas. Com isso, é fato que, com testes nas condições de sinterização por microondas, propriedades magnéticas desejadas podem ser atingidas, como o aumento da coercividade.

De forma similar ao ocorrido com as hexaferritas dopadas em pó, os valores de propriedades magnéticas dos corpos sinterizados indicam que as hexaferritas de bário **Ti** dopadas com baixas frações são mais recomendáveis em aplicações onde características de ferrita dura são exigidas. Ao passo que, em aplicações onde é necessário características de uma ferrita mole, as hexaferritas **CT** demonstraram melhores propriedades magnéticas em relação às demais.

#### **4.5 Características Cerâmicas dos Toróides Sinterizados em Forno Elétrico**

Como mencionado no capítulo 3, os tubos de hexaferritas prensados ao longo de seu diâmetro, em uma prensa isostática, foram sinterizados em forno elétrico nas mesmas condições em que foram sinterizadas as pastilhas. Após sinterizados, os tubos foram cortados em toróides de altura não superior a 3 mm.

Todos os toróides sinterizados (**BaM**, **Ti**, **Co** e **CT**) apresentaram porosidade aparente próxima às porosidades das respectivas pastilhas, ou seja, inferiores a 5% (Figura 4.17), com exceção da amostra **Fer**, cuja porosidade dos toróides foi 7% maior que das pastilhas.

#### **4.6 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Toróides Sinterizados em Forno Elétrico**

A avaliação das propriedades absorvedoras de radiação eletromagnética pelos toróides sinterizados se baseou em medidas de permeabilidade magnética e em resultados de tangente de perdas. Esta avaliação é válida uma vez que, para materiais magnéticos, a permeabilidade contribui efetivamente

para a dissipação do campo magnético provindo das ondas eletromagnéticas, como relatado nos subcapítulos 2.3.1 e 3.3.1.

As medidas de permeabilidade dos toróides de hexaferritas foram realizadas com o uso do analisador de sinais HP 4291A na faixa de frequências de 10 MHz a 1,8 GHz (bandas P e L da região das microondas, Tabela 2.6).

A Figura 4.41 ilustra os resultados de permeabilidade magnética e de tangente de perdas do toróide de hexaferrita de bário **BaM** em comparação ao toróide de hexaferrita de bário comercial **Fer**. Ambos os toróides apresentaram um comportamento similar, onde duas bandas de dissipação se destacam: uma em aproximadamente 110 MHz e outra em aproximadamente 780 MHz.

Apesar de o toróide **BaM** apresentar maior densidade em relação ao toróide **Fer**, este apresentou um menor pico de tangente de perdas. Segundo *Wang* e colaboradores [40] e *Jacobo* e colaboradores [125] a maior densificação, assim como o maior tamanho de grãos resulta em maiores permeabilidades devido aos menores empecilhos ao movimento das paredes de domínios pela diminuição de poros e contornos de grãos. Desta forma, o fato do toróide **Fer** ter uma maior tangente de perdas e um leve deslocamento do pico de ressonância magnética se deve, muito provavelmente, ao maior tamanho de grãos, como apresentado na Figura 4.19.

Os dois picos referentes a diferentes ressonâncias, observadas na Figura 4.41, também mostraram-se presentes nos toróides **Ti**, como ilustra a Figura 4.42. Ao avaliar em conjunto as densidades aparente, as micrografias das Figuras 4.20 a 4.24 e as informações contidas na Tabela 4.2 (dados de microanálise das fases presentes), pode-se concluir que a superposição dos valores de permeabilidade magnética dos toróides **Ti2** e **Ti4** aos do toróide **BaM**, se deve tanto à fase matriz hexaferrita do tipo *M* quanto ao fato desta fase predominante ser constituída de tamanho médio de grãos próximo ao do toróide **BaM**.

A redução da intensidade do pico de fator de perda ( $\mu_r''$ ) e, conseqüentemente, da tangente de perdas ( $\tan\delta$ ) no toróide **Ti6** se deve a diminuição da anisotropia magnetocristalina da hexaferritas pela presença de íons titânio na estrutura cristalina, substitucionais aos íons ferro.

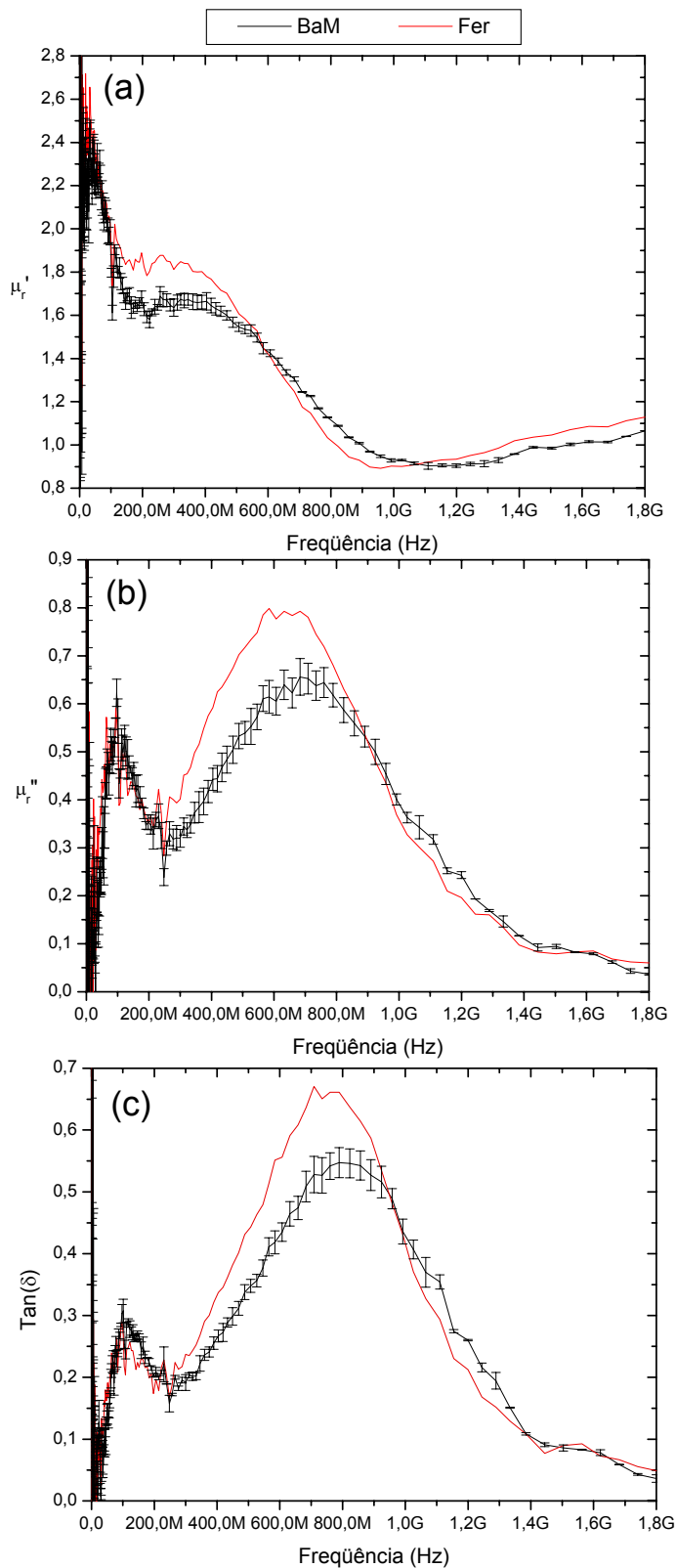


Figura 4.41 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides **BaM** e **Fer** sinterizados a 1300°C em forno elétrico.

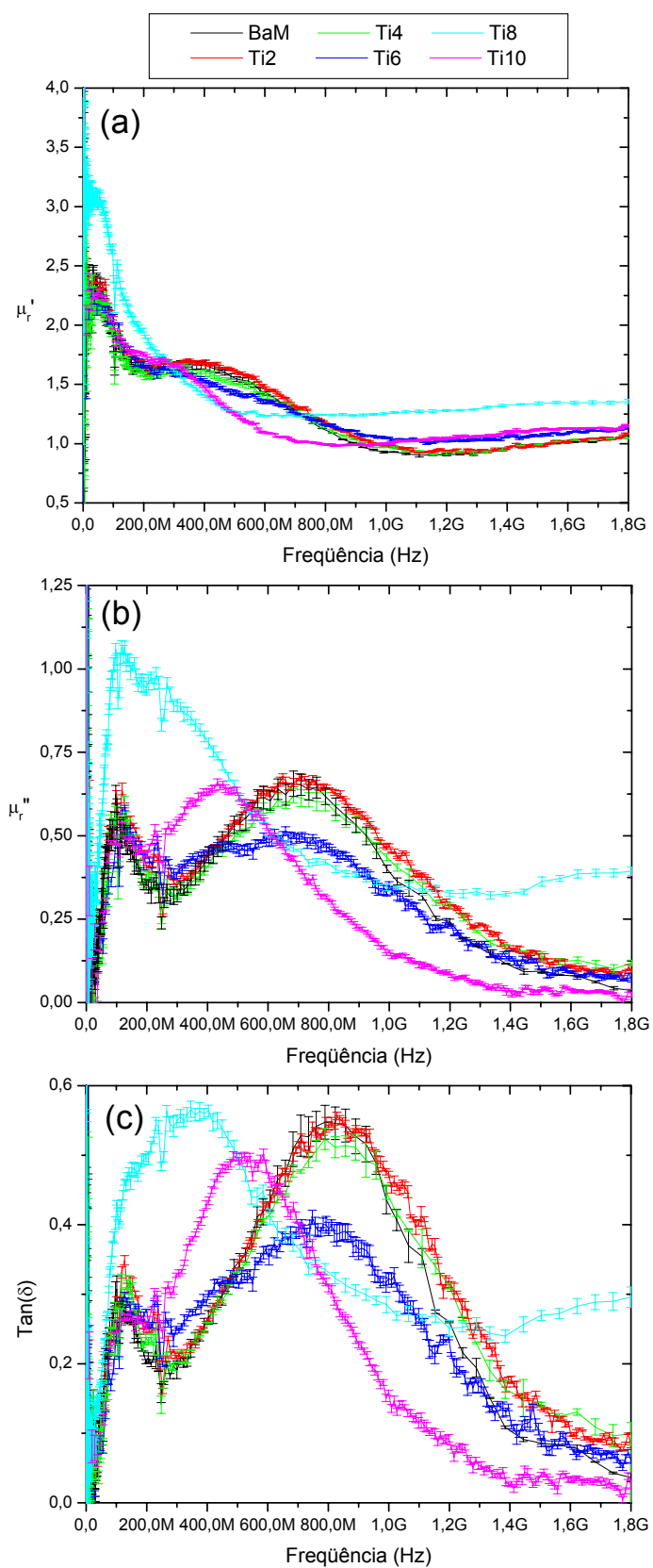


Figura 4.42 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides Ti.



Para os toróides **Ti8** e **Ti10** se observa que o pico do fator de perda foi deslocado em direção a frequências mais baixas. No toróide **Ti8** a redução do pico em relação aos fatores de perda dos toróides **BaM**, **Ti2** e **Ti4** se deve a maior presença de íons titânio substitucionais aos íons ferro na estrutura cristalina hexaferrita do tipo *M*. Quanto ao deslocamento do pico, este se deve principalmente à presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em sua microestrutura, que apresentou também grãos de tamanho elevados ( $\sim 60 \mu\text{m}$ ).

O deslocamento do pico do fator de perda também ocorreu no toróide **Ti10**, porém este teve sua intensidade elevada em relação às demais. Apesar do aumento significativo do fator de perda, o mesmo aumento ocorreu para a sua capacidade armazenadora ( $\mu_r'$ ), resultando em um pico de tangente de perdas com intensidade bastante próxima dos picos dos toróides **BaM**, **Ti2** e **Ti4**. Para este toróide (**Ti10**), acredita-se que a maior quantidade de fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente e menor tamanho médio de grãos foram responsáveis por estas características.

Com base na distribuição atômica das fases (Tabela 4.2), pressupõe-se que a presença de íons titânio substitucionais ao ferro, nas estruturas das hexaferritas do tipo *M* e a presença da fase *B* ( $\text{Ba}_3\text{Fe}_{10}\text{TiO}_{20}$ ), não influenciou de forma significativa os valores de permeabilidade.

Nas discussões anteriores foi assumido que as condições cerâmicas das pastilhas, em relação às fases presentes e as composições destas fases (subcapítulo 4.3) são as mesmas dos toróides. E, considerando que os toróides foram sinterizados nas mesmas condições das pastilhas, esta mesma assunção será utilizada nas discussões a seguir.

As mesmas conseqüências composicionais ocorridas nos toróides **Ti** sobre a permeabilidade magnética são também responsáveis pelas discrepâncias no comportamento dessa característica nos toróides **Co** (Figura 4.43). Para a análise dos resultados de permeabilidade magnética e tangente de perdas dos toróides foram levados em consideração as densidades aparentes, as micrografias (Figuras 4.25 a 4.29) e os resultados de microanálise (Tabela 4.3).

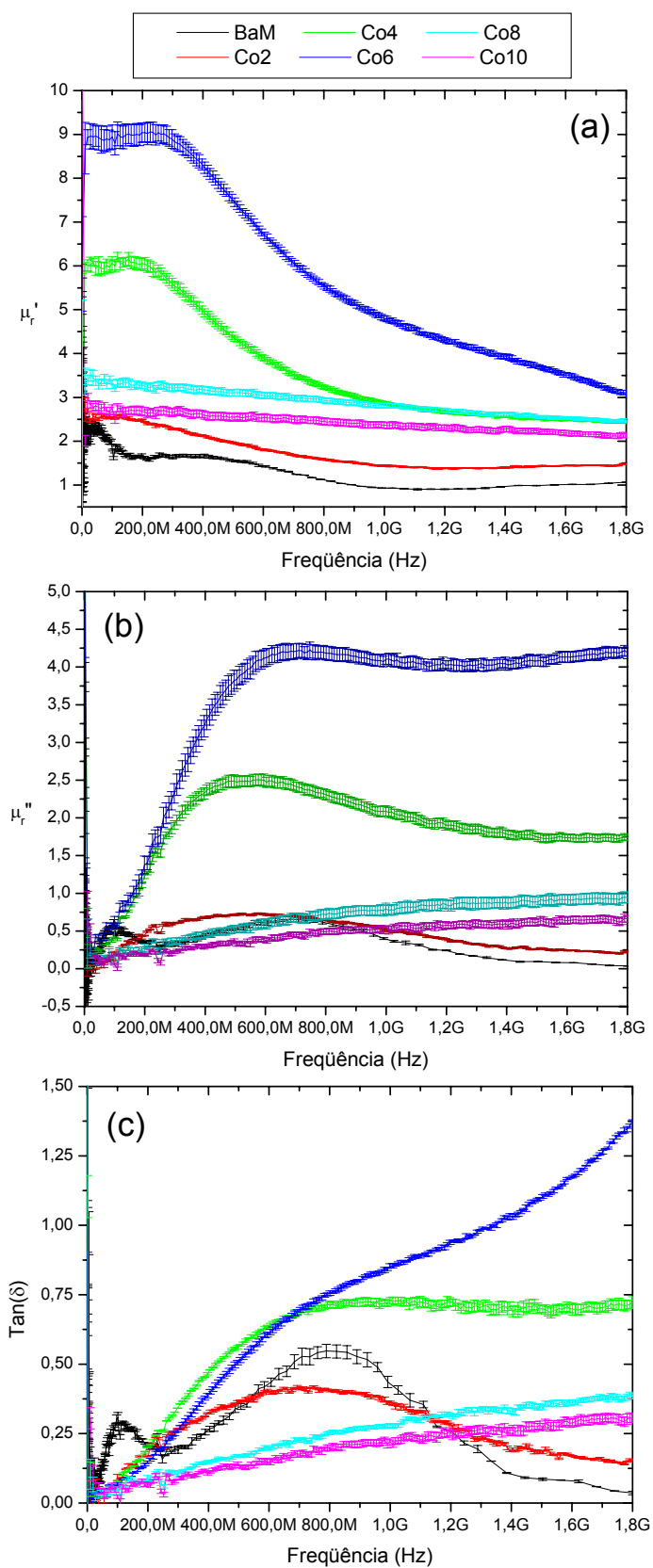


Figura 4.43 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides **Co**.

O pico de fator de perda em aproximadamente 110 MHz ocorrido nos toróides **BaM**, **Fer** e **Ti** não esteve presente nas medidas em toróides **Co**. Em **Co2**, o pico de tangente de perdas em 780 MHz teve sua intensidade diminuída e largura aumentada em relação à composição **BaM**, devido ao favorecimento dos íons cobalto no crescimento dos grãos da fase hexaferrita tipo *M* e da alta razão de aspecto.

O toróide **Co4** possui em sua microestrutura, além da fase hexaferrita do tipo *M*, a mesma fase hexaferrita *M* com íons cobalto em substituição aos íons ferro e a fase hexaferrita do tipo *Z*, todas com grãos de tamanhos elevados ( $\sim 60 \mu\text{m}$ ). E, ao compará-lo com o toróide **Co6**, cuja microestrutura possui as fases hexaferrita tipo *W* e tipo *Z* apenas, conjectura-se que elevados valores da parte real da permeabilidade ( $\mu_r'$ ) em baixas frequências ( $< \sim 200 \text{ MHz}$ ), observados em ambos, se deve à presença da fase hexaferrita do tipo *Z*. Esta suposição se mostra aceitável ao se observar os resultados obtidos por *Nakamura* e *Hankui* [114], os quais descrevem que as diferenças entre as intensidades das permeabilidades se devem, provavelmente, a diferença na quantidade da fase hexaferrita do tipo *Z*, uma vez que os tamanhos dos grãos de ambos os toróides foram próximos ( $\sim 60 \mu\text{m}$ ).

As permeabilidades dos toróides **Co8** e **Co10** apresentaram comportamentos bastante distintos dos demais toróides **Co** e **BaM**. E, ao avaliar as fases presentes em suas microestruturas, nota-se que este comportamento se deve a ausência da fase hexaferrita do tipo *Z* e a presença da fase hexaferrita do tipo *Y* e do tipo *W*. A diferença na amplitude dos valores de permeabilidade entre os toróides ocorreu, provavelmente, devido a diferença do tamanho médio de grãos e da proporção entre as duas fases presentes.

A variação dos valores de permeabilidade e tangente de perdas dos toróides **CT** com a frequência é apresentada na Figura 4.44. Para os toróides **CT** o pico em 110 MHz não esteve presente ou foi suprido por outras contribuições.

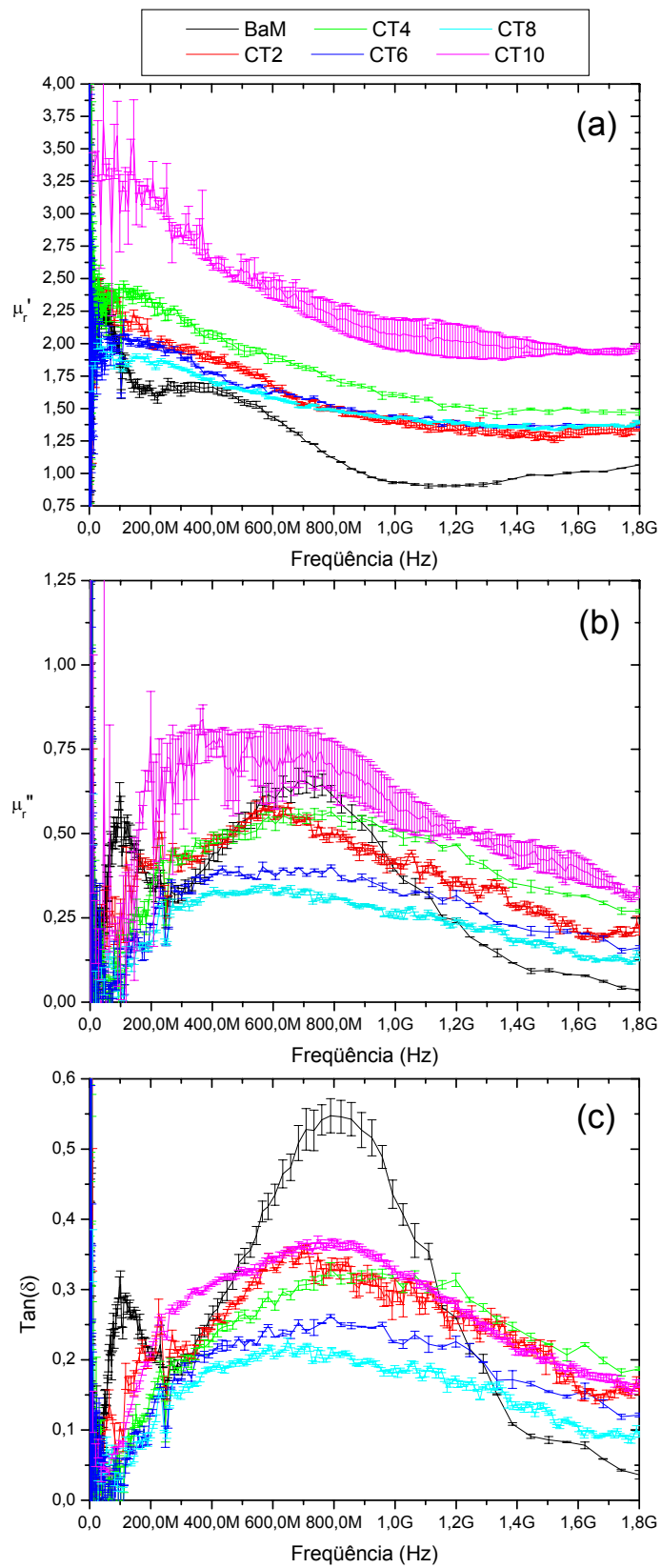


Figura 4.44 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides CT.

O toróide **CT2**, no qual estão presentes as fases hexaferrita do tipo *M*, tipo *Z* e tipo *W*, apresentou o pico de ressonância levemente deslocado para frequências mais baixas devido à presença das fases hexaferritas distintas da do tipo *M*. A sua intensidade reduzida se deve ao fato de grãos da fase hexaferrita do tipo *M* serem maiores que os do toróide **BaM**. Esta redução também ocorre no toróide **CT4**, o qual possui apenas a fase hexaferrita do tipo *M*, porém com parte de seus grãos exageradamente crescidos.

Nos toróides **CT6** e **CT8** existe a presença da hexaferrita do tipo *M* com íons cobalto e titânio em suas estruturas, da hexaferrita do tipo *Y* e da ferrita espinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Em ambos, a proporção entre as fases e a presença de grãos de hexaferrita do tipo *M* crescidos exageradamente foram semelhantes. Com isso, as suas contribuições sobre a variação da permeabilidade magnética e tangente de perdas foram também similares, e a diferença de intensidade pode ser creditada a quantidade de íons cobalto e titânio substitucionais aos íons ferro nas estruturas das hexaferritas do tipo *M*. Estes resultados estão em acordo com os obtidos por *Haijun* e colaboradores [126] e *Wang* e colaboradores [40].

O aumento da co-dopagem por íons cobalto e titânio diminui a permeabilidade e aumenta a frequência de ressonância magnética, caracterizada pelo movimento do pico na tangente de perdas para frequências mais altas. Esta consequência devido à co-dopagem se deve a diminuição da anisotropia magnetocristalina, a qual diminui a energia das paredes de domínios magnéticos e facilita o movimento destas, como mencionado no subcapítulo 2.1.4.2. Quanto mais fácil é o movimento das paredes de domínio magnético, mais fácil é o alinhamento dos momentos, ou seja, maior a permeabilidade do material [40,126].

Em relação aos toróides **CT10**, estes apresentaram valores significativamente superiores de permeabilidade magnética aos demais toróides, porém sem destacar o pico da tangente de perdas como no toróide **BaM**. Este comportamento se deve provavelmente a presença elevada da fase ferrita espinel.

Apesar de, em alguns casos, os resultados de permeabilidade e tangente de perdas terem sido influenciados pelas condições microestruturais dos toróides, como porosidade e tamanho médio de grãos, as fases presentes e suas composições têm uma influência significativa e predominante sobre a maioria dos toróides.

Comparativamente, observa-se que as hexaferritas **Ti** possuem maior tangente de perdas em relação às demais hexaferritas na faixa de 100 MHz e aproximadamente 600 MHz. Já acima de 600 MHz, as hexaferritas **Co** com frações de dopagem intermediárias (**Co4** e **Co6**) passam a apresentar maiores tangentes de perdas que as demais hexaferritas.

#### **4.7 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Compósitos Hexaferrita/Resina Epóxi – Analisador HP 4291A**

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados de permeabilidade magnética e dados de tangente de perdas dos compósitos de hexaferrita obtidos pelo analisador de sinais HP 4291A entre as frequências de 100 MHz a 1 GHz.

Os gráficos da Figura 4.45 foram obtidos com os compósitos **BaM**, **Fer** e com um toróide de resina epóxi apenas. Nota-se que a resina epóxi, um material dielétrico, não possui propriedades magnéticas significantes, onde sua permeabilidade relativa é igual a 1 e fator de perda igual a 0, ambos praticamente constantes na frequência de 100 MHz a 1 GHz. Estes valores resultaram em uma tangente de perdas magnética praticamente nula para o toróide de resina epóxi na faixa de frequências analisadas. Com isso, pode-se afirmar que os comportamentos da parte real da permeabilidade acima de 1 e da parte imaginária acima de 0, dos compósitos **BaM** e **Fer**, foram decorrentes apenas das partículas dos pós de **BaM** e **Fer** dispersas na resina epóxi, os quais totalizaram 50% em massa.

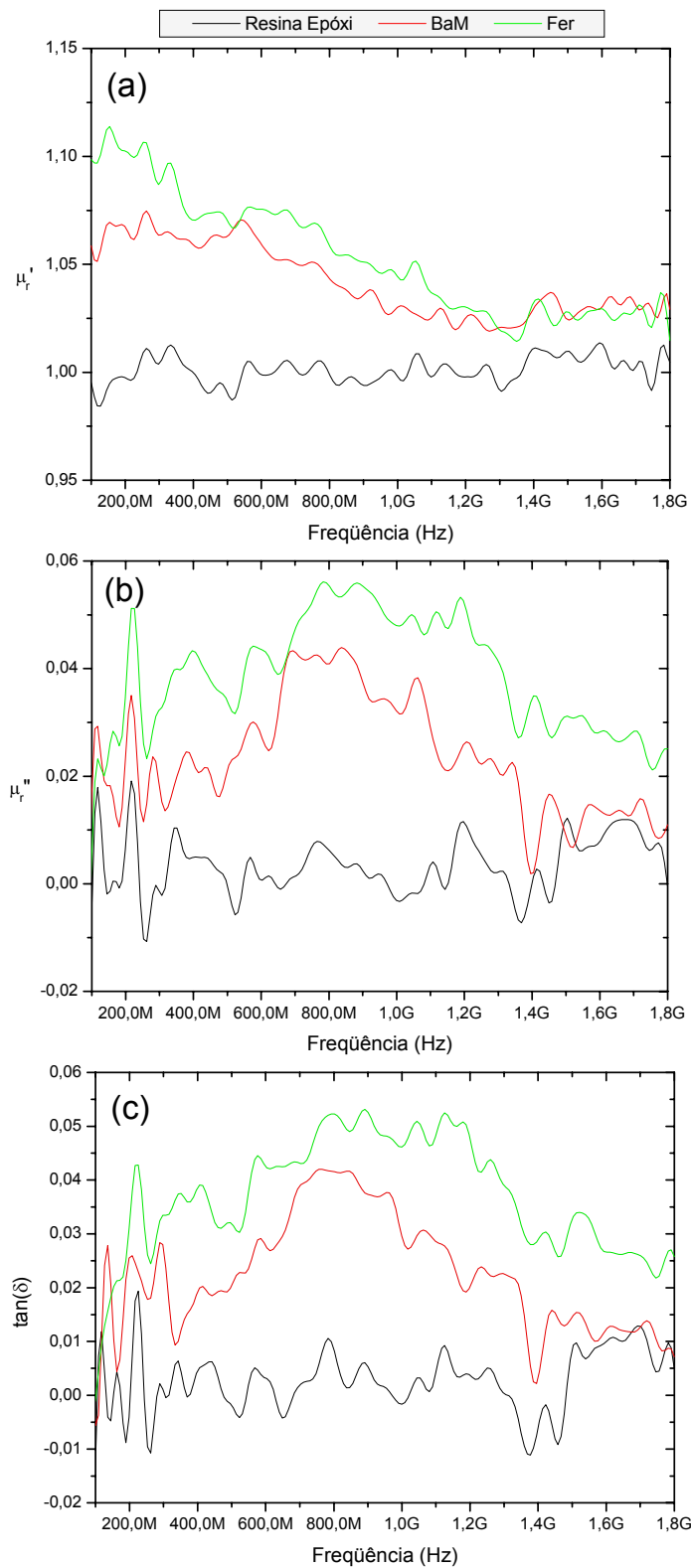


Figura 4.45 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides de compostos **BaM**, **Fer** e toróide de resina epóxi apenas.

Os compósitos **BaM** e **Fer** apresentaram uma maior capacidade de armazenamento de energia ( $\mu_r'$ ) em 100 MHz, o qual diminui com o aumento da frequência até uma constante próxima a 1 (1,03) a partir de aproximadamente 1,2 GHz. Em relação ao fator de perda ( $\mu_r''$ ), eles apresentaram picos pouco definidos em aproximadamente 800 MHz, os quais permanecem no gráfico de tangente de perdas. O fato de o compósito **Fer** apresentar uma maior intensidade destas propriedades ao longo da frequência em relação ao compósito **BaM** se deve, provavelmente, ao maior tamanho médio das partículas.

Mesmo pouco definidos, os picos nos gráficos de fator e tangente de perdas dos compósitos **BaM** e **Fer** ocorrem na mesma frequência dos picos mais intensos dos toróides sinterizados. Isto indica que estes picos são resultantes explicitamente da fase hexaferrita de bário presente.

O mesmo comportamento da permeabilidade e da tangente de perdas dos compósitos **BaM** e **Fer** é encontrado para os compósitos **Ti** (Figura 4.46).

Apesar de, em determinadas regiões de frequências, as intensidades da permeabilidade e tangente de perdas se diferenciar de acordo com o teor de dopagem com íons titânio, não é possível afirmar que os comportamentos, para as diferentes amostras, se diferem exclusivamente devido ao teor de dopagem na faixa de frequências analisadas. Isto devido à pequena magnitude destas diferenças, incoerência na seqüência gradual de intensidades na região de frequência, onde os comportamentos se distinguem, e também a diferença entre os tamanhos médios das partículas.

Por outro lado, a intensidade e o comportamento da permeabilidade dos compósitos **Co** foram distintos do compósito **BaM**, como ilustrado na Figura 4.47. As partes reais da permeabilidade dos compósitos **Co** apresentaram intensidades elevadas em relação ao compósito **BaM** em toda a faixa de frequência analisada. Levando em consideração os difratogramas de raios X da Figura 4.4 e os resultados apresentados no subcapítulo 4.6, pode-se conjecturar que as fases hexaferritas de bário do tipo *W*, *Y* e *Z* presentes nos compósitos são as responsáveis pelo maior armazenamento de energia, o qual é praticamente constante de 100 MHz a 1,8 GHz.



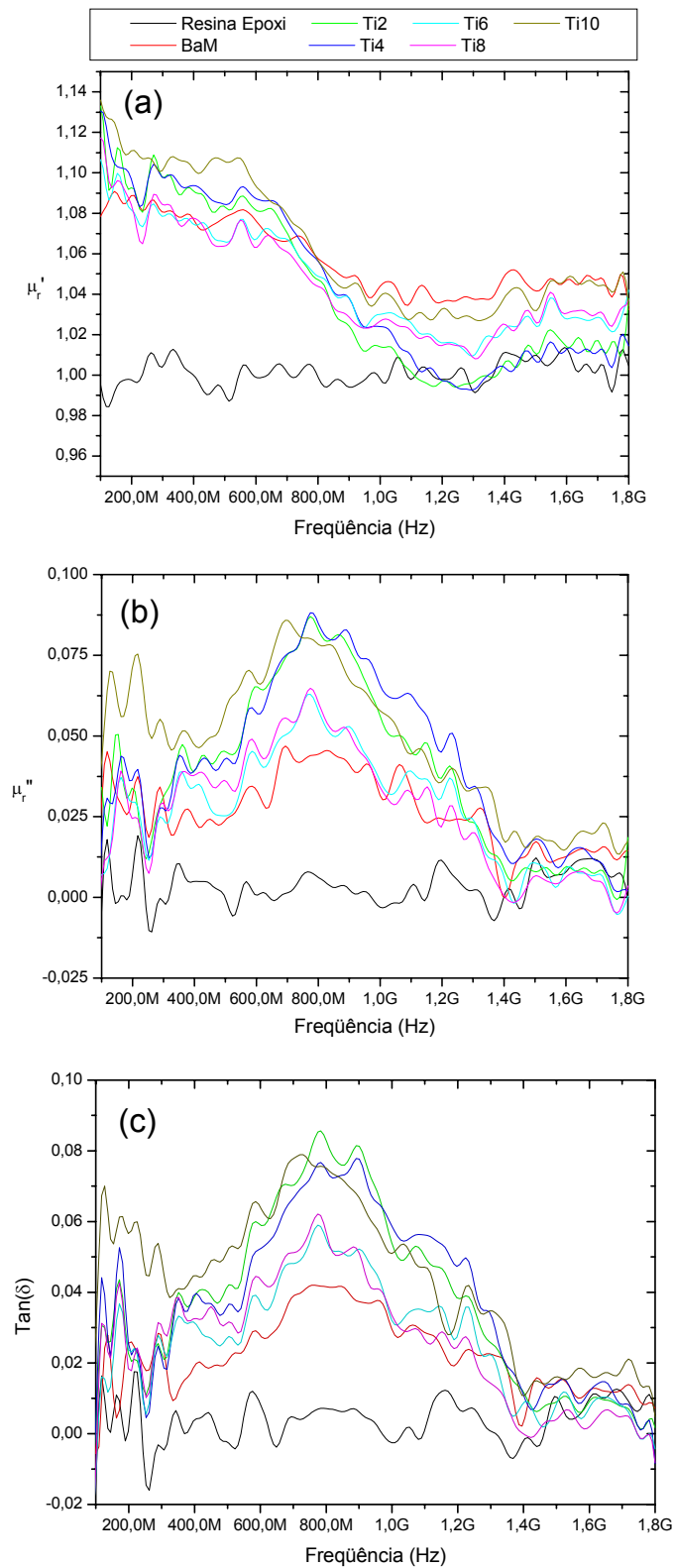


Figura 4.46 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides de compósitos Ti.

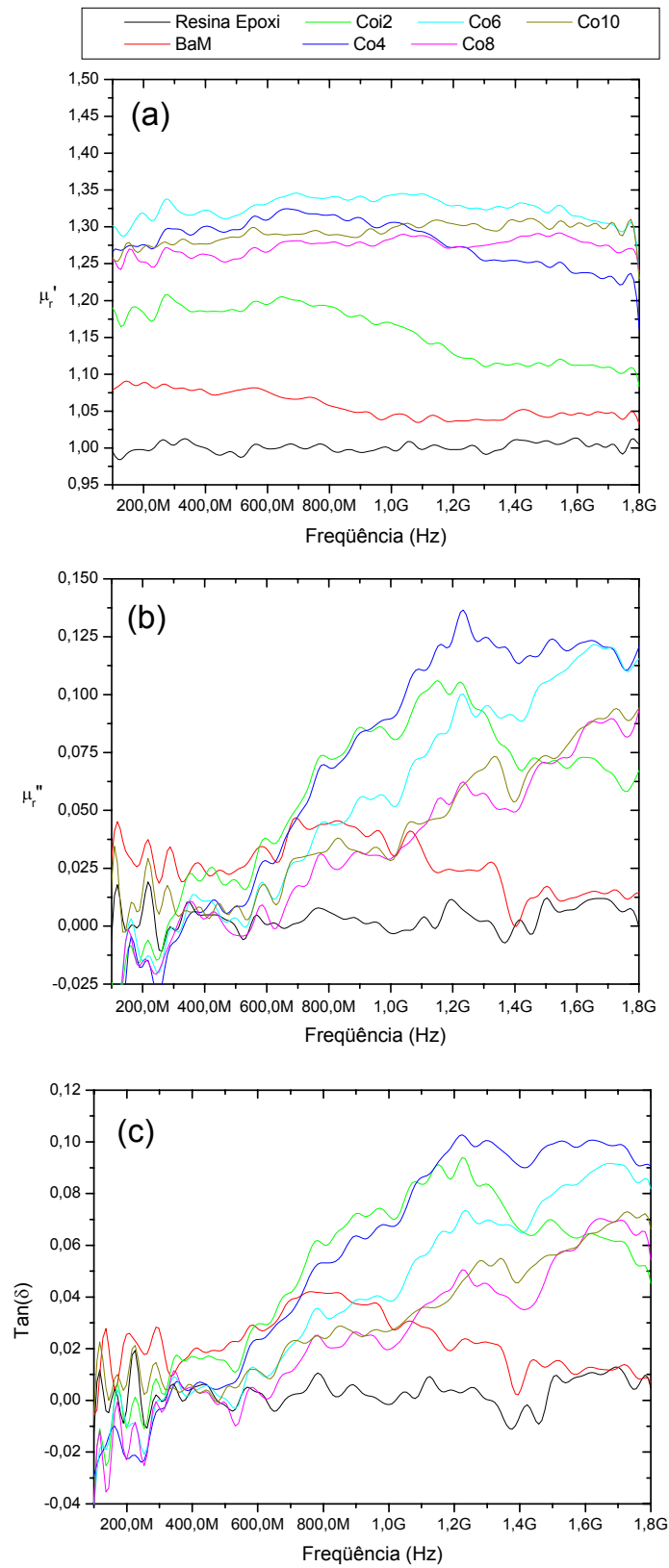


Figura 4.47 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides de compostos Co.

O aumento na intensidade e a mudança no comportamento da capacidade dissipativa (fator de perda) dos compósitos **Co**, em comparação ao compósito **BaM**, ocorre devido a presença das fases hexaferritas de bário distintas do tipo *M* a partir de aproximadamente 800 MHz.

Os comportamentos de permeabilidade e tangente de perdas dos compósitos **CT** na Figura 4.48 foram semelhantes aos apresentados pelos compósitos **Co**. Com exceção do compósito **CT10**, os demais compósitos **CT** apresentaram a parte real da permeabilidade praticamente constante ao longo de toda a frequência, com intensidades levemente distintas, onde, quanto maior foi a co-dopagem, maior foram os seus valores.

Os fatores dissipativos dos compósitos **CT** tiveram seus comportamentos pouco distinguíveis entre si e em relação ao compósito **BaM**, com exceção novamente do compósito **CT10**. Apesar da distinção entre as intensidades da parte real da permeabilidade dos compósitos **CT**, as tangentes de perdas dos compósitos foram fortemente influenciadas pelos valores de fator de perda, tornando-os pouco distinguíveis também.

O compósito **CT10** apresentou um comportamento de permeabilidade e tangente de perdas distinto dos demais compósitos **CT**. Este comportamento se deve a algum problema com a amostra, como microtrincas geradas durante a cura ou segregação de pó. Esta justificativa foi obtida após análise dos resultados de permeabilidade obtidos pelo analisador da Agilent entre as frequências de 1 a 20 GHz, que serão apresentados a seguir.

Em comparação com os resultados de permeabilidade e tangente de perdas obtidos com toróides sinterizados de hexaferritas com o mesmo analisador de sinais, se observa que os valores resultantes dos compósitos são nitidamente inferiores, assim como as distinções entre os resultados de diferentes compósitos. Esta diminuição já era esperada uma vez que a resina epóxi, que compõe 50% em peso do compósito, não apresenta propriedades magnéticas.

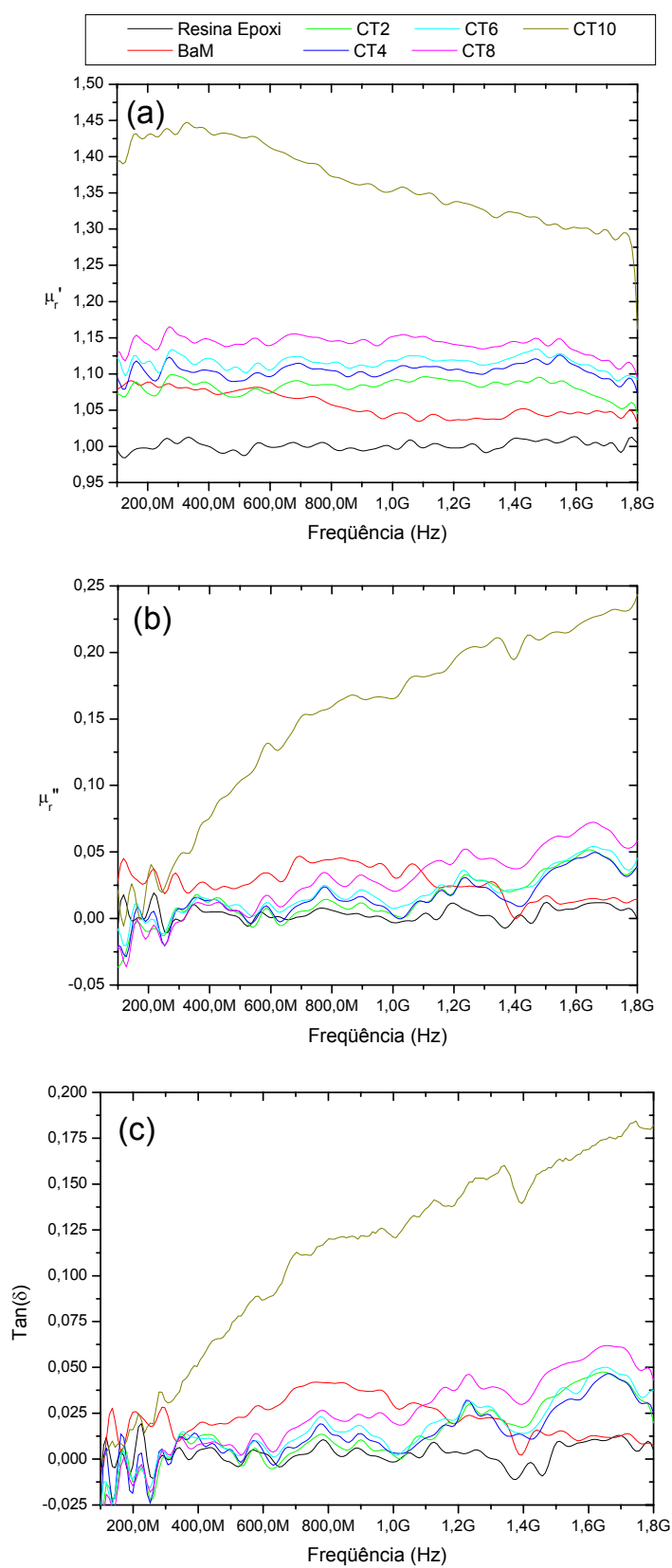


Figura 4.48 Comparação entre as permeabilidades magnéticas (a e b) e tangentes de perdas (c) dos toróides de compostos CT.

Ao comparar os comportamentos das tangentes de perdas entre os toróides sinterizados e os toróides de compósitos, nota-se uma semelhança entre eles. Isto ocorre mesmo sendo distintas as contribuições físicas para a permeabilidade, como do tamanho médio de partículas e grau de aglomeração sobre os resultados com os compósitos, e da densidade e tamanho de grãos sobre os resultados dos toróides sinterizados.

Nos toróides de compósitos **BaM** e **Fer** (Figuras 4.41 e 4.45), por exemplo, notam-se picos em aproximadamente 780 MHz no gráfico de tangente de perdas, assim como no gráfico de toróides sinterizados, porém menos definidos e intensos. No mesmo gráfico da Figura 4.45 (c) é possível identificar a maior intensidade do toróide de compósito **Fer** em relação ao toróide **BaM**, assim como ocorreu nos toróides sinterizados (Figura 4.41 (c)).

Entre os resultados com os toróides **Ti**, o mesmo comportamento de pico de ressonância está presente no gráfico de tangente de perdas nas Figuras 4.42 (c) e 4.46 (c). Porém, o deslocamento destes picos em frequências menores para os toróides **Ti8** e **Ti10** sinterizados não são observados nos toróides de compósitos produzidos com os mesmos pós.

A comparação entre os gráficos dos toróides **Co** nas Figuras 4.43 (c) e 4.47 (c) refletem, como ocorreu com os toróides **Ti**, a semelhança dos comportamentos de tangente de perdas entre as diferentes formas de produção de toróides para a análise. Nas curvas de reflexão dos toróides **Co** sinterizados, com exceção do toróide **Co2**, os picos de ressonância estão pouco evidentes (**Co4** e **Co6**) ou simplesmente não estão presentes (**Co8** e **Co10**). Este mesmo comportamento já discutido anteriormente ocorreu para os toróides de compósitos **Co**, embora com menor intensidade. Desta forma, comprovam-se as conseqüências da presença das fases hexaferritas de bário distintas do tipo *M* presentes nas amostras **Co**.

Com exceção do resultado gerado pelo toróide de compósito **CT10**, as demais curvas de reflexão dos compósitos **CT** na Figura 4.48 (c) estiveram praticamente superpostas durante toda a região de frequência analisada, além de não apresentarem o pico de ressonância. Já nos gráficos de reflexão dos toróides **CT** sinterizados na Figura 4.44 (c), as curvas, com exceção também

do toróide **CT10**, estiveram bastante próximas quanto às intensidades. Porém, com uma diminuição coerente de intensidade do pico com o aumento da co-dopagem, como já reportado anteriormente com base nos trabalhos de *Haijun* e colaboradores [126] e *Wang* e colaboradores [40]. Estes dados mostram que a quantidade de pós **CT** nos compósitos não foi suficiente para gerar maior intensidade e causar maior distinção entre as tangentes de perdas, entre as diferentes hexaferritas co-dopadas.

#### 4.8 Propriedades Absorvedoras de Radiação Eletromagnética dos Compósitos Hexaferrita/Resina Epóxi – Analisador Agilent 8722ES

Os resultados de permeabilidade magnética e permissividade dielétrica dos toróides de compósitos de hexaferrita obtidos pelo analisador de sinais Agilent 8722ES entre as frequências de 1 a 20 GHz são apresentados neste subcapítulo. Também são apresentados os gráficos de reflexão dos toróides, determinados com o uso das equações apresentadas no subcapítulo 2.3.1 (equações 2.30 a 2.32) e do programa matemático MatLab.

As Figuras 4.49 a 4.52 ilustram os resultados de permeabilidade magnética, permissividade dielétrica e coeficientes de reflexão dos compósitos de hexaferrita obtidos com o analisador de sinais Agilent 8722ES. Os gráficos da Figura 4.49 foram obtidos com toróides de compósitos **BaM**, **Fer** e de resina epóxi. Os comportamentos da permeabilidade magnética da resina epóxi e do compósito **Fer** foram muito semelhantes, mostrando uma região de pequenas ressonâncias acima de 15 GHz (Figura 4.49 (a)). Esta mesma região é observada também nos valores obtidos com o compósito **BaM**.

Os gráficos de permissividade na Figura 4.49 (b) ilustram ressonâncias no sinal do toróide **BaM**, os quais são responsáveis pelos “nós” no comportamento do coeficiente de reflexão em 2,2 e 4,7 GHz. Estas ressonâncias ocorrem devido a espaços livres entre o toróide e o porta-amostras, sendo assim não decorrentes do material que compõe o toróide e sim do acoplamento deste no equipamento. Apesar de o toróide **Fer** apresentar uma elevada permissividade em relação ao toróide de resina epóxi, de até

aproximadamente 7 GHz, a tangente de perdas dielétrica foi menor, ocasionando, desta forma, uma menor absorção (maior reflexão) em frequências abaixo de 9,7 GHz.

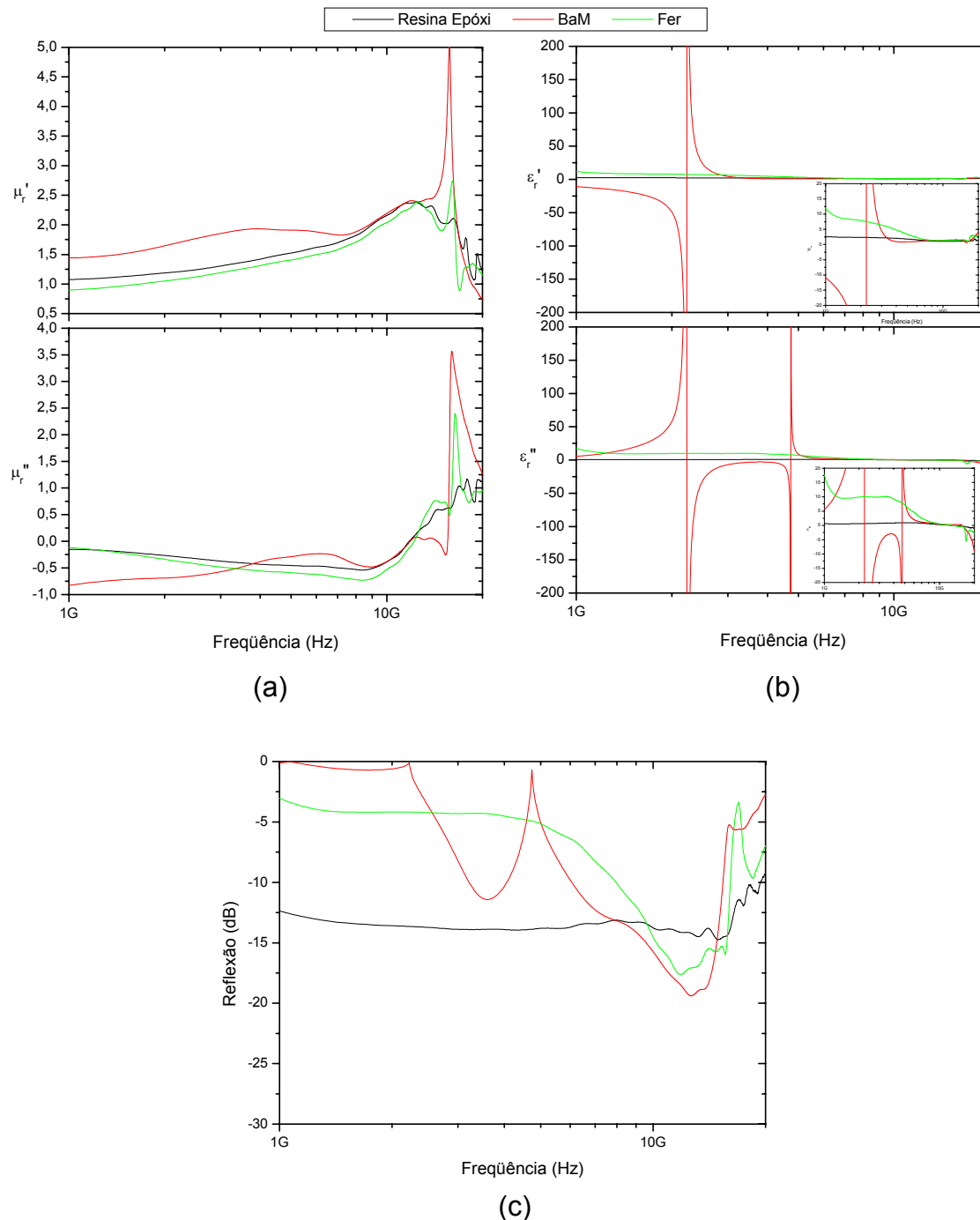


Figura 4.49 Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compostos **BaM** e **Fer**.

A refletividade dos compósitos na Figura 4.49 (c) ilustra a maior absorção da resina epóxi, a não ser em uma região entre aproximadamente 9 e 15 GHz, onde os compósitos **Fer** e **BaM** possuem um pico de absorção. Isto indica que a presença de 50% em massa da fase hexaferrita de bário na mistura com resina epóxi diminui a capacidade de absorção de radiação eletromagnética para a maioria das frequências analisadas. Esta propriedade foi calculada através das expressões apresentadas no subcapítulo 2.3.1 (equações 2.30 a 2.32), levando-se em consideração as permeabilidades magnéticas ( $\mu_r^*$ ) e as permissividades dielétricas ( $\epsilon_r^*$ ) dos toróides.

As permeabilidades dos compósitos **Ti** apresentaram comportamento e amplitude semelhantes ao longo de toda a frequência, com exceção do compósito **Ti10** (Figura 4.50), cujo aumento significativo da parte real da permeabilidade com o aumento da frequência não ocorreu.

As ressonâncias observadas nas medidas de permissividade do compósito **BaM** também estiveram presentes nos compósitos **Ti8** (3,6 e 5,6 GHz) e **Ti10** (5,1 e 8,4 GHz) abaixo de 15 GHz, e nos compósitos **Ti2** (16,7 e 17,2 GHz), **Ti4** (17,2 e 17,5 GHz), **Ti6** (17,7; 17,8 e 17,9 GHz) e **Ti10** (16,2 e 17,1 GHz) na região de “ruído” a partir de aproximadamente 15 GHz, região a qual está presente em todas as medidas realizadas.

As ressonâncias citadas no parágrafo anterior resultaram nos “nós” nas curvas de coeficiente de reflexão da Figura 4.50 (c). Estas curvas, com exceção das curvas dos toróides **Ti8** e **Ti10**, apresentaram o pico de absorção na mesma região de frequências do pico do toróide **BaM**. A ausência do pico de absorção nos resultados dos toróides **Ti8** e **Ti10** ocorreu devido a menores valores de tangente de perdas magnética e dielétrica. Levando em consideração os difratogramas de raios X (Figura 4.3) e os resultados de EDS (Tabela 4.2), pode-se pressupor que a presença da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é responsável pelas alterações nas propriedades em altas frequências das composições **Ti8** e **Ti10**.

As permeabilidades dos compósitos **Co** na Figura 4.51 (a) apresentaram comportamentos semelhantes aos dos compósitos **Ti**. Porém, nota-se que os



compósitos **Co2**, **Co4** e **Co6** apresentaram picos definidos e coincidentes ao do toróide **BaM** em aproximadamente 9,5 GHz.

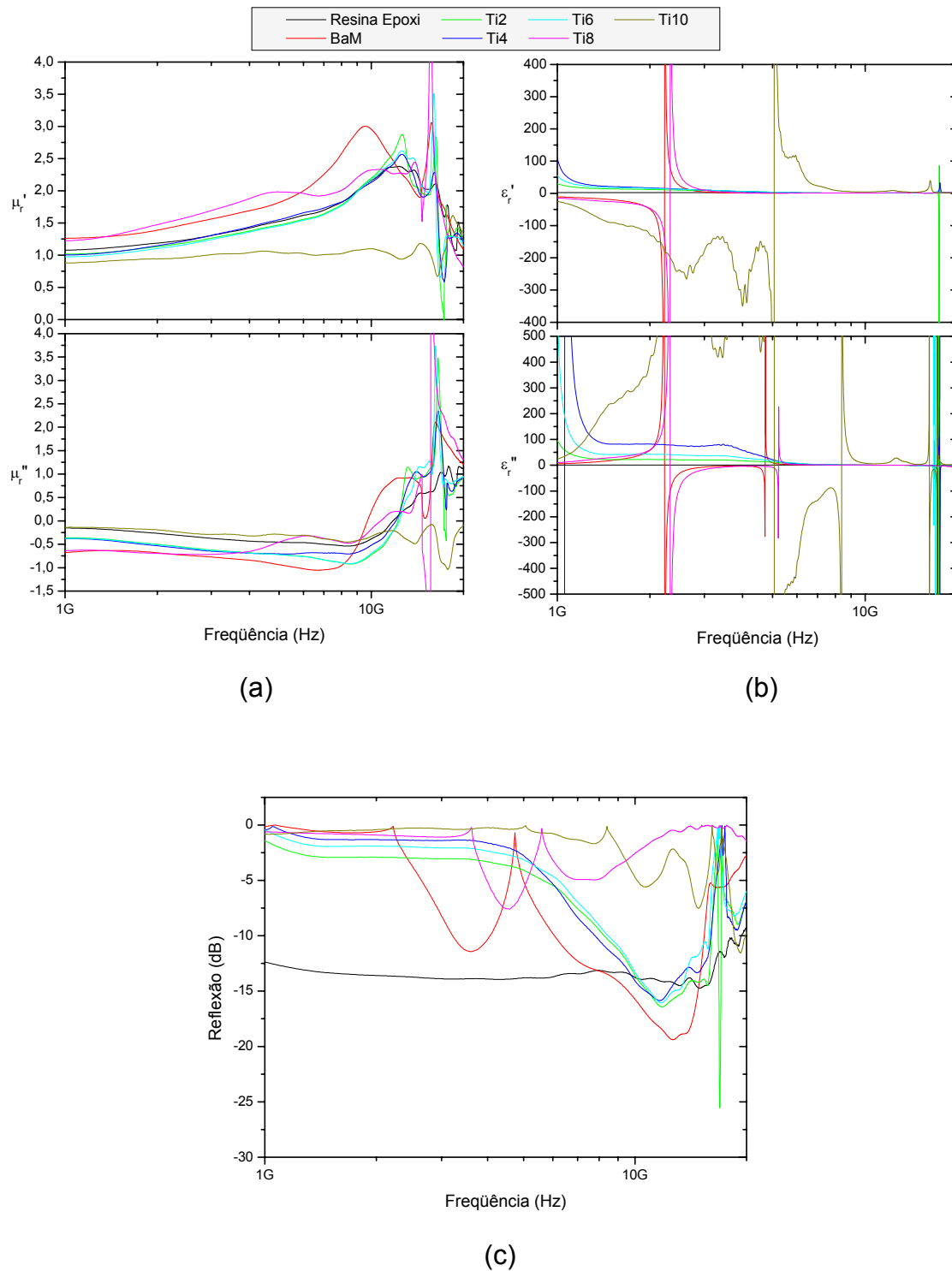


Figura 4.50 Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **Ti**.

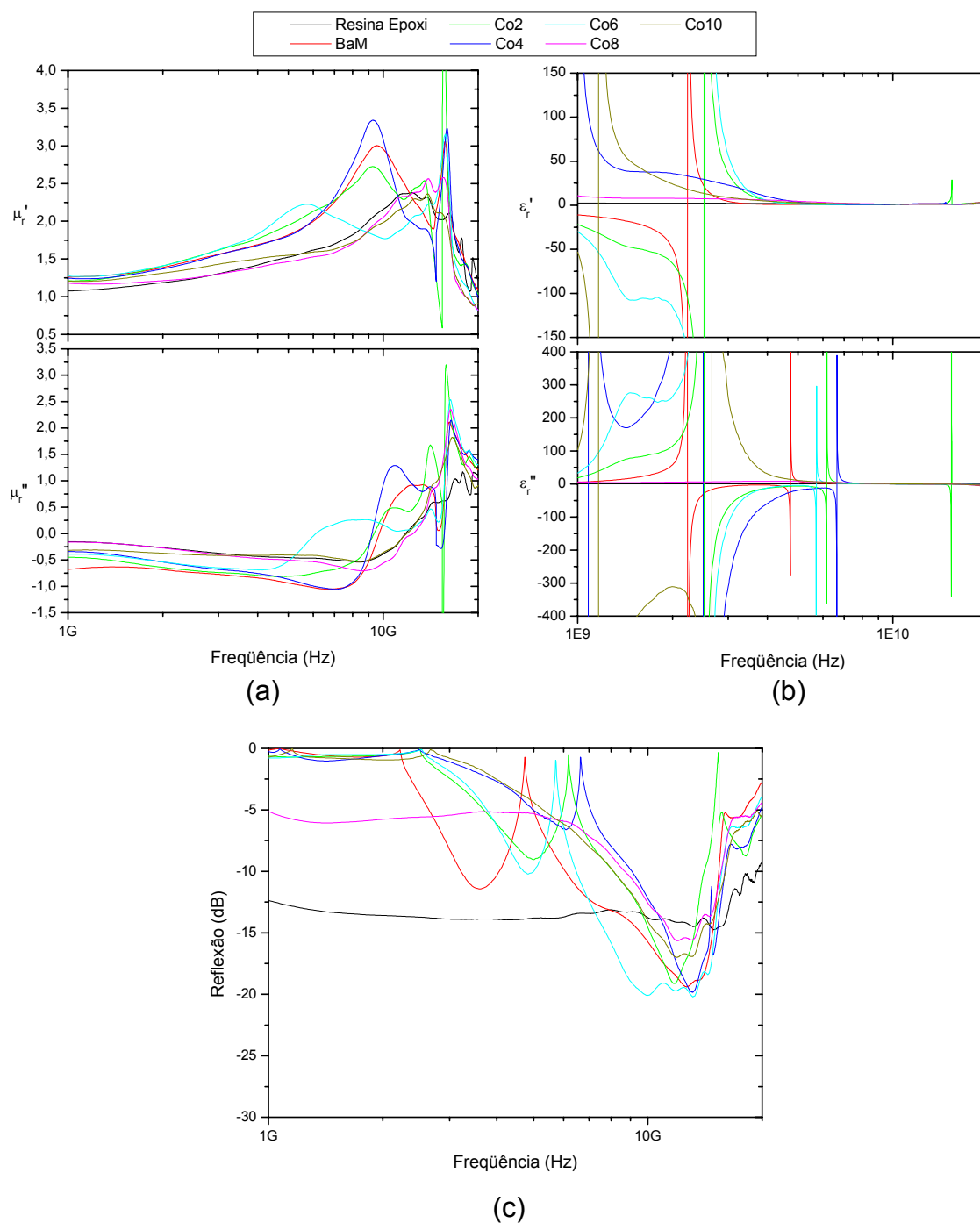


Figura 4.51 Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **Co**.

Apesar de alguns toróides **Co** apresentarem um comportamento distinto em relação aos demais, tanto na medida de permeabilidade como da permissividade, todos apresentaram uma absorção ao longo da frequência,

tendo como a principal característica o pico de maior absorção em aproximadamente 12 GHz. Abaixo desta frequência nota-se, apesar dos “nós” devido às ressonâncias nas curvas de permissividade, amplitudes de absorção diferentes para cada compósito, porém todas com menor absorção em relação ao toróide de resina epóxi.

Os diferentes toróides de compósitos **Co** são constituídos de pós de hexaferritas de diferentes tipos (*M*, *W*, *Y* e *Z*), como comprovam os difratogramas de raios X (Figura 4.4) e informações da Tabela 4.3. Apesar dos resultados da parte real da permeabilidade obtidos com o analisador HP 4291A na Figura 4.47 (a) indicarem uma maior capacidade armazenadora dos toróides constituídos de fases distintas do tipo *M*, esta mesma afirmação não pode ser aplicada sobre os resultados apresentados na Figura 4.51 (a). Da mesma forma como os resultados de reflexão ilustrados na Figura 4.51 (c), estes não puderam ser relacionados às fases de hexaferrita presentes em baixas frequências (< 10 GHz) devido às ressonâncias nas curvas de permissividade.

Os resultados de permeabilidade, permissividade e coeficiente de reflexão dos compósitos **CT** são apresentados na Figura 4.52. A proximidade dos valores de permeabilidade ao longo das frequências analisadas entre os compósitos **CT** é maior que em relação aos demais grupos de compósitos. O aumento nos valores da parte real da permeabilidade em 1 GHz com o aumento do teor de co-dopagem, apresentado nos resultados obtidos com o analisador HP4291A na Figura 4.48 (a) não ocorreu.

O gráfico de permissividade da Figura 4.52 (b) ilustra nitidamente a diferença entre as amplitudes da parte real da permissividade dos toróides que não geraram ressonâncias até a frequência de 7 GHz. As consequências destas maiores amplitudes são visíveis nos resultados de perda por reflexão na Figura 4.52 (c), onde os toróides que apresentaram maior intensidade da parte real da permissividade (menor tangente de perdas) também apresentaram menor absorção até aproximadamente 7 GHz.

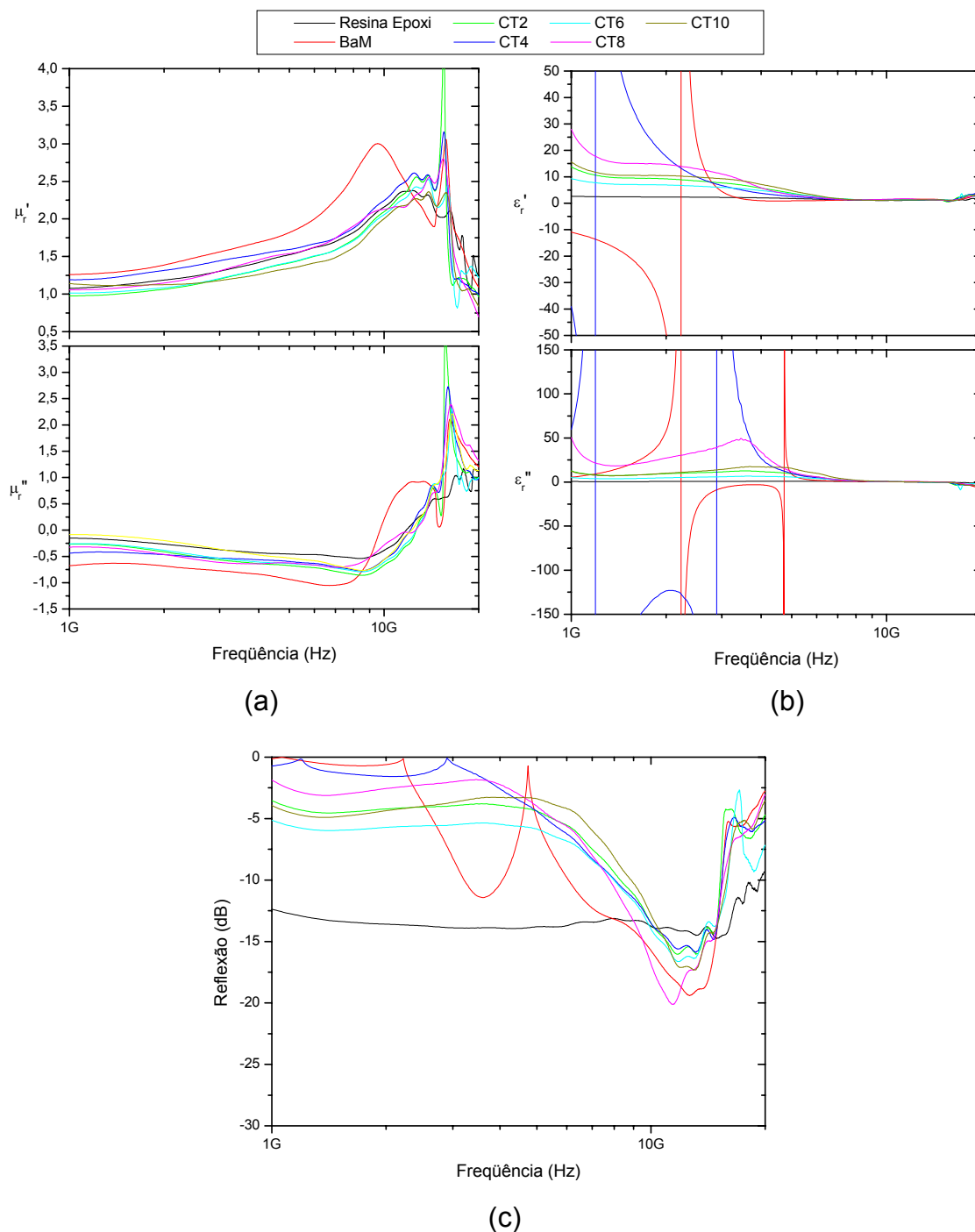


Figura 4.52 Comparação entre (a) as permeabilidades, (b) permissividades e (c) coeficiente de reflexão dos toróides de resina epóxi e compósitos **BaM** e **CT**.

Em relação ao pico de absorção em aproximadamente 12 GHz, apresentado anteriormente pelos toróides **Fer**, **BaM**, **Ti2** a **Ti6** e **Co**, este

esteve presente também nos resultados dos toróides **CT**. Porém, as diferenças nas amplitudes destes picos não se corresponderam a ordem de correlação entre maior absorção e maior teor de co-dopagem, como apresentado nos valores abaixo de 7 GHz.

Em comparação aos resultados de permeabilidade dos compósitos obtidos com o analisador HP 4291A (subcapítulo 4.7), os valores gerados pelo analisador Agilent 8722ES, na região de frequências entre 1 e 1,8 GHz, não apresentaram as mesmas amplitudes de sinais e nem a mesma correlação entre os diferentes valores de permeabilidade dos toróides.

## 5 CONCLUSÕES

Diante das condições de síntese das hexaferritas utilizadas neste trabalho e das discussões realizadas sobre as suas características cerâmicas, propriedades magnéticas e absorvedoras, as seguintes conclusões foram obtidas e apresentadas a seguir.

- Hexaferrita de bário sintetizada em laboratório (**BaM**) e hexaferrita comercial (**Fer**)
  - ✓ A completa formação da fase hexaferrita de bário pôde ser obtida por mistura de óxidos e calcinação em 1200°C por 2 hs.
  - ✓ O uso de excesso de bário na formação das hexaferritas do tipo *M* não reduz os gastos energéticos no processo de síntese, resultando em segundas fases.
  - ✓ As condições de moagem escolhidas resultaram em partículas de **BaM** mais homogêneas e com um menor tamanho médio em comparação às partículas do pó comercial **Fer**, o que resultou em maior coercividade.
  - ✓ A sinterização em forno microondas foi eficiente em gerar grãos menores e mais homogêneos nas hexaferritas **BaM** e **Fer**, apesar das condições de sinterização utilizadas resultarem em corpos menos densos que os sinterizados em forno elétrico.
  - ✓ As propriedades magnéticas das pastilhas **BaM** e **Fer** sinterizadas em forno microondas apresentaram maior coercividade e menor indução magnética de saturação, em comparação as sinterizadas em forno elétrico.
  - ✓ As hexaferritas **BaM** e **Fer** sinterizadas apresentaram um pico de alta absorção da componente magnética da onda eletromagnética em aproximadamente 780 MHz, sendo este pico mais intenso que dos compósitos entre os pós e resina epóxi.
  - ✓ Os compósitos **BaM** e **Fer** demonstraram ser bons absorvedores de radiação eletromagnética na frequência de 12,5 GHz, atingindo uma

absorção próxima das ferritas absorvedoras encontradas no comércio (20 dB).

➤ Hexaferritas de bário dopadas com titânio (**Ti**)

- ✓ Fases secundárias de hexaferritas **Ti** (Fase *B*) puderam ser obtidas pelas condições de síntese utilizadas.
- ✓ Os pós de composição **Ti** apresentaram características magnéticas de ferritas duras, porém com coercividades inferiores aos de composição **BaM e Fer**.
- ✓ As condições escolhidas de sinterização em forno microondas foram eficientes em gerar grãos menores e mais homogêneos nas hexaferritas **Ti**, e densidades próximas às sinterizadas em forno elétrico.
- ✓ Ambos os métodos de sinterização resultaram em pastilhas com propriedades magnéticas de ferrita dura, onde as sinterizadas em forno microondas apresentaram as melhores propriedades, como a maior coercividade.
- ✓ As composições **Ti** sinterizadas apresentaram picos de absorção da componente magnética de ondas eletromagnéticas em 780 MHz para menores frações de dopantes (< 0,8 - **Ti8**) e em frequências mais baixas para dopagens mais elevadas. Todas de mesma ou menor intensidade que a composição **BaM** sinterizada.
- ✓ Os compósitos **Ti** não foram tão eficientes na absorção quanto os corpos **Ti** sinterizados em 780 MHz, porém eles têm alta absorção em 12,5 GHz quando a dopagem é menor (< 0,8 - **Ti8**).

➤ Hexaferritas de bário dopadas com cobalto (**Co**)

- ✓ Os pós **Co** com fase hexaferrita do tipo *M* só foram formados para baixas frações de dopantes (< 0,6 - **Co6**).
- ✓ Fases hexaferritas dos tipos *W* e *Z* são formadas para frações intermediárias de dopantes **Co** (0,4 - **Co4** e 0,6 - **Co6**) e tipos *W* e *Y*

para as concentrações mais elevadas ( $> 0,6$  - **Co6**) , ou seja, as condições de síntese não foram capazes de formar as fases previstas pelo diagrama de equilíbrio de fases BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO.

- ✓ Com exceção do pó **Co2** em que esteve presente a fase hexaferrita do tipo *M*, os pós **Co** apresentaram propriedades magnéticas típicas de ferrita mole e semelhantes entre si.
  - ✓ As condições de sinterização em forno microondas ocasionaram em microestruturas e densificações bastante semelhantes às apresentadas pelas hexaferritas **Co** com altas dopagens ( $> 0,4$  - **Co4**).
  - ✓ As propriedades magnéticas características de ferrita mole foram obtidas indiferentemente do método de sinterização utilizado.
  - ✓ As composições **Co** sinterizadas apresentaram picos de absorção da componente magnética de ondas eletromagnéticas em 780 MHz, menos intensos que a hexaferrita **BaM** sinterizada, para baixas dopagens (**Co2**) e absorção crescente com a frequência para as maiores dopagens ( $> 0,2$  - **Co2**).
  - ✓ As dopagens intermediárias de corpos **Co** sinterizados apresentaram as maiores absorções da componente magnética de ondas eletromagnéticas a partir de 600 MHz, em relação às demais hexaferritas sinterizadas.
  - ✓ Os compósitos **Co** foram menos eficientes que os sinterizados na frequência abaixo de 1,8 GHz e apresentaram absorções acima de 15 dB em 12,5 GHz.
- Hexaferritas de bário co-dopadas com cobalto e titânio (**CT**)
- ✓ A síntese utilizada foi capaz de gerar a fase hexaferrita do tipo *M* em todos os pós **CT**, porém, com a presença da fase CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para as maiores dopagens ( $> 0,6$  - **CT6**).
  - ✓ Com o aumento da co-dopagem, os pós passam de comportamento característico de ferrita dura para característico de ferrita mole.



- ✓ A densificação das pastilhas **CT** não foi mais efetiva com a sinterização por microondas, em comparação a sinterização em forno elétrico.
  - ✓ As condições de sinterização por microondas contiveram o crescimento exagerado dos grãos e a formação de fases distintas da hexaferrita do tipo *M*, além resultar em densificações próximas as sinterizadas em forno elétrico tradicional.
  - ✓ Ambas as condições de sinterização de pastilhas **CT** resultaram em propriedades magnéticas características de ferritas moles.
  - ✓ Todas as composições **CT** sinterizadas apresentaram o pico de absorção da componente magnética de ondas eletromagnéticas na frequência de 780 MHz, porém menos intensas que o apresentado pela composição **BaM**.
  - ✓ Os compósitos **CT** são menos eficientes na absorção em 780 GHz que os corpos sinterizados e, assim como os compósitos **Co**, apresentaram absorção acima de 15 dB em 12,5 GHz.
- 
- Comparativamente, as hexaferritas **Ti** em pó e sinterizadas apresentaram maiores coercividades e remanências em relação às demais hexaferritas dopadas. Já em relação à indução magnética de saturação, as hexaferritas **CT** apresentaram os maiores valores.
  - As tangentes de perdas das hexaferritas **Ti** sinterizadas foram as que demonstraram maior capacidade dissipativa do campo magnético entre 100 MHz e 600 MHz, em comparação às demais hexaferritas. Porém, de 600 MHz a 1,8 GHz, foram as hexaferritas **Co** com frações de dopantes intermediárias (**Co4** e **Co6**) as que foram mais dissipativas.
  - Quanto às capacidades dissipativas dos compósitos entre a faixa de frequência entre 100 MHz e 1,8 GHz, as mesmas conclusões apresentadas sobre os toróides sinterizadas são válidas. Na faixa de frequência entre 1 GHz e 20 GHz, as hexaferritas **Co** apresentaram os maiores absorções em aproximadamente 12,5 GHz.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento experimental deste trabalho e, ao avaliar os resultados obtidos e as conclusões, detectou-se alguns pontos que requerem maior atenção e estudo, os quais são sugeridos a fim de contribuir para o melhor conhecimento da extensa gama de cerâmicas ferrimagnéticas e suas aplicações:

- Processamento das hexaferritas de bário dopadas com íons titânio e cobalto isoladamente e substitucionalmente aos íons ferro por outras técnicas de síntese.
- Síntese de nanopartículas de hexaferritas de bário dopadas com íons titânio e cobalto isoladamente e substitucionalmente aos íons ferro.
- Testes de distintas condições de sinterização por microondas sobre as microestruturas das pastilhas de hexaferritas de bário dopadas e, conseqüentemente, sobre as suas propriedades magnéticas e dielétricas.
- Produção e estudo de toróides sinterizados nas formas analisáveis pelo analisador de sinais Agilent 8722ES com o porta-amostras PC-7.
- Estudo das propriedades de toróides sinterizados por microondas em analisadores de sinais em altas frequências.
- Estudo das propriedades das hexaferritas de bário dopadas em baixas e elevadas temperaturas.
- Estudo de compósitos de hexaferritas com outros materiais poliméricos e filmes finos.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LOVEJOY, D. **Magnetic Particle Inspection: A Practical Guide**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1993. 459p.
- [2] KNOBEL, M. Aplicações do magnetismo. **Ciência Hoje**, v.36, n.215, p.18-26, 2005.
- [3] RODRIGUEZ, G.J.B. O porquê de estudarmos materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.20, n.4, p.315-320, 1998.
- [4] SINEECKER, J.P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n.3, p.396-3405, 2000.
- [5] REZENDE, S.M. Magnetismo na terra Brasilis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n.3, p.293-298, 2000.
- [6] CHIN, G.Y. Magnetic Materials: An Overview. In: EVETTS, J. **Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992. p.216-225.
- [7] O'HANDLEY, R.C. **Modern Magnetic Materials – Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2000. 740p.
- [8] JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. London: Chapman & Hall, 1991. 397p.
- [9] TIPPLER, P.A. **Física, Volume 3 - Eletricidade e Magnetismo**, 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1991. 340p.
- [10] VON AULOCK, W.H. et al. **Handbook of Microwave Ferrite Materials**. 1. ed. New York: Academic Press, 1965. 518p.
- [11] SAN JOSÉ STATE UNIVERSITY. **Magnetic Fields & Forces**. Disponível em: <[http://www.physics.sjsu.edu/becker/physics51/mag\\_field.htm](http://www.physics.sjsu.edu/becker/physics51/mag_field.htm)>. Acesso em: 24 mar. 2006.
- [12] APPLIED ALLOY CHEMISTRY GROUP, UNIVERSITY OF BIRMINGHAM. **Magnetic Materials**. Disponível em: <[http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic\\_materials/](http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/)>. Acesso em: 24 mar. 2006.
- [13] DEPARTMENT OF CHEMISTRY – UNIVERSITY OF THE WEST INDIES.

**Magnetism.** Disponível em:

<<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/magnetism.html>>. Acesso em 16 out. 2007.

[14] SMIT, J.; WIJIN, H.P.J. **Ferrites**. 1. ed. Eindhoven: John Wiley & Sons, 1959. 384p.

[15] COSTA, A.C.F.M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferrita Ni-Zn**. 2002. 221p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[16] KREISEL, J. et al. An investigation of the magnetic anisotropy change in  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$  single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.224, p17-29, 2001.

[17] SUCKSMITH, W.; THOMPSON, F.R.S. The magnetic anisotropy of Cobalt. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.A20, p. 362-375, 1954.

[18] CASIMIR, H.B.G. et al. Rapport sur quelques recherches dans le domaine du magnétisme ux laboratoires Philips. **Journal De Physique Et Le Radium**, v.20, p.360-373, 1959.

[19] BATLLE, X. et al. Cation distribution and intrinsic magnetic properties of Co-Ti-doped *M*-type barium ferrite. **Journal of Applied Physics**, v.70, n.3, p.1614-1623, 1991.

[20] SANDIUMENGE, F. et al. Cation distribution and magnetization of  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0.9, 1.28$ ) single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 72, p.4608-4614, 1992.

[21] SZYMCZAK, H. Anisotropy in Magnetic Materials. In: EVETTS, J. **Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992. p.36-43.

[22] KACZMAREK, W.A.; NINHAM, B.W. Preparation of high-coercivity barium ferrite powder. **Journal of Applied Physics**, v.76, n.10, p.6065-6067, 1994.

[23] DHO, J. et al. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.285, p.164-168, 2005.

- [24] KOOLS, F. Factors governing the coercivity of sintered anisotropic M type ferrite. **Journal de Physique**, v.C46, n.6, p.349-354, 1985.
- [25] TURILLI, G. et al. Influence of the particle size and intrinsic magnetic characteristics on the coercivity of sintered magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.104, p.1143-144, 1992.
- [26] RICHES, E.E. **Ferrites: A review of materials and applications**. 1. ed. London: Mills & Boon, 1972. 88p.
- [27] BONNENBERG, D. Magnetic and other properties of oxides and related compounds. In: HELLWEGE, K H Ed. **Landolt-Bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology**. G3, v.12b, Berlin: Springer-Verlag, 1980.
- [28] WENT, J.J.; WIJIN, H.P.J. The magnetization process in ferrites. **Physical Review**, v.82, p.269-270, 1951.
- [29] GORTER, E.W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. **Philips Research Reports**, v.9, p.295-320, 1954.
- [30] SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. **Journal of American Ceramic Society**, v.82, n.2, p.269-280, 1999.
- [31] BONNENBERG, D. Crystal and solid state physics. Magnetic and other properties of oxides and related compounds. In: HELLWEGE, K H Ed. **Landolt-Bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology**. G3, v.4b, Berlin: Springer-Verlag, 1970.
- [32] ALBANESE, G. Recent advances in hexagonal ferrites by the use of nuclear spectroscopic methods. **Journal de Physique**, v.C38, n.4, p.85-95, 1977.
- [33] SMIT, J. **Ferritas: Propiedades físicas de los óxidos Ferromagnéticos en la relation con sus aplicaciones técnicas**. 1. ed. Madrid: Biblioteca Técnica Philips, 1965.
- [34] KOOLS, F. Hard Ferrites. In: EVETTS, J. **Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992. p.129-135.

- [35] SCHIPPAN R.A.; HEMPEL, K.A. Nucleation effect in small  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.38, p.319-324, 1983.
- [36] HESSIEN, M.M.; RADWAN, M.; RASHAD, M.M. Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.282-287, 2007.
- [37] GARCIA-CASILLAS, P.E. et al. Remanence properties of barium hexaferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v.369, p.185-189, 2004.
- [38] FENG, Y.B.; QIU, T.; SHEN, C.Y. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.318, p.8-13, 2007.
- [39] KRONMÜLER, H. Coercivity and Domain Wall Pinning. In: EVETTS, J. **Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1992. p.72-82.
- [40] WANG, C. et al. High-frequency magnetic properties of low-temperature sintered Co-Ti substituted barium ferrites. **Materials Science and Engineering**, v. B99, p.270-273, 2003.
- [41] PIGNARD, S. et al. Magnetic and electromagnetic properties of RuZn and RuCo substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.260, p.437-446, 2003.
- [42] SLÁMA, J. et al. Magnetic properties of Me-Zr substituted Ba-hexaferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.272-276, p.385-387, 2004.
- [43] IDO, T.; KUBO, O.; YOKOYAMA, H. Coercivity for Ba-ferrite superfine particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.22, n.5, p.704-706, 1986.
- [44] SPELIOTIS, D.E. Anisotropy fields of Ba-ferrite and other particulate media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.24, n.6, p.2850-2855, 1988.
- [45] KUBO, O. et al. Improvement in the temperature coefficient of coercivity for Barium ferrite particles. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.24, n.6, p.2859-2861, 1988.
- [46] AUTISSIER, D., ROUSSELE, D.; PODEMBSKI, A. Hexaferrite M (Co, Ti) magnetic properties optimization. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, n.2, p.321-329, 1994.

- [47] ZHOU, X.Z.; MORRISH, A.H.; LI, Z.W. Site preference for  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  in Co-Ti substituted barium ferrite. **IEEE Transactions on Magnetism**, v.27, n.6, p.4654-4656, 1991.
- [48] BRABERS, V.A.M. et al. Magnetization and magnetic anisotropy of  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.196-197, p.312-314, 1999.
- [49] MARIÑO-CASTELLANOS, P.A. et al. Magnetic and microstructural properties of the  $\text{Ti}^{4+}$ -doped Barium hexaferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.280, p.214-220, 2004.
- [50] HERNÁNDEZ-GOMÉZ, P. et al. Thermal expansion of Ti-substituted barium hexaferrite. **Journal of Applied Physics**, v.87, n.7, p.3576-3578, 2000.
- [51] VANDERAH, T.A.; LOEZOS, J.M.; ROTH, R.S. Magnetic dielectric oxides: subsolidus phase relations in the  $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  system. **Journal of Solid State Chemistry**, v.121, p.38-50, 1996.
- [52] VANDERAH, T.A. et al. Characterization of ternary compounds in the  $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  system:  $\text{Ba}_6\text{Fe}_{45}\text{Ti}_{17}\text{O}_{106}$  and  $\text{BaFe}_{11}\text{Ti}_3\text{O}_{23}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v.143, p.182-197, 1999.
- [53] SIEGRIST, T. et al. Crystal structure of  $\text{Ba}_{27}\text{Fe}_{16}\text{Ti}_{33}\text{O}_{117}$ . **Solid State Sciences**, v.4, 911-916, 2002.
- [54] NASSIF, V.M. et al. X-ray structural determination of a multilayered magnetic dielectric  $\text{Ba}_{42}\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{20}\text{O}_{174}$  in the  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  system. **Journal of Solid State Chemistry**, v.166, p.400-414, 2002.
- [55] TIPPLER, P. A. **Física, Volume 4 - Ótica e Física Moderna**, 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1991. 451p.
- [56] TAVARES F. **Espectro Eletromagnético**. Disponível em: <<http://www.fernando.tavares.nom.br/astrofisica/fisica.htm>>. Acesso em: 16 out. 2007.
- [57] ESCOLA SECUNDÁRIA MANUEL DA FONSECA. Disponível em: <[http://esmf.drealentejo.pt/pgescola/cti10\\_05/psolar/Index.htm](http://esmf.drealentejo.pt/pgescola/cti10_05/psolar/Index.htm)>. Acesso em: 16 out. 2007.



- [58] REVISTA VEJA. **Todas as ondas da cidade**. Edição especial: Natal digital, 2003. Disponível em: [http://veja.abril.uol.com.br/especiais/tecnologia\\_2003/p\\_052.html](http://veja.abril.uol.com.br/especiais/tecnologia_2003/p_052.html)>. Acesso em: 13 de out. de 2007.
- [59] WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Electromagnetic fields and public health: mobile telephones and their base stations**. Disponível em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs193/en/>>. Acesso em: 25jun. 2007.
- [60] WESTERMAN, R.; HOCKING, B. Diseases of modern living: neurological changes associated with mobile phones and radiofrequency radiation in humans. **Neuroscience Letters**, v.361, p.13-16, 2004.
- [61] COTGREAVE, I.A. Biological stress responses to radio frequency electromagnetic radiation: are mobile phones really so (heat) shocking? **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v.435, p.227-240, 2005.
- [62] LIN, J.C. Human EEG and Microwave radiation from cell-phones. **IEEE Microwave Magazine**, p.34-38, 2004.
- [63] LIN, J.C. Health Effects of cell-phone research outcomes and sources of funding. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, v.49, n.2, p.154-155, 2007.
- [64] HUSS, A. et al. Source of funding and results of studies of health effects of mobile phone use: Systematic review of experimental studies environmental health perspective. **Environmental Health Perspectives**, v.115, n.1, 2007.
- [65] GRIGAS, J. **Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials**. Ferroelectricity and related phenomena series, v.9. ed. Gordon and Breach Publishers, 1996, 336p.
- [66] MORGENTHALER, F.R. An overview of electromagnetic and spin angular momentum mechanical waves in ferrite media. **Proceedings of the IEEE**, v.76, n.2, 138-150, 1988.
- [67] ADAM, J.D. et al. Ferrite devices and materials. **IEEE Transactions on Microwave and Techniques**, v.50, n.3, p.721-737, 2002.

- [68] AGILENT TECHNOLOGIES. **Basics of measuring the dielectric properties of materials.** Disponível em: <<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-2589EN.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2007.
- [69] MIGLIANO, A.C.C.; FREITAS, C.A.R.; MELO, F.C.L. Características de absorção da radiação eletromagnética em revestimentos planos a base de ferritas Mg-Mn. **Revista Científica Periódica – Telecomunicações**, v.5, n.2, p.33-36, 2002.
- [70] GHASEMI, A. et al. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.302, p.429-435, 2006.
- [71] JING W. et al. Microwave absorbing properties of rare-earth elements substituted W-type barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.312, p.310-313, 2007.
- [72] ATWATER, H.A. **Introduction to Microwave Theory.** McGraw-Hill Electrical and Electronic Engineering Series. Tokyo: McGraw Hill Book Company, 1962. 244p.
- [73] AUTISSIER D.; PODEMBSKI, A.; JACQUIOD, C. Microwaves properties of M and Z type hexaferrites. **Journal de Physique IV**, v.C1, p.409-412, 1997.
- [74] FAIR-RITE PRODUCTS CORP. **Tile absorber.** Disponível em: <<http://docs-asia.electrocomponents.com/webdocs/0300/0900766b80300d54.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2007.
- [75] FDK CORPORATION. **Electromagnetic wave absorbers & ferrite sheets for EMI suppression.** Disponível em: <<http://www.melatronik.de/Firmen/fdk/eabsorb.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2007.
- [76] TDK RF SOLUTIONS INC. **Ferrite absorber IB-015 & dielectric.** Disponível em: <<http://www.tdkrfsolutions.com/DataPDFs/TKK-IB015Dielec.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2007.
- [77] TEH, G.B.; JEFFERSON, D.A. High-resolution transmission electron microscopy studies of sol-gel-derived cobalt-substituted barium ferrite. **Journal of Solid State Chemistry**, v.167, p.254-257, 2002.

- [78] CAREY, R. et al. The magnetic and magneto-optical properties of Co, Cr, Mn, and Ni substituted barium ferrite films. **Journal of Applied Physics**, v.10, n.15, p.6789-6791, 1994.
- [79] ULRICH, H. **Introduction to industrial polymers**. München: Hanser Publishers, 1982. 154p.
- [80] REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1995. 658p.
- [81] ZHAO, W.Y. et al. Microstructure and magnetic properties of non-stoichiometric M-type hexaferrite with barium superplus. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.295, p.21-27, 2005.
- [82] LIU, X. et al. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.195, n.2, p.452-459, 1999.
- [83] SURIG, C.; HEMPEL, K.A.; SAUER, C.H. Influence of stoichiometry on hexaferrite structure. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.157/158, p.268-269, 1996.
- [84] SURIG, C. et al. Effects of variations in stoichiometry on M-type hexaferrites. **Journal de Physique IV**, v.C1, p.315-316, 1997.
- [85] DUFOUR, J. et al. Improvement of ceramic method for synthesizing M-type hexaferrites. **Chemical Engineering Communications**, v.167, p.227-244, 1998.
- [86] BYE, G.C.; HOWARD, C.R. The synthesis of Barium hexaferrite from iron oxide and barium carbonate. **Journal of Applied Chemical Biotechnology**, v. 21, p.319-323, 1971.
- [87] STEIER, H.P.; REQUENA, J.; MOYA, J.S. Transmission electron microscopy study of barium hexaferrite formation from barium carbonate and hematite. **Journal of Materials Research**, v.14, n.9, p.3647-3652, 1999.
- [88] BENITO, G. et al. Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.234, p.65-72, 2001.

- [89] MALGHAN S.G. Comminution. In: SCHNEIDER, S. J. **Ceramic and Glasses**. Engineered Materials Handbook. v. 4. Materials Park, ASM International, 1991. p.75-82.
- [90] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 555p.
- [91] BRANDON, D.; KAPLAN, W.D. **Microstructural characterization of materials**. New York: John Wiley & Sons, 1999. 409p.
- [92] ETH ZÜRICH. **Electron Microscopy**. Disponível em: <<http://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>>. Acesso em: 16 out. 2007.
- [93] JORGE JR, A. M.; BOTTA FILHO, W.J. **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua utilização na resolução de problemas industriais**. São Carlos: UFSCAR/Departamento de Engenharia de Materiais, 2003. 137p. Apostila.
- [94] LABORATÓRIO DE FILMES FINOS - IF – USP. **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**. Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em 16 out. 2007.
- [95] MICROMERITICS. Instruction manual – Model 2200A rapid surface area analyzer, 1983.
- [96] JENA, A.; GUPTA, K. **A novel technique for surface area particle size determination of components of fuel cells and batteries**. New York: Porous Materials, Inc. Disponível em: <<http://www.pmiapp.com/publications/docs/>>. Acesso em: 16 de out. 2007.
- [97] MAGNET MAN. **How Strong are Magnets**. Disponível em: <<http://www.coolmagnetman.com/magflux.htm>>. Acesso em 16 out. 2007.
- [98] HEWLETT PACKARD. **HP 4291A RF impedance/materials analyzer – User's guide**. Yokogawa, 1994. Disponível em: <<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/04291-90011.pdf>>. Acesso em: 10 de nov. 2007.
- [99] SHENHUI, J.; DING, D.; QUANXING, J. Measurement of electromagnetic properties of materials using transmission / reflection in coaxial line. **Asia-Pacific Conference on Environmental Electromagnetics – CEEM'2003**. p.590-595, 2003.

- [100] WEIR, W. B. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. **Proceedings of the IEEE**, v.62, n.1, p.33-36, 1974.
- [101] KOBE, S.; KOLAR, D.; DROFENIK, M. Oriented dry pressing of Strontium ferrite magnets. **Journal de Physique**, v.38, p.329-332, Suppl. S., 1977.
- [102] CALLISTER JR, W.D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 524p.
- [103] VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1973. 318p.
- [104] SOUTO, P.M. **Sinterização de Mulita em Forno de Microondas**. 2005. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [105] MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v.53, p.1-10, 2007.
- [106] SELMI, F. et al. Microwave calcinations and sintering of barium strontium titanate. **Materials Letters**, v.12, p.424-428, 1992.
- [107] YAN, M.; HU, J. Microwave sintering of high-permeability  $(\text{Ni}_{0.20}\text{Zn}_{0.60}\text{Cu}_{0.20})\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$  ferrite at low sintering temperatures. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.305, p.171-176, 2006.
- [108] BIZ, H. **Processamento e caracterização de condutores de íons  $\text{O}^{2-}$  a partir de cerâmicas BIMEVOX**, 2005, 151p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [109] HASEGAWA, H.L. **Desenvolvimento do sensor baseado em eletrólito sólido de  $\beta$ -alumina para monitoramento de enxofre na indústria siderúrgica**, 2007, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

- [110] TIPPLER, P.A. **Física, Volume 2 - Gravitação, Ondas e Termodinâmica**, 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1991. 300p.
- [111] International Center for Diffraction Data. **JCPDS Powder Diffraction File**, 1980. CD-ROM.
- [112] WANG, X. et al. Preparation and characterizations of ultrafine hexagonal ferrite  $\text{Co}_2\text{Z}$  powders. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, p.248-253, 2002.
- [113] XIONG, G. et al. Characterization and size-dependent magnetic properties of  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  nanocrystals synthesized through a sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v.35, p.931-936, 2000.
- [114] NAKAMURA, T; HANKUI, E. Control of high-frequency permeability in polycrystalline (Ba,Co)-Z-type hexagonal ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.257, p.158-164, 2003.
- [115] TEMUUJIN, J. et al. Preparation and properties of ferromagnetic Z-type hexaferrite from wet milled mixtures of intermediates. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.311, p.724-731, 2007.
- [116] KUBO, et al. Particle effects on magnetic properties of  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$  fine particles. **Journal of Applied Physics**, v.57, n.1, p.4280-4282, 1985.
- [117] 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, p.3137-3139, 1987.
- [118] KAKIZAKI, K.; HIRATSUKA, N.; NAMIKAWA, T. Fine structure of acicular  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  particles and their magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.176, p.36-40, 1997.
- [119] GRUSKOVÁ, A. et al. Influence of Co-Ti substitution on coercivity in Ba ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.242-245, n.423-425, 2002.
- [120] MENDONZA-SUAREZ, G. et al. Magnetic properties and microstructure of  $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Ti}_x\text{M}_x\text{O}_{19}$  (M = Co, Zn, Sn) compounds. **Physica B**, v.339, p.110-118, 2003.

- [121] POURROY, G. et al. Cobalt ferrite  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.4 < x < 0.7$ ) with high coercive fields ( $2000 \text{ Oe} < H_C < 6000 \text{ Oe}$ ). **Journal de Physique III**, v.C1, p.327-328, 1997.
- [122] VANDERAH, T.A. et al. Crystal structures and properties of  $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_{10}\text{O}_{27}$  and  $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_1\text{O}_{20}$ . **Journal of Physics and Chemistry Solids State Chemistry**, v.58, n.9, p.1403-1415, 1997.
- [123] ZHANG, H. et al. Microstructure characterization and properties of chemically synthesized  $\text{Co}_2\text{Z}$  hexaferrite. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p.149-153, 2001.
- [124] LEE, S.G.; KWON, S.J. Saturation magnetizations and Curie temperatures of Co-Zn Y-type ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.153, p.279-284, 1996.
- [125] JACOBO, S.E. et al. Dielectric properties of Barium Hexaferrite in the microwave range. **Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1998. Annual Report**, v.1, n.25-28, p.273-376, 1998.
- [126] HAIJUN, Z. et al. Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol-gel process. **Materials Chemistry and Physics**, v.80, p.129-134, 2003.

## GLOSSÁRIO

**Coercividade** – Magnitude do campo magnético necessário para desmagnetizar um magneto saturado magneticamente.

**Domínio Magnético** – Região de alinhamento uniforme dos momentos magnéticos em uma determinada direção.

**Magnetocristalino** – Estrutura magnética correlacionada a estrutura cristalina do material magnético.

**Remanência** – Magnetização remanente do material magnético após este ser magnetizado até a saturação e o campo magnético externo utilizado para alcançar esta saturação ter sido removido.

**Saturação (Magnetização de)** – Magnetização máxima alcançada por um material magnético ao ser induzido o alinhamento de seus momentos magnéticos por um campo magnético externo de intensidade variável.

**Susceptibilidade Magnética** – Comportamento de magnetização do material magnético virgem (recém produzido ou tendo todos os seus momentos desalinhados) ao ser submetido a um campo magnético externo variável até a sua saturação magnética.

**Temperatura de Curie** – Temperatura de transição magnética de um estado ferromagnético ou ferrimagnético para um estado paramagnético.

**Temperatura de Néel** – Temperatura de transição magnética de um estado antiferromagnético para um estado paramagnético.





## APÊNDICE A

Baseado em alguns trabalhos [81-84] sobre o uso de excesso de bário na síntese de hexaferritas de bário, foi estudado este efeito para a formação da fase hexaferrita *BaM* por duas distintas rotas: o processamento por mistura de óxidos (método cerâmico tradicional) e a síntese por reação de combustão (método SHS – *Self-propagation High-temperature Synthesis*) com o uso de carbonato e nitrato de bário. Para isto, também foram utilizadas duas relações de concentração entre bário e ferro, uma estequiométrica ( $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} = 6$ ) e uma outra não estequiométrica ( $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} = 5,45$ ).

Para o processamento das hexaferritas *BaM* pelo método cerâmico tradicional foram utilizados óxidos e carbonatos e, nesse processamento, três etapas foram esperadas para a formação da fase hexaferrita, como apresentado nas equações A1 a A3. A segunda etapa é descrita pela formação da fase intermediária monoferrita  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , a qual tende a reagir com as hematitas restantes para finalmente formar a fase hexaferrita *BaM*. A relação estequiométrica desta reação é de  $n = 6$ , onde  $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$  é o fator de estequiometria.



O interesse em obter a melhoria das propriedades magnéticas das ferritas *BaM* como, por exemplo, a coercividade e a magnetização de saturação, motivou o estudo sobre a influência do excesso de bário ( $n < 6$ ). Alguns autores [81-84] têm mostrado que as melhores propriedades magnéticas das ferritas *BaM* têm sido obtidas com valores de  $n$  entre 5 e 5,5, para diferentes técnicas de processamento. Estes valores se encontram dentro da região de uma fase sólida de composição  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  no diagrama de fases, como apresentado na Figura A1. No diagrama a região de fase sólida da ferrita

BaM está compreendida entre 83,29% em mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $n = 4,98$ ) e 85,71% ( $n = 6$ ).

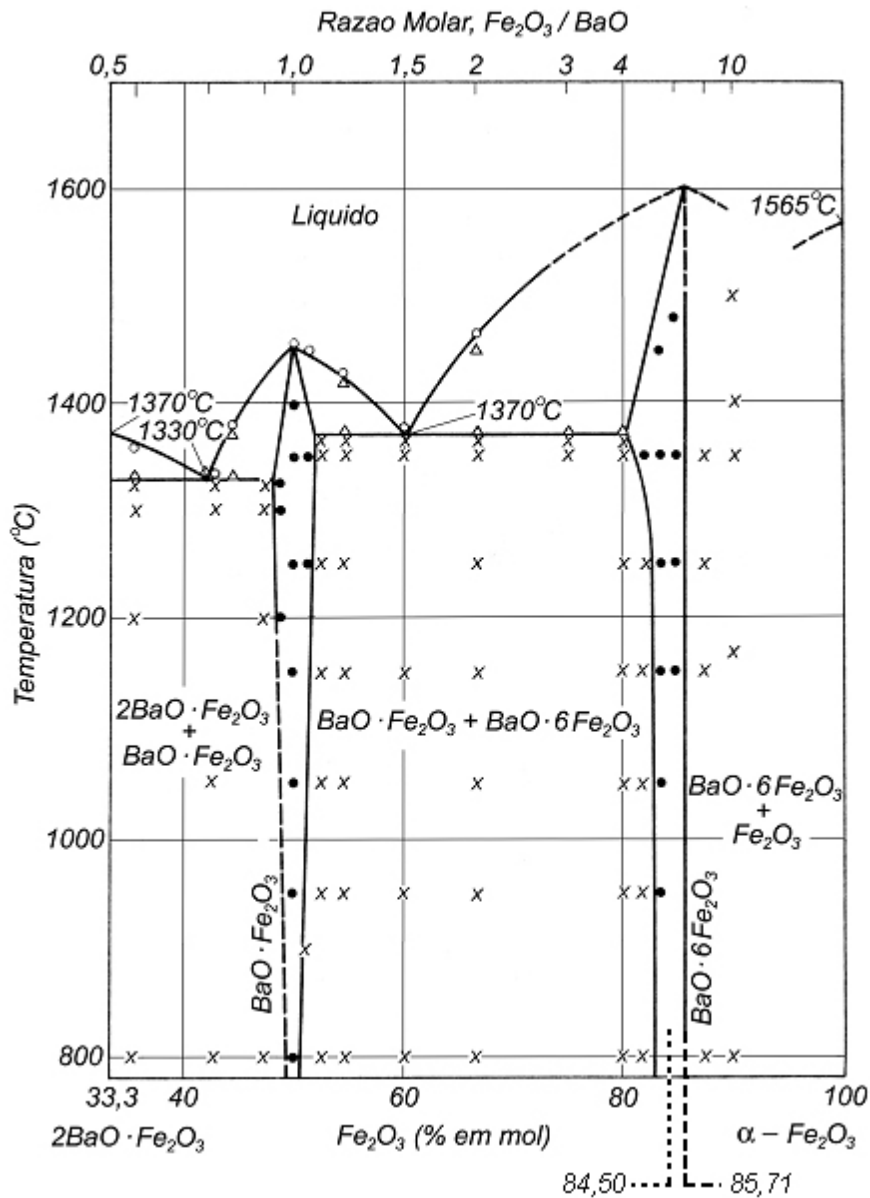


Figura A1 Diagrama de fases BaO -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [31], o qual apresenta as composições estequiométrica (— — —) (85,71%,  $n = 6$ ) e não-estequiométrica (· · ·) (84,50%,  $n = 5,45$ ) utilizadas neste trabalho: (x) representa uma região de duas fases sólidas, (•) uma região de uma fase sólida, ( $\Delta$ ) uma região de fases sólida e líquida coexistindo e (o) uma região de uma fase líquida.

*Surig* e colaboradores [83,84] mostrou que a razão da melhora das propriedades magnéticas foram obtidas com valores de  $n$  entre 5 e 5,5 devido ao maior grau de ocupação dos sítios octaédricos 12k pelos íons ferro (50% para  $n = 5,25$ ) na rede cristalina da hexaferrita *BaM*. Em seu estudo, após a preparação de hexaferritas *BaM* pelo método sol-gel com excesso de bário o material resultante foi mergulhado em ácido clorídrico a fim de eliminar a fase intermediária monoferrita  $BaFe_2O_4$ .

Neste trabalho, foi avaliado o efeito do uso do excesso de bário em 0,1% (em mol), ou seja,  $n = 5,45$  (composição central de 84,50% na região de uma fase sólida no diagrama da Figura A1) sobre as propriedades magnéticas das hexaferritas *BaM* preparadas pelo método SHS sem a etapa de “lavagem” com ácido clorídrico, conforme utilizado por *Surig* e colaboradores [83,84]. O método cerâmico tradicional de mistura de óxidos foi também utilizado para comparação na relação estequiométrica dos formadores de fase de interesse.

No processamento via método cerâmico tradicional a mistura a úmido dos reagentes ( $BaCO_3$ , Mallinckodt (99,9%), e  $\alpha-Fe_2O_3$ , J.T. Baker (99,2%)), foi realizada em um moinho de bolas por 4 horas. A mistura ocorreu em um recipiente de Polietileno, contendo álcool etílico e bolas de zircônia na proporção em massa de 4:1:1 (bolas:mistura:álcool). A amostra preparada na relação estequiométrica ( $n = 6$ ) é identificada neste trabalho por **Mix 1** e a preparada fora da estequiometria ( $n = 5,45$ ) por **Mix 1,1**.

As reações de combustão no método SHS foram realizadas com o uso da uréia ( $CO(NH_2)_2$ , Synth (99,5%)), como elemento combustível para a reação, em um recipiente de sílica vítrea sobre uma placa aquecedora. Na reação de combustão utilizando apenas nitratos ( $Ba(NO_3)_2$ , Modern Chemistry (99,9%) e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Ecibra (98,9%)) foi utilizada a seguinte relação entre os componentes ( $Ba(NO_3)_2$ :  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ :  $CO(NH_2)_2$ ): 1:12:31,7 e 1,1:12:31,9, denominados neste trabalho por **Ni 1** ( $n = 6$ ) e **Ni 1,1** ( $n = 5,45$ ) respectivamente.

A preparação da ferrita *BaM* pelo método SHS com o uso do carbonato de bário ( $BaCO_3$ ), foi realizada com a ajuda do ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ , Synth (99,5%)) para a de-carbonificação do carbonato, além da presença do nitrato

de ferro e da uréia. As relações dos componentes para esta reação foram de  $(\text{BaCO}_3: \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}: \text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ : 1:12:30 e 1,1:12:30, denominados a seguir por **C 1** ( $n = 6$ ) e **C 1,1** ( $n = 5,45$ ), respectivamente.

As calcinações dos pós em ar atmosférico foram realizadas em um forno elétrico (Lindberg) em diferentes condições de temperatura e tempo de patamar de queima. Os pós resultantes das distintas rotas de síntese foram investigados quanto as fases presentes, utilizando-se para isso um difratômetro de raios X equipado com um monocromador de carbono (Rigaku Geigerflex), e quanto a forma e tamanho médio de partículas, sendo utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV Philips XL 30 FEG) para este fim. Compactos foram obtidos por prensagem uniaxial de 20 MPa dos pós, e novamente para a identificação das fases finais resultantes da sinterização das amostras (1200°C por 2 horas) foi utilizado a difratometria de raios X.

As medidas magnéticas em temperatura ambiente das amostras em pó foram realizadas em um permeâmetro magnético (Magnetech MRP1), o qual permitiu a obtenção da curva de desmagnetização para as composições estudadas. A curva de histerese magnética não foi obtida devido o limite do campo magnético (H) do permeâmetro magnético não ser suficiente para atingir a magnetização de saturação dos pós (8,57 kOe). Para a curva de desmagnetização das amostras, a magnetização de saturação dos pós foi alcançada com o uso de um equipamento de indução magnética (Magnet Charger 1000 Joules), o qual aplica, por meio de pulsos, um campo nominal de 3,7 Teslas.

Os pós calcinados processados pelas distintas rotas de processamento com o excesso de bário ( $n = 5,45$ ) resultaram inicialmente na presença da fase monoferrita  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , a qual teve sua intensidade de difração diminuída de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. As Figuras A2 a A4 apresentam os difratogramas de raios X após calcinação em 1100°C por 2 horas e destas mesmas composições após sinterização a 1200°C por 2 horas. Nota-se que, mesmo com o favorecimento do contato entre as partículas, devido a prensagem, e a mais alta temperatura durante a sinterização, ocorre a

presença da fase intermediária acima do limite de detecção do DRX (0,5% atômico).

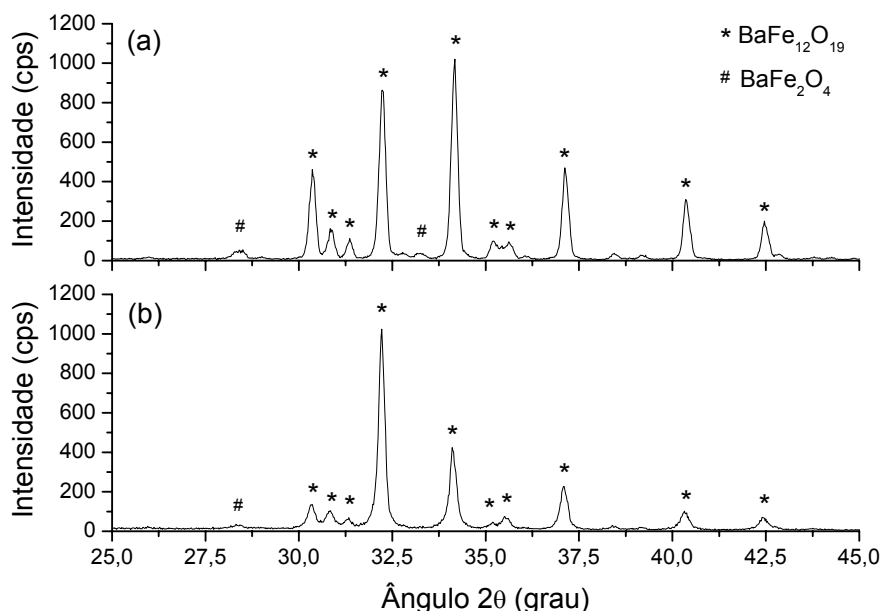


Figura A2 (a) DRX do pó de hexaferrita *BaM* obtida pelo método cerâmico tradicional e de fração estequiométrica de  $n = 5,45$ , **Mix 1,1** após calcinação a 1000°C por 6hs e (b) da pastilha de **Mix 1,1** sinterizada a 1200°C por 2hs.

A relação de  $n$  utilizada está dentro da região de uma fase sólida do diagrama de fases da Figura A1, a qual se esperava estar presente apenas a fase hexaferrita *BaM* devido a temperatura utilizada. Segundo o diagrama, a fase intermediária se dissolve para uma extensão da fase hexaferrita *BaM* ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a formação da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não ocorre. A dissociação mencionada pode explicar a migração dos átomos da fase monoferrita para a contínua formação da fase hexaferrita *BaM* com o aumento da temperatura aplicada para a calcinação e/ou sinterização.

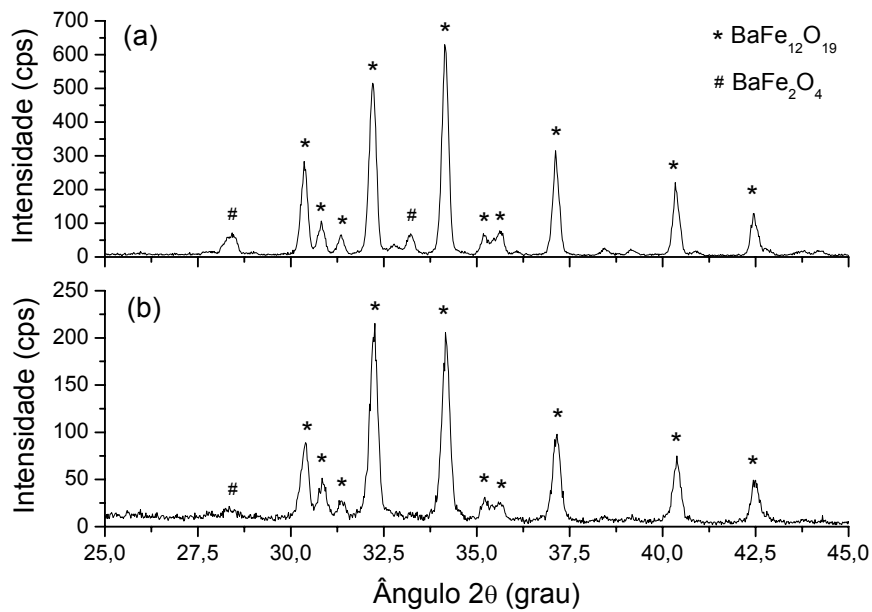


Figura A3 (a) DRX do pó de hexaferrita de Bário obtida pelo método SHS com o uso somente de nitratos e de fração estequiométrica de  $n = 5,45$  (**Ni 1,1**) após calcinação a 1100°C por 2hs e (b) da pastilha de **Ni 1,1** sinterizada a 1200°C por 2hs.

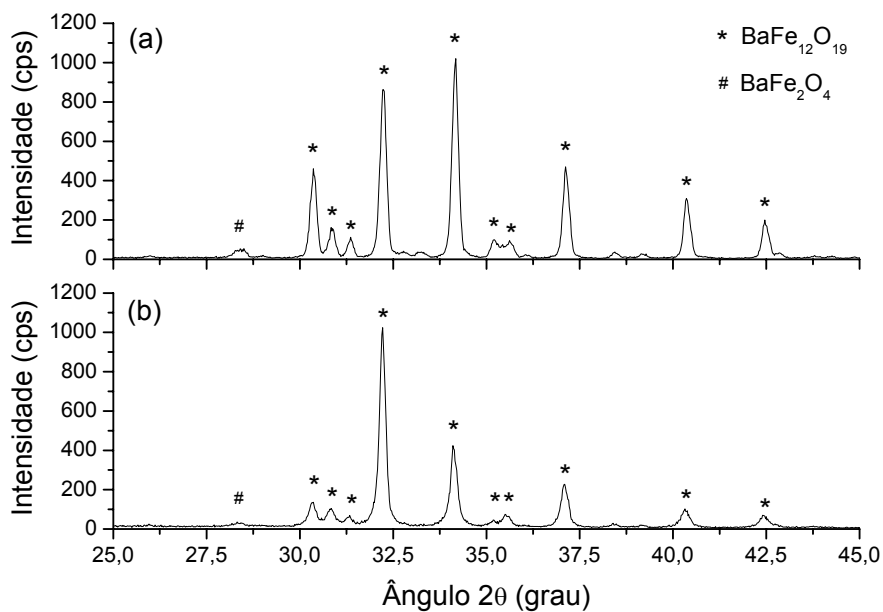


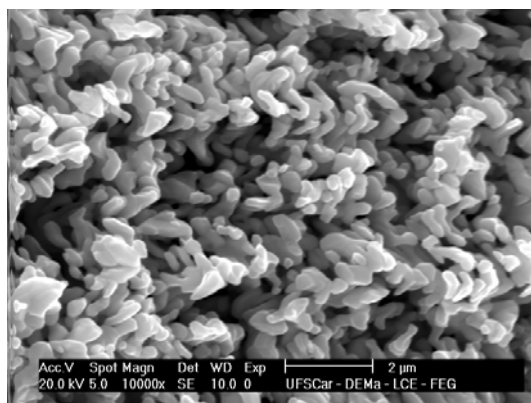
Figura A4 (a) DRX do pó de hexaferrita de Bário obtida pelo método SHS com o uso de carbonato de Bário e de fração estequiométrica de  $n = 5,45$  (**C 1,1**) após calcinação a 1100°C por 2hs e, (b) da pastilha de **C 1,1** sinterizada a 1200°C por 2hs.

As micrografias da Figura A5 ilustram a forma e características das partículas constituintes dos pós preparados com a relação estequiométrica de  $n = 5,45$  e  $n = 6$  pelos diferentes métodos de processamento. As imagens foram obtidas na mesma magnificação de 10.000x, nas quais pode-se observar uma distribuição mais homogênea e de menor tamanho médio de partículas (aproximadamente 400nm) nos pós obtidos pela mistura de óxidos, em relação aos pós obtidos pelo método SHS.

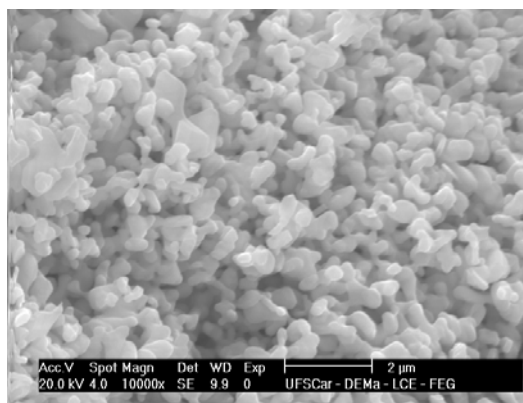
Os pós preparados via método SHS apresentam além de tamanho médio de partículas maiores (aproximadamente 800 nm) maior grau de aglomeração, diferentemente dos pós **Mix 1** e **Mix 1,1**. Tanto o tamanho médio das partículas como a aglomeração ocasionaram alteração nas propriedades magnéticas do pó como pode-se observar nos resultados apresentados a seguir.

Com o intuito de comparação, foi realizado em conjunto com as amostras processadas pelo método SHS e mistura de óxidos, medidas magnéticas em uma amostra comercial, denominada **Fer**. A Figura A6 (a) ilustra as curvas de histerese magnética e de desmagnetização da amostra **Fer**, obtidas pelo permeâmetro magnético. A desmagnetização foi realizada após a amostra ser submetida a um pulso de magnetização de 3,7 Teslas nominal. O permeâmetro magnético pode ser utilizado para obter curvas de histerese magnética a temperatura ambiente, porém o limite de campo magnético (H) aplicável por este equipamento é limitado o que, para determinadas amostras, é insuficiente para se alcançar a magnetização de saturação ( $\sigma_s$ ) da amostra magnética. Um exemplo desta condição é apresentado na Figura A6 (a). Das medidas de desmagnetização é possível se obter além da indução magnética remanente ( $B_R$ ), a coercividade ( $H_C$ ) e o valor do produto de B por H máximo ( $BH_{Máx}$ ). As curvas de desmagnetização de todas as amostras estudadas são apresentadas na Figura A6 (b).

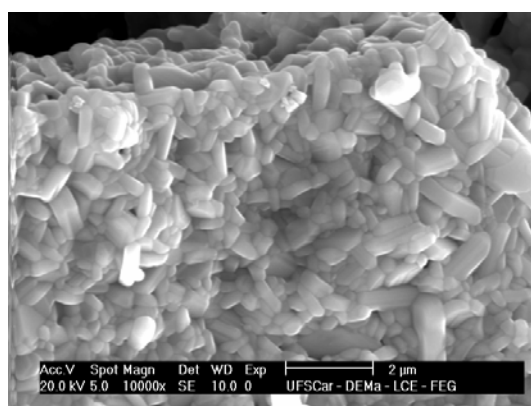




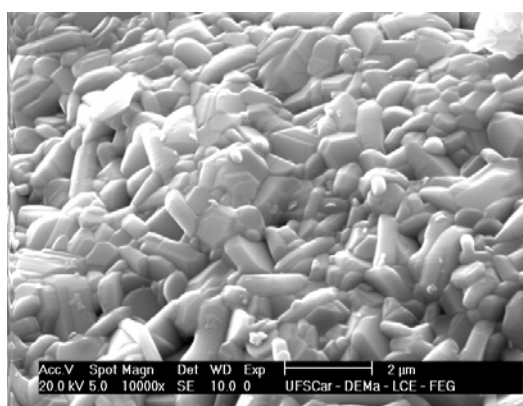
(a) Mix 1



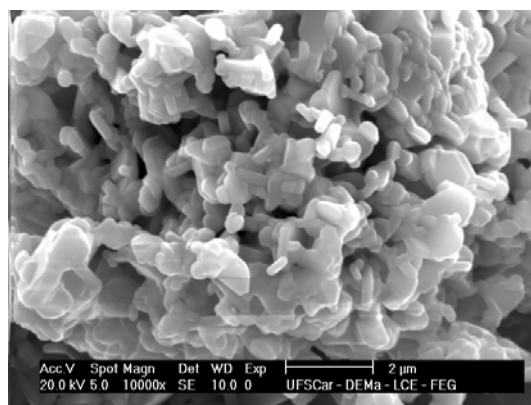
(b) Mix 1,1



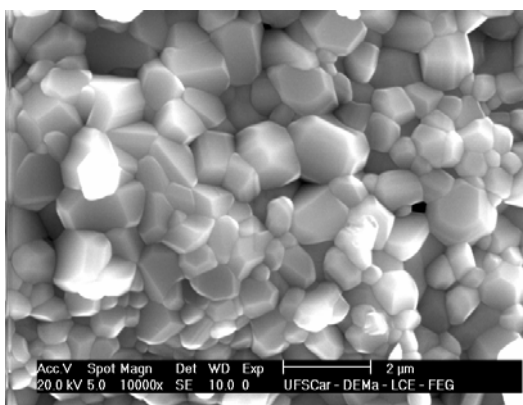
(c) Ni 1



(d) Ni 1,1



(e) C 1



(f) C 1,1

Figura A5 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV de diferentes composições de hexaferrita *BaM* em pó (estequiométrica e não estequiométrica) preparadas por mistura de óxidos, (a) e (b), e reação de combustão (c), (d), (e) e (f).

A Figura A7 ilustra o comportamento do produto entre a os valores de indução magnética da amostra e o campo magnético aplicado sobre esta ( $B \times H$ ). Os pontos apresentados na Figura A7 foram gerados pelo ajuste das curvas experimentais da Figura A6 (b) por uma expressão exponencial associada. Os valores de indução magnética remanente, coercividade e  $BH_{M\acute{a}x}$  foram extraídas dos gráficos das Figuras A6 (b) e A7 e são apresentados na Tabela A1.

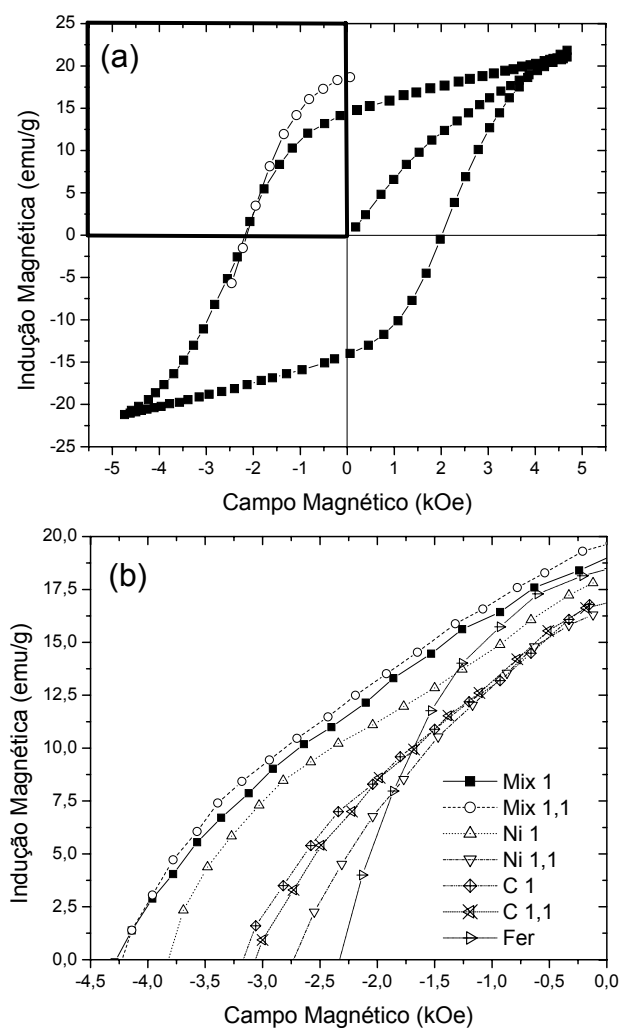


Figura A6 (a) Curva de histerese magnética (■) e de desmagnetização (o) da amostra comercial **Fer**. (b) Curvas de desmagnetização para as diversas ferritas *BaM*, inclusive a comercial apresentada no item (a). Obs. Todas as medidas magnéticas foram obtidas a temperatura ambiente.

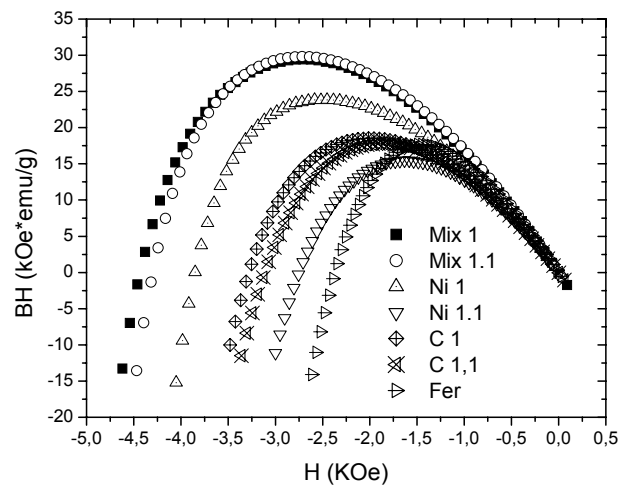


Figura A7 Curvas do produto entre a indução magnética sobre a amostra (B) e o campo magnetizante (H) para as distintas amostras. Os pontos foram obtidos das curvas de desmagnetização apresentadas na Figura 6A (a).

Tabela A1 Propriedades magnéticas das hexaferritas *BaM* em pó obtidas dos gráficos das Figuras A6 (a) e A7.

Amostra	$H_c$ (kOe)	$B_R$ (emu/g)	$BH_{Máx}$ (MOe*emu/g)
Mix 1	4,28	19,01	0,87
Mix 1,1	4,21	19,62	0,88
Ni 1	3,82	18,02	0,70
Ni 1,1	2,72	16,52	0,46
C 1	3,17	17,23	0,56
C 1,1	3,05	16,88	0,53
Fer	2,32	18,30	0,52

As propriedades magnéticas dos pós de hexaferrita *BaM* indicam uma influência negativa da fase monoferrita não magnética. Isto foi mais evidente para as amostras preparadas pelo método de reação por combustão, sendo mais discrepante para as reações com o uso de nitratos, gerando uma redução de 28,8% no valor de coercividade e 35,13% no valor de  $BH_{Máx}$ . Para os pós

**Mix 1** e **Mix 1,1** as curvas de desmagnetização praticamente coincidiram e suas propriedades magnéticas foram bastante próximas, indicando que a quantidade remanescente da fase intermediária na amostra **Mix 1,1** afetou pouco suas propriedades, apresentando valor de indução magnética remanente levemente maior que a amostra **Mix 1** de relação estequiométrica de  $n = 6$ .

Os mais elevados valores de coercividade, indução remanente e  $BH_{Máx}$  das amostras processadas pelo método cerâmico tradicional em relação aos pós preparados pelo método SHS, se deve também ao menor tamanho médio das partículas, assim como ao menor grau de aglomeração destas. Isto é válido para partículas com tamanho médio abaixo de  $1\mu m$ , cujas partículas apresentam monodomínios magnéticos, e acima da escala nanométrica, onde elas começam a exibir um comportamento superparamagnético.

O uso da relação estequiométrica  $n = 5,45$  resultou na coexistência da fase intermediária  $BaFe_2O_4$  após a calcinação dos pós produzidos pelo método cerâmico tradicional e pelo método SHS. Esta fase permanece presente mesmo após a sinterização de pastilhas obtidas com estes pós já calcinados, apesar do diagrama de fases apresentar uma região de uma fase sólida da hexaferrita *BaM*. Nota-se que esta fase tende a se dissolver para a fase hexaferrita *BaM* de acordo com a temperatura de calcinação e/ou a temperatura de sinterização. O uso das relações estequiométricas  $n < 6$  são favoráveis às propriedades magnéticas, contanto que se elimine a fase intermediária não magnética como comprovado aqui, onde a fase  $BaFe_2O_4$  foi prejudicial mesmo em pequenas concentrações. Os efeitos da não estequiometria nos processos de produção pelo método SHS demonstram ser mais prejudiciais sobre as propriedades magnéticas dos pós em relação ao método cerâmico tradicional, provavelmente devido ao maior tamanho de partículas e maior aglomeração, o que resulta em menores valores de indução magnética remanente, coercividade e  $BH_{Máx}$ .



## APÊNDICE B

Após a escolha das melhores condições de mistura no moinho de bolas (razão entre esferas:pó:álcool de 4:1:1 por 4 hs), o pó resultante foi submetido a diferentes condições de temperatura e tempo de calcinação. Para a avaliação das condições de formação das fases requeridas, foi utilizado um difratômetro de raios X equipado com um monocromador de grafite (Rigaku Geigerflex), capaz de filtrar as difrações oriundas da fluorescência dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

A Figura B1 ilustra os difratogramas de hexaferritas de bário calcinadas em diferentes temperaturas e patamares de queima. As taxas de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  foram usadas em todas as calcinações.

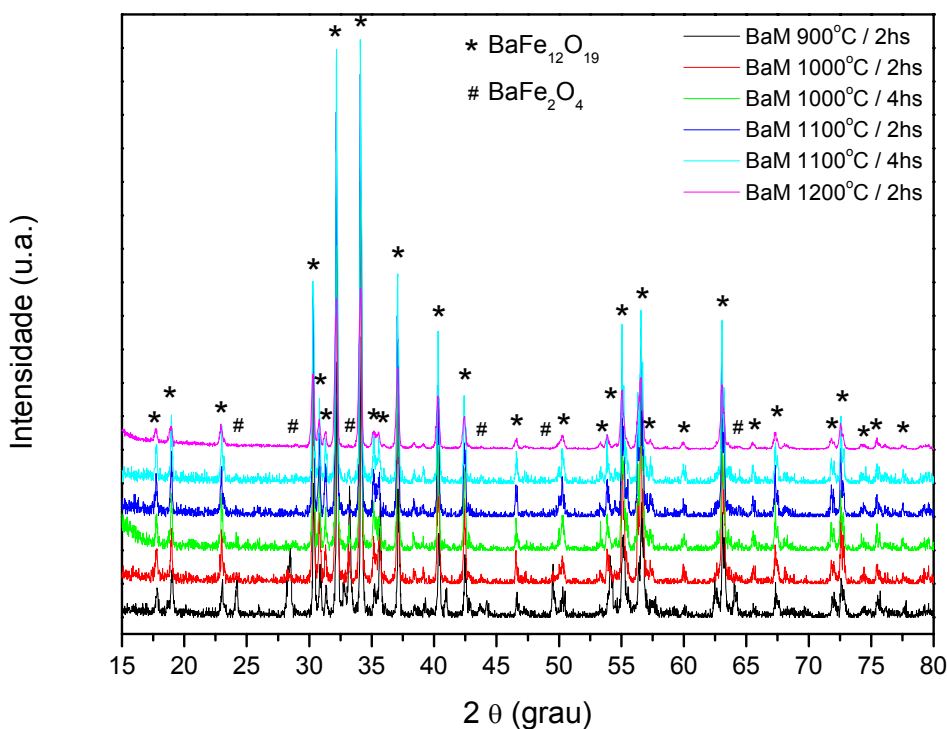


Figura B1 Difratogramas de raios X de hexaferritas calcinadas em diferentes temperaturas e patamares de queima.

A total eliminação da fase intermediária  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ , levando-se em consideração o limite de detecção do difratômetro de raios X (0,5% atômico), somente foi alcançado no processo de calcinação a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 hs.

Acima do tempo de patamar por 2 hs em 1200°C a calcinação não foi significativa para a dissociação das fases distintas das hexaferritas em pós dopadas com cobalto, titânio e ambos os elementos simultaneamente. Isto é comprovado pelos difratogramas comparativos de hexaferritas calcinadas em 1200° por 2 hs e em mesma temperatura por 6 hs, apresentados nas Figuras B2 a B5 para as hexaferritas sem dopantes e as dopadas substitucionalmente:  $\text{BaTi}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaCo}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$  e  $\text{BaCo}_1\text{Ti}_1\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ .

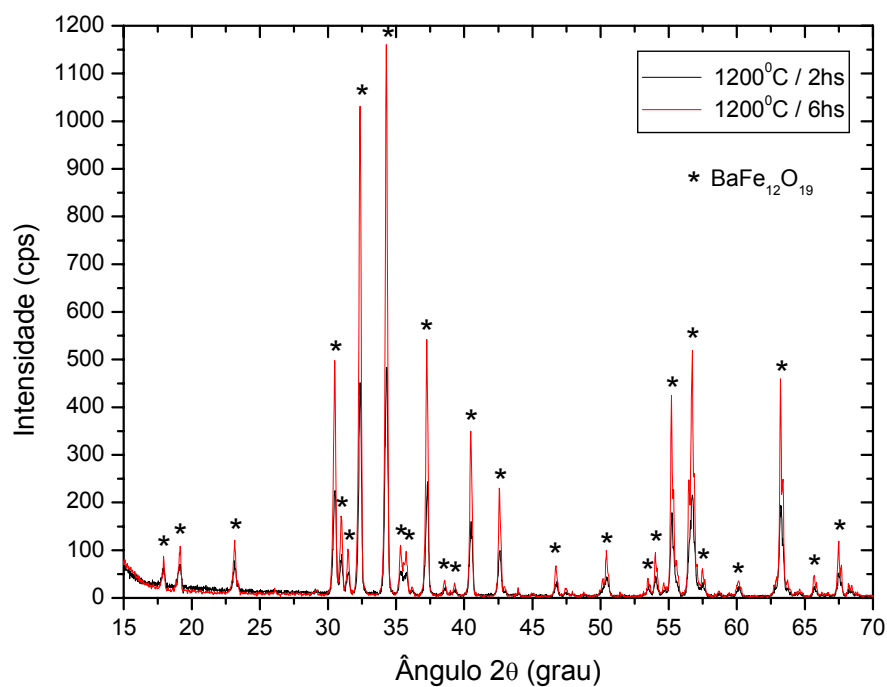


Figura B2 Difratogramas de raios X de hexaferritas sem dopantes calcinadas com diferentes tempos de queima a 1200°C (2 hs e 6 hs).

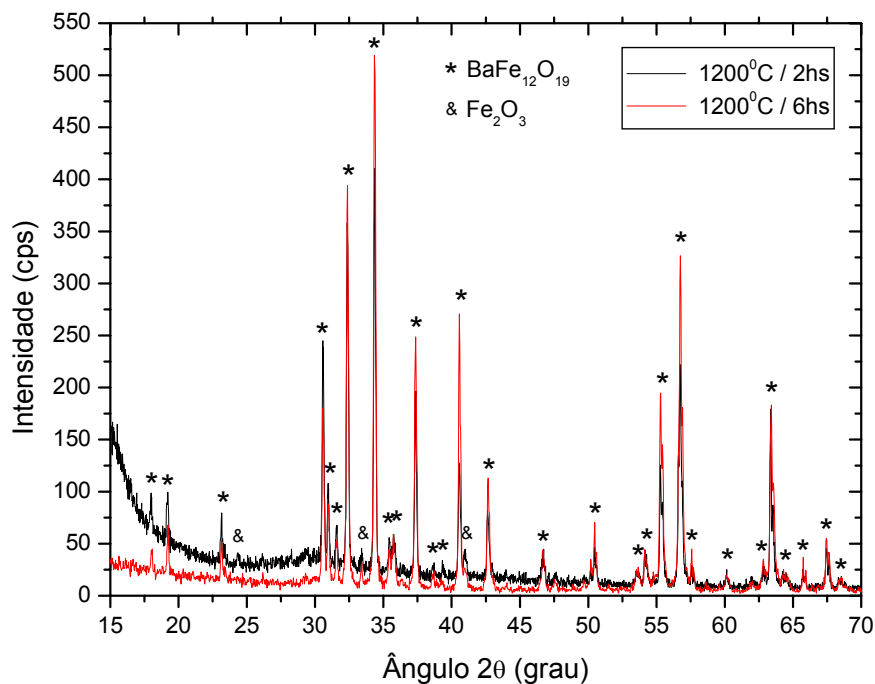


Figura B3 Difratomogramas de raios X de hexaferritas dopadas com titânio ( $\text{BaTi}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ ) calcinadas com diferentes tempos de queima a  $1200^\circ\text{C}$  (2 hs e 6 hs).

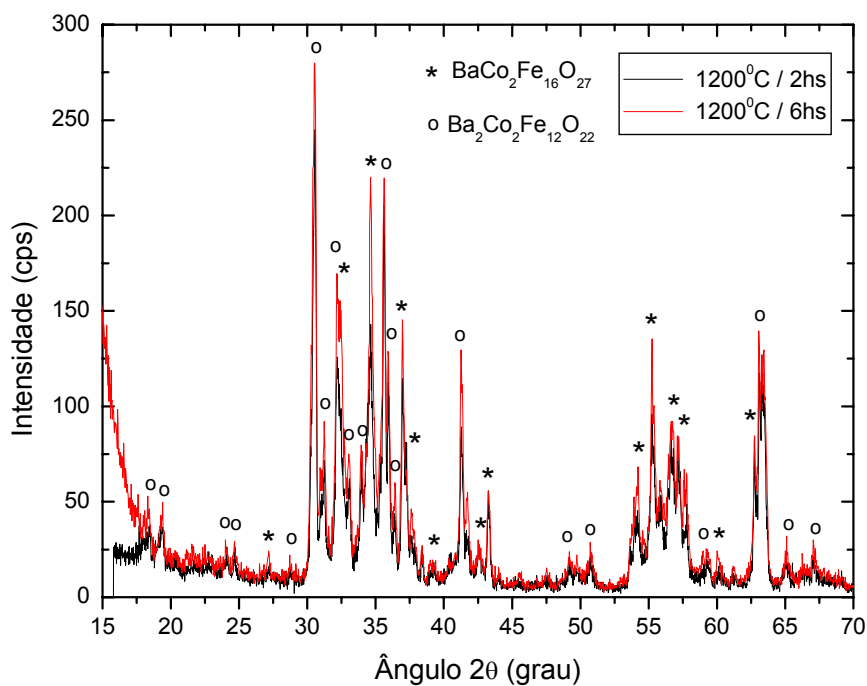


Figura B4 Difratomogramas de raios X de hexaferritas dopadas com cobalto ( $\text{BaCo}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ ) calcinadas com diferentes tempos de queima a  $200^\circ\text{C}$  (2 hs e 6 hs).



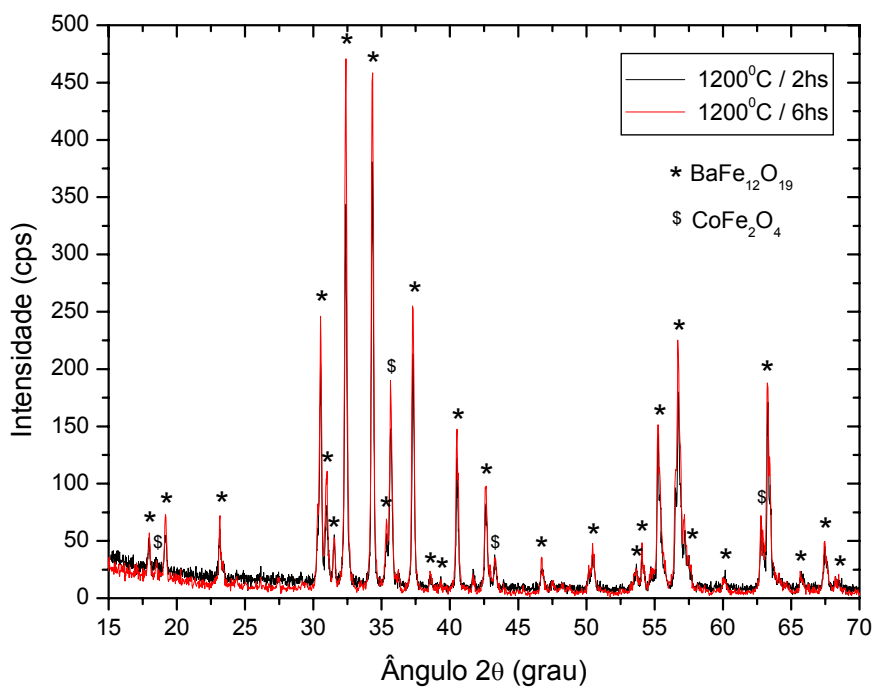


Figura B5 Difratomogramas de raios X de hexaferritas dopadas com cobalto e titânio ( $BaTi_1Co_1Fe_{10}O_{19}$ ) calcinadas com diferentes tempos de queima a  $1200^\circ\text{C}$  (2 hs e 6 hs).

Baseado nos resultados de difratometria de raios X apresentados, a condição de calcinação em  $1200^\circ\text{C}$  por 2 hs foi escolhida para o uso nas demais condições de dopagem. A formação de fases distintas das hexaferritas do tipo *M* durante a calcinação, apresentada nos difratogramas das Figuras B2 a B5 estão discutidas no subcapítulo 4.1.

## APÊNDICE C

A escolha da proporção entre os pós de hexaferrita de bário e resina epóxi para preparação do compósito, baseou-se em medidas de permeabilidade com o analisador de sinais HP 4291A. Foram avaliados toróides apenas de resina epóxi e de dois grupos de toróides com distintas proporções de pós de hexaferrita de bário. Uma com proporção percentual em massa de 25 / 75 de pó de hexaferrita de bário BaM (sem dopantes) para resina epóxi e outro com a razão de 50 / 50.

As Figuras C1 a C3 ilustram os valores de permeabilidade e tangente de perdas para ambos os compósitos entre as frequências de 0,1 GHz a 1,8 GHz.

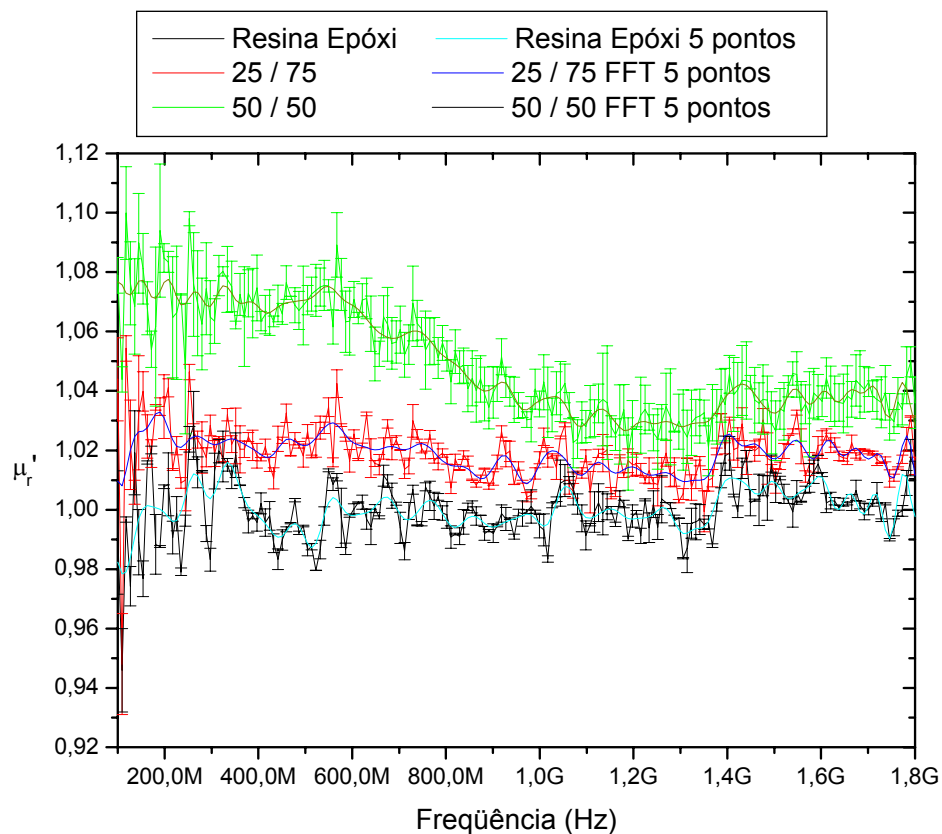


Figura C1 Valores da parte real da permeabilidade relativa com a frequência para compósitos com diferentes proporções em massa entre pó de hexaferrita / resina epóxi e de resina epóxi apenas.

Para uma melhor visualização do comportamento de cada propriedade dos compósitos, um ajuste por transformada de Fourier, a cada cinco pontos (FFT 5), foi realizado e ilustrado na mesma Figura. O mesmo ajuste foi adotado para as medidas das demais amostras discutidas no Capítulo 4.

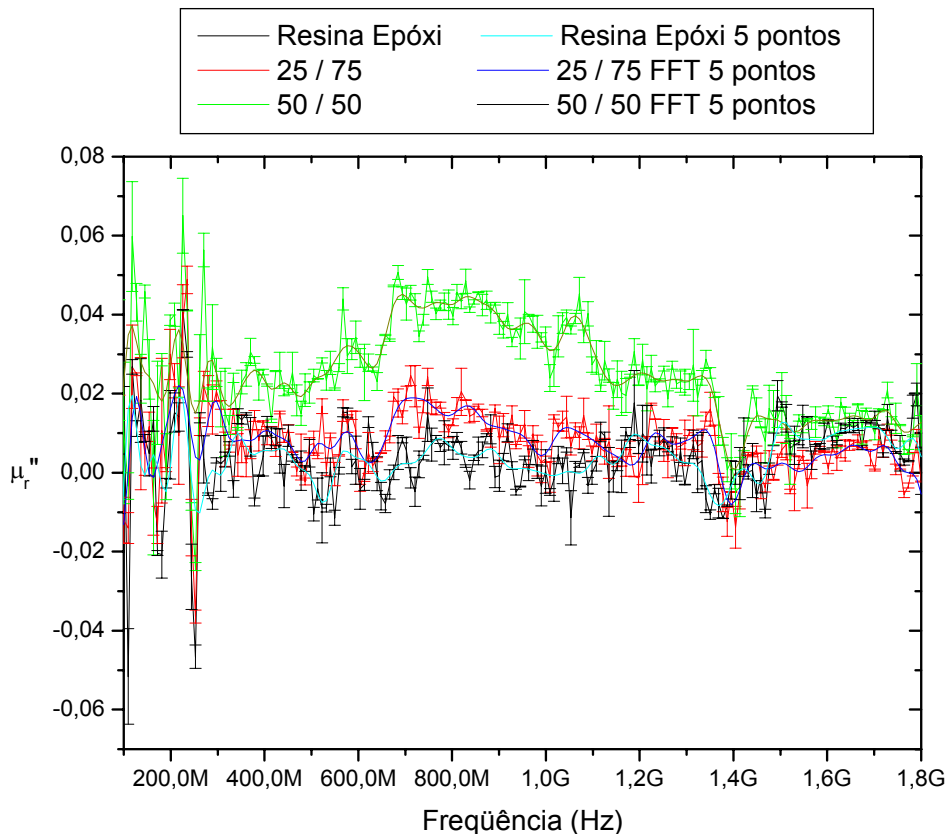


Figura C2 Valores da parte imaginária da permeabilidade relativa com a frequência para compósitos com diferentes proporções em massa entre pó de hexaferrita / resina epóxi e de resina epóxi apenas.

Os resultados apresentados nas Figuras C1 a C3 indicam que a contribuição de 25% em massa de pó de hexaferrita no compósito não é suficiente para que a capacidade dissipativa do material ( $\mu''$ ) seja substancialmente superior a de uma resina pura, na faixa de frequência analisada. Com isso, mesmo este compósito tendo uma sensível capacidade de armazenamento ( $\mu'$ ) maior que a da resina epóxi, a tangente de perdas

deste compósito mantêm-se também pouco efetiva na absorção de ondas eletromagnéticas em relação a resina epóxi pura.

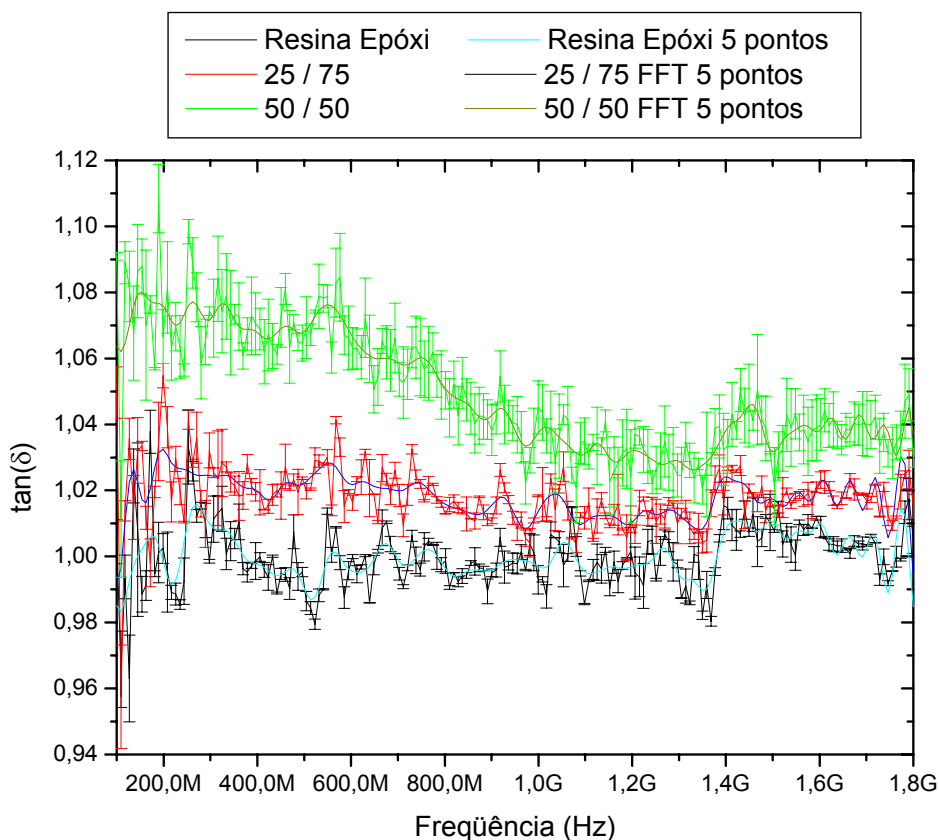


Figura C3 Valores da tangente de perdas com a frequência para compósitos com diferentes proporções em massa entre pó de hexaferrita / resina epóxi e de resina epóxi apenas.

Uma vez que, quanto maior a capacidade de armazenagem e de dissipação de energia, maior é a eficiência de um absorvedor de radiação eletromagnética, a escolha do compósito com proporção percentual em massa de 50 / 50 é vantajosa por apresentar permeabilidade superior em toda a faixa de frequência avaliada. Mesmo que a banda de frequência de maior absorção das hexaferritas se encontre distante desta faixa, quanto maior for a região de frequência que esta absorva, mesmo sendo da ordem de alguns decibéis, melhor é a sua capacidade isoladora frente ao não uso deste material.

Baseado nos resultados discutidos neste apêndice, compósitos de proporção percentual em massa de 50 / 50 dos demais pós de hexaferritas dopadas e resina epóxi foram preparados e avaliados em frequências na faixa de microondas.

## APÊNDICE D

A fim de avaliar os efeitos de um campo magnético externo sobre a conformação de pós de hexaferritas antes da prensagem isostática e, conseqüentemente, sobre as propriedades magnéticas das pastilhas sinterizadas, foi acoplado à prensa uniaxial uma bobina, a qual esteve conectada a uma fonte de alta tensão, como ilustrado na Figura D1.

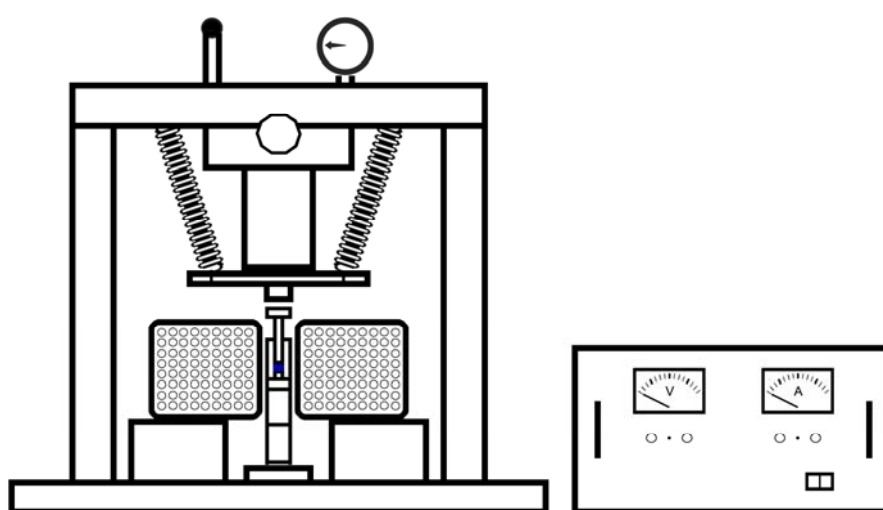


Figura D1 Prensa uniaxial acoplada a uma bobina com sua fonte de alta tensão. Esquema fora de escala.

A conformação uniaxial sob a influência de um campo magnético foi realizada em um molde cilíndrico ( $\phi = 13$  mm) de aço inoxidável paramagnético para minimizar o espalhamento das partículas de hexaferrita sobre a superfície interna do molde. O molde foi posicionado no centro da bobina toroidal e a conformação com o campo magnético atuante ocorreu com uma pressão de 15 MPa. Após a remoção do campo magnético, a pastilha foi removida do molde, prensada isostaticamente em 300 MPa e sinterizada. As condições de sinterização das pastilhas foram: taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min e 10°C/min, respectivamente, e patamar de queima de 2 hs a 1300°C.

A bobina toroidal ilustrada na Figura D1 possui 380 espiras em cabo de cobre de 6,5 mm de espessura e é alimentada por uma fonte de fundo de

escala 40 V por 100 A. O campo magnético gerado por esta bobina foi estimado com o uso da equação D1 para um solenóide, em função da corrente fornecida pela fonte [9].

$$H = \frac{N_{esp} \mu_0}{2\sqrt{r_0^2 + L^2}} I \quad (D1)$$

Os termos  $N_{esp}$ ,  $L$  e  $r_0$  da equação D1 representam o número de espiras (380), o comprimento da bobina (160 mm) e o raio da bobina (82,5 mm), respectivamente.

Com base no uso seguro do equipamento, esquematizado na Figura D1, primeiramente foram realizados testes de conformação das amostras **BaM** e **Fer** com duas intensidades distintas de campo magnético; uma na qual foi utilizada tensão de 10 V para obter 60 A e outra com tensão 80 V para gerar corrente de 80 A. A partir da equação D1 foram obtidas as correntes elétricas de 60 A e 80 que correspondem às intensidades de campo magnético de aproximadamente 0,8 kOe e 1 kOe, respectivamente. Os *loops* de histerese magnética das duas pastilhas conformadas sob a presença de campo magnético, comparadas com uma pastilha **BaM** conformada sem a presença de um campo magnético, são ilustrados na Figura D2.

Ao comparar as histereses magnéticas da Figura D2, comprova-se que há um aumento da indução magnética de saturação e da remanência das pastilhas quando estas são conformadas em presença de campo magnético e, quanto mais intenso é este campo, maior é o incremento da indução magnética resultante das pastilhas sinterizadas. A presença do campo magnético durante a conformação favorece o alinhamento das partículas na direção do campo, a qual é perpendicular às faces planas das pastilhas. Esta direção de alinhamento das partículas é a mesma direção aplicada pelas bobinas do permeâmetro magnético durante a obtenção do *loop* de histerese magnética.

Este efeito é mais nítido nos *loops* de histerese magnética das pastilhas **BaM** em relação às pastilhas **Fer**. Isto ocorre devido ao fato do pó calcinado e moídos de **BaM** ter um menor tamanho médio de partículas e menor estado de

aglomeração que o pó **Fer**, como se observa na Figura 4.6. A aglomeração dificulta o alinhamento das partículas pelo campo magnético externo.

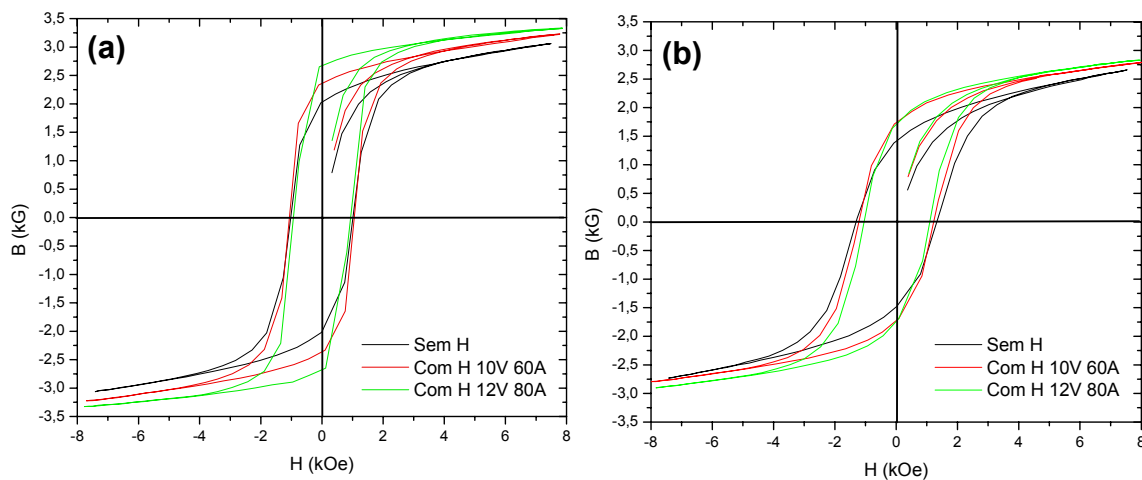


Figura D2 *Loops* de histerese magnética de hexaferritas (a) **BaM** e (b) **Fer** conformadas uniaxialmente sem campo magnético e conformadas sob duas condições distintas de intensidade do campo magnetizante, e posteriormente sinterizadas em forno elétrico a 1300°C.

Uma vez que a anisotropia magnetocristalina e/ou o tamanho das partículas não foram alterados pelo campo magnético externo, a coercividade das partículas não foi alterada.

As Figuras D3, D4 e D5 ilustram respectivamente os *loops* de histerese magnética das pastilhas **Ti**, **Co** e **CT** em comparação as respectivas pastilhas conformadas sob campo magnético gerado por uma corrente de 80 A. Em todas as figuras, a indiferença do campo magnético durante a conformação das pastilhas sobre a coercividade é observada, como previsto.

A dificuldade de orientação das partículas magnéticas devido à alta aglomeração, como descrito por *Kobe* e colaboradores [100] em estudos com hexaferritas de estrôncio, é razão pela qual as induções magnéticas de saturação das amostras de hexaferrita dopadas não terem alcançado valores significativamente elevados, como ocorreu neste trabalho com as pastilhas **BaM**. O estado de aglomeração dos pós das hexaferritas podem ser observadas pelas micrografias apresentadas nas Figuras 4.7 a 4.11.



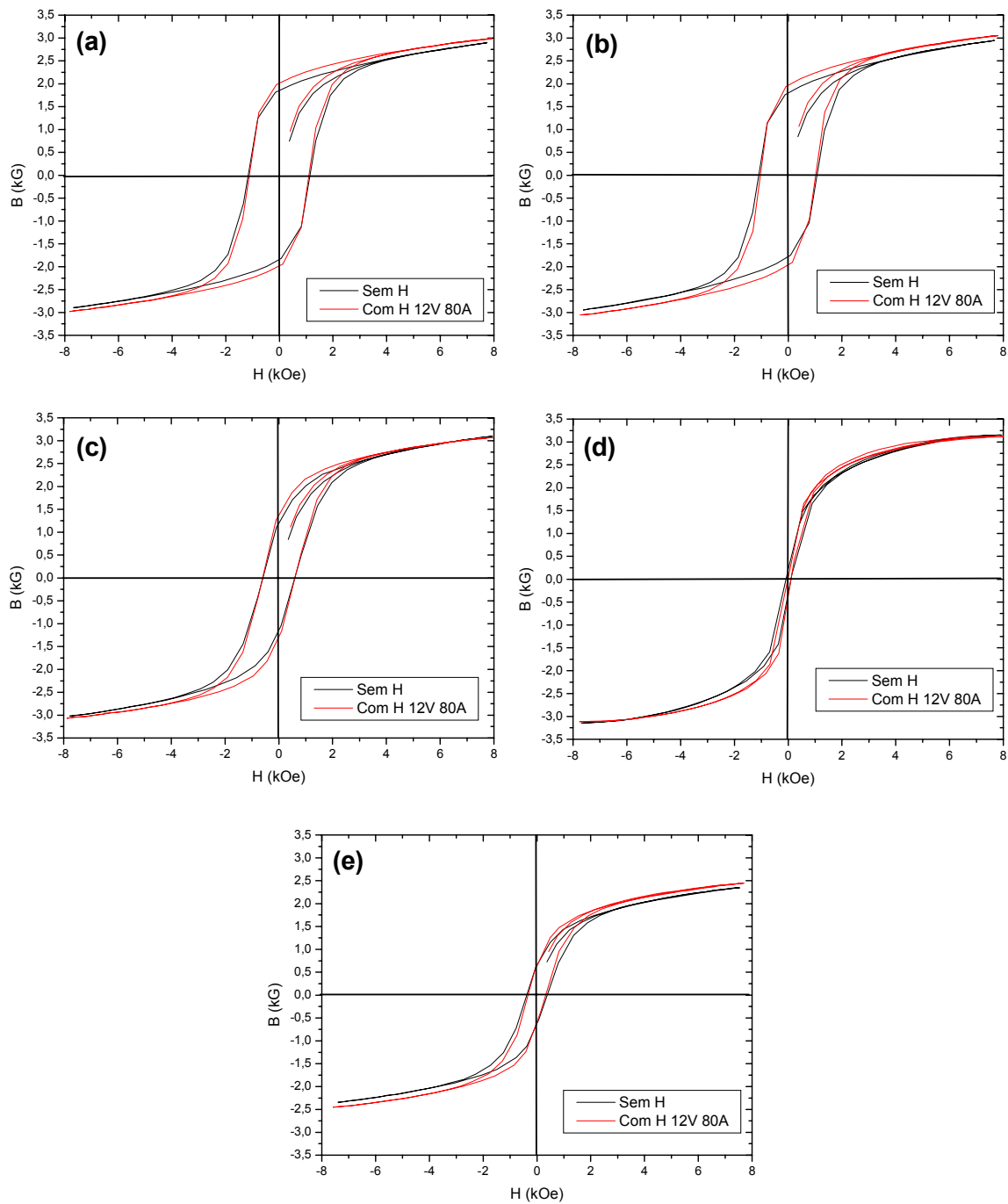


Figura D3 *Loops* de histerese magnética de hexaferritas (a) **Ti2**, (b) **Ti4**, (c) **Ti6**, (d) **Ti8** e (e) **Ti10**; conformadas uniaxialmente sem e com campo magnético, e sinterizadas em forno elétrico a 1300°C.

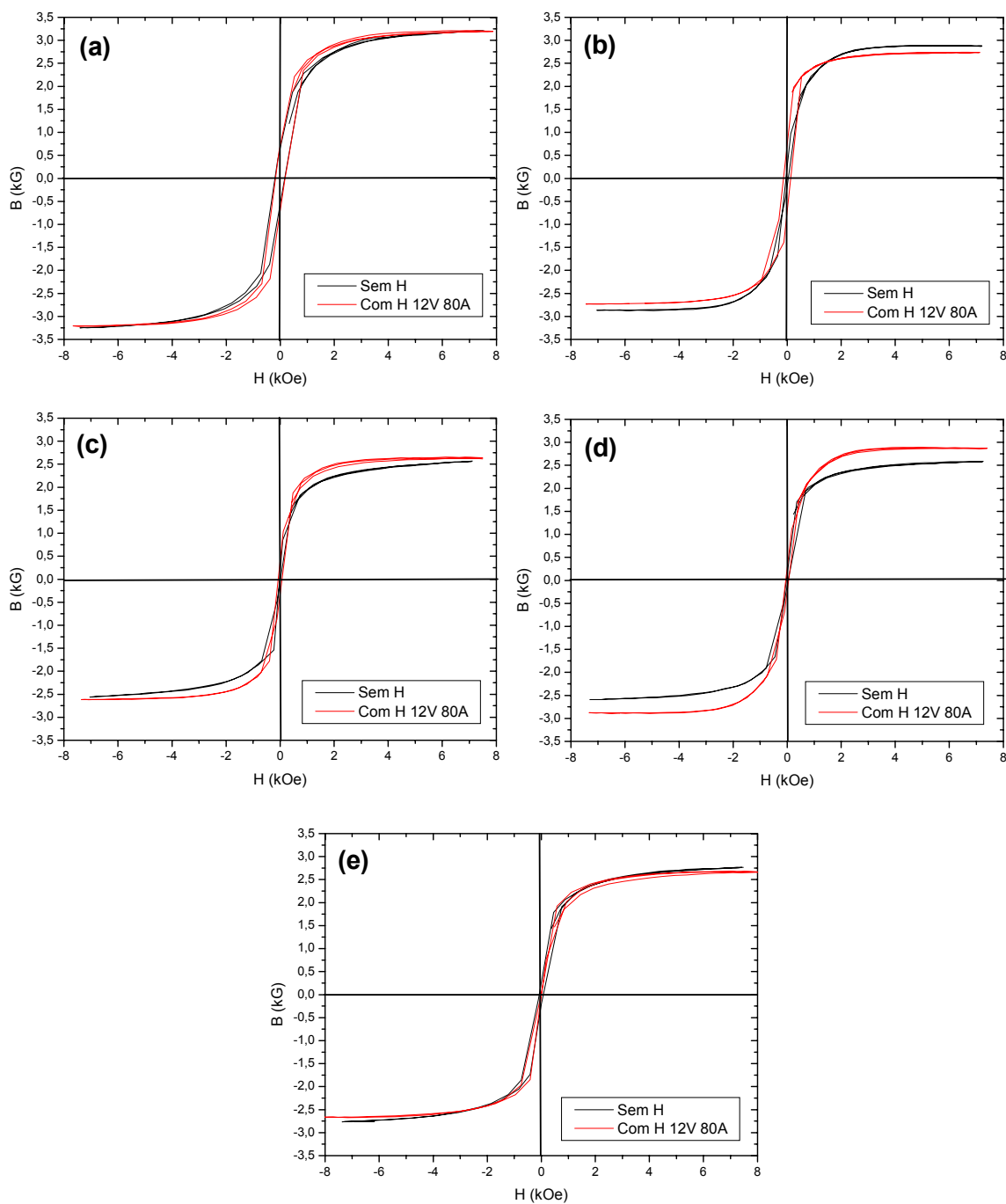


Figura D4 *Loops de histerese magnética de hexaferritas (a)  $\text{Co}_2$ , (b)  $\text{Co}_4$ , (c)  $\text{Co}_6$ , (d)  $\text{Co}_8$  e (e)  $\text{Co}_{10}$ ; conformadas uniaxialmente sem e com campo magnético, e sinterizadas em forno elétrico a  $1300^\circ\text{C}$ .*

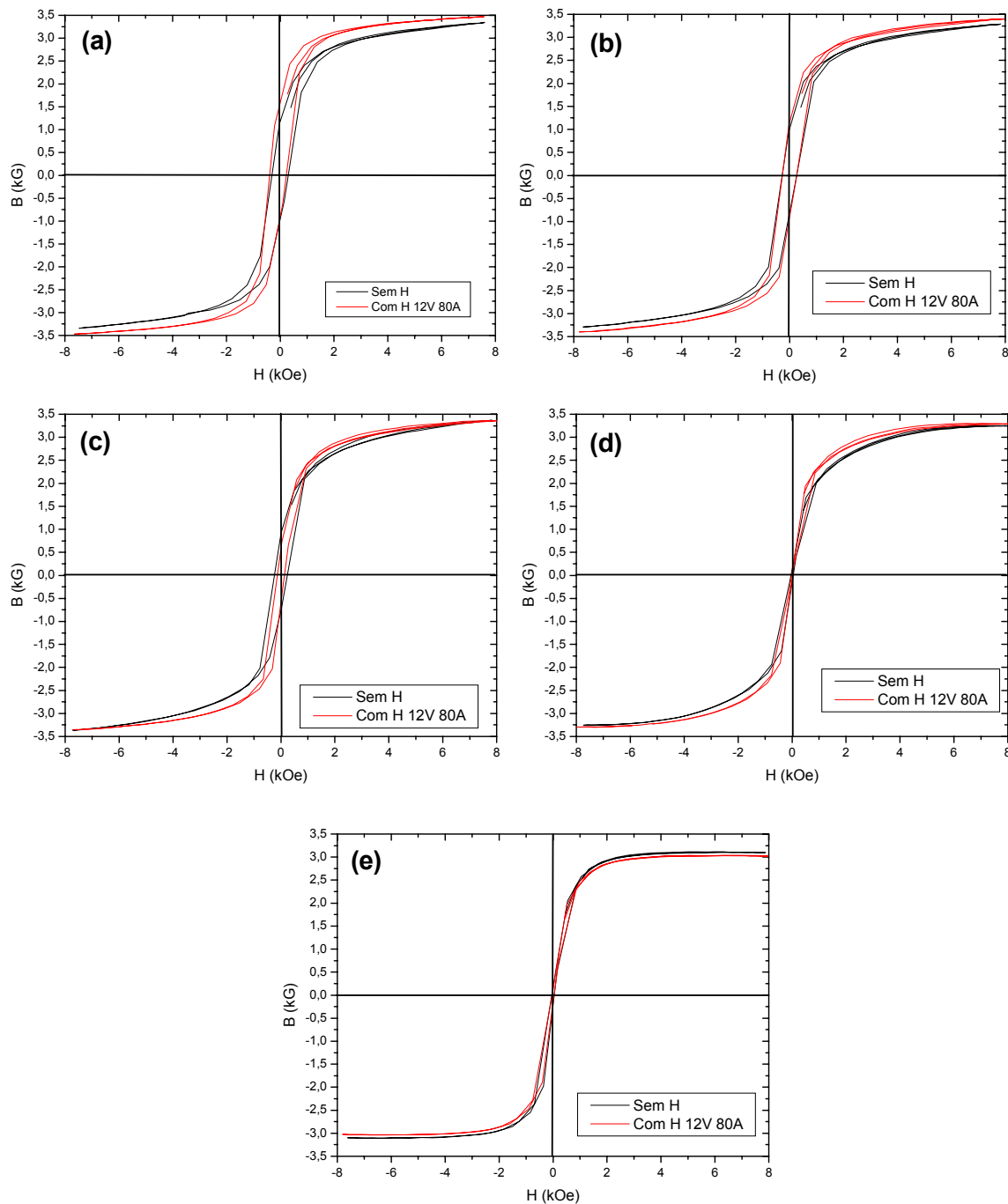


Figura D5 *Loops de histerese magnética de hexaferritas (a) CT2, (b) CT4, (c) CT6, (d) CT8 e (e) CT10; conformadas uniaxialmente sem e com campo magnético, e sinterizadas em forno elétrico a 1300°C.*

A indução magnética pode também ser influenciada pela porosidade das pastilhas, como discutido subcapítulo 4.4 onde as propriedades magnéticas de pastilhas de hexaferritas sinterizadas em diferentes fornos foram abordadas.

Por esta razão são apresentadas na Figura D6 as densidades aparentes (%DA) das pastilhas conformadas com e sem a presença do campo magnético sinterizadas.

Considerando que as densidades aparentes das pastilhas **Ti** e **CT**, conformadas em presença do campo magnético, tiveram seus valores muito próximas ou dentro da margem de erro dos valores das pastilhas correspondentes conformadas sem campo magnético, a pequena elevação dos valores de indução magnética de saturação (quando houve) se deve ao alinhamento das partículas e/ou aglomerados.

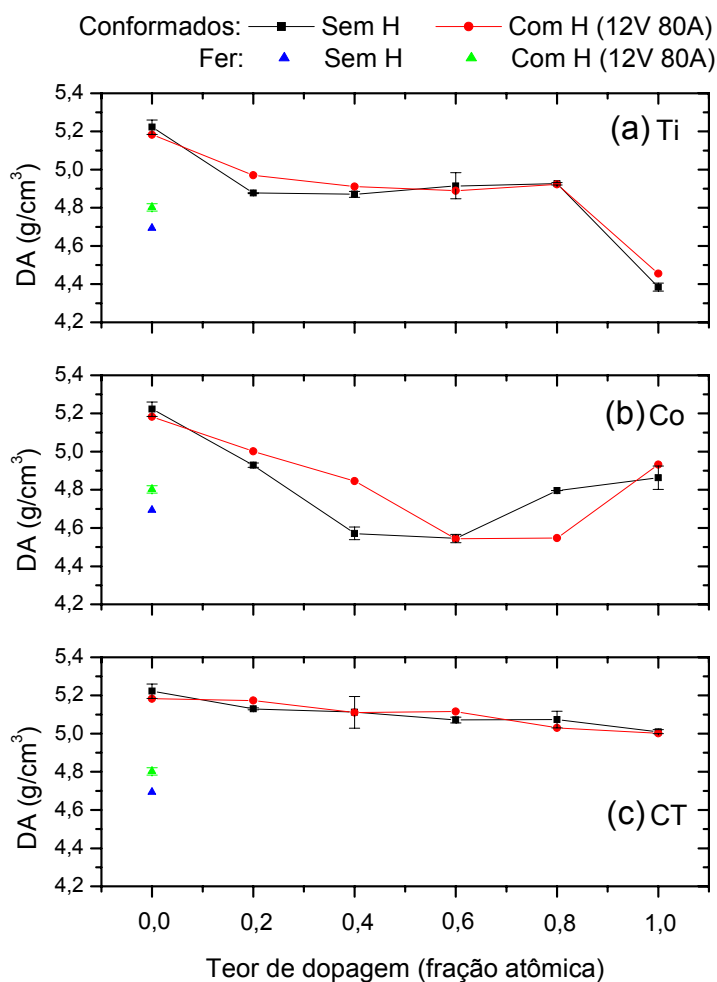


Figura D6 Densidades aparentes das pastilhas conformadas uniaxialmente sem e com campo magnético, sinterizadas em forno elétrico. (a) dopadas com titânio, (b) dopadas com cobalto e (c) co-dopadas com cobalto e titânio.

A Figura D6 mostra que a pastilha **Co4** conformada sob a presença do campo magnético teve densidade aparente significativamente maior que a pastilha **Co4** conformada sem campo magnético. Porém, a sua indução magnética de saturação foi sensivelmente menor, ou seja, para esta pastilha a conformação sob campo magnético externo e a elevada densificação não foram capazes de elevar a capacidade de alinhamento dos momentos magnéticos.

Diferente da pastilha **Co4**, a pastilha **Co8** conformada com o campo magnético externo teve uma densidade aparente menor que da pastilha **Co8** conformada sem campo magnético. No entanto, a sua indução magnética de saturação foi significativamente maior. Neste caso, pressupõe-se que o campo magnético externo foi eficiente no alinhamento das partículas e/ou aglomerados durante a conformação. Tal eficiência pode ter levado a capacidade de alinhamento dos domínios magnéticos a suprimir os efeitos degradativos da porosidade na estrutura da pastilha.