

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

SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE MICRO-ONDAS DA HEXAFERRITA DE
BÁRIO DOPADA COM CROMO

Walter da Silva Castro

São Carlos

2014

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

**SINTERIZAÇÃO EM FORNO DE MICRO-ONDAS DA HEXAFERRITA DE
BÁRIO DOPADA COM CROMO**

Walter da Silva Castro

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.

Orientadora: Dr.^a Ruth H. G. A. Kiminami

Co-orientador: Dr. Ronaldo Ribeiro Corrêa

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2014

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

C355sf Castro, Walter da Silva.
Sinterização em forno de micro-ondas da hexaferrita de bário dopada com cromo / Walter da Silva Castro. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
133 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Sinterização. 2. Micro-ondas. 3. Hexaferritas. 4. Propriedades magnéticas. I. Título.

CDD: 671.373 (20^a)

DEDICATÓRIA

A toda a minha família, pelo amor, apoio e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Maranhão (2005).

Especialista em Comunicação de Dados pela Universidade Federal do Maranhão (1997).

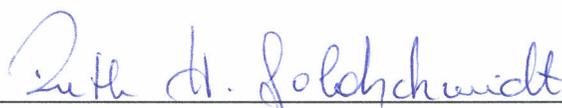
Professor do Centro Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (1996).

Engenheiro Eletricista na CVRD (1985), Eletronorte (1988) e C.L.A. (1991).

Engenheiro Eletricista pela Universidade Federal do Maranhão (1984).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
WALTER DA SILVA CASTRO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 01 DE AGOSTO DE 2014.

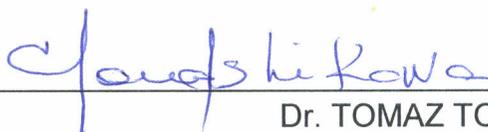
BANCA EXAMINADORA:



Dra. RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI
ORIENTADORA
UFSCar



Dr. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
UFSCar



Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA
UFSCar



Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO
USP



Dra. POLLYANE MÁRCIA DE SOUTO
UTFPR

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

À minha esposa Abilene e aos meus filhos Walter e Andressa, pelo amor e compreensão.

Aos meus pais, Guilherme Gomes de Castro (in memoriam) e Celina Marcelina da Silva, pela educação, pelo apoio moral e pelos princípios que levarei por toda a vida. Aos meus irmãos, pelo convívio agradável e ajuda quando necessária.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Ruth H. G. A. Kiminami, pela confiança, orientação e incentivo em todos os momentos desta empreitada.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ribeiro Corrêa, pelas discussões e incentivo.

Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira do DF/UFSCar, e aos alunos Leonardo José Dalla Costa e Ricardo José da Silva Afonso pela colaboração nos ensaios magnéticos.

Ao IFMA pelo incentivo à qualificação e ao DEMa/UFSCar pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

A todo o corpo docente do PPG-CEM/UFSCar, por ter propiciado a realização deste objetivo.

À Supergauss Produtos Magnéticos LTDA, pela doação de material para desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro e incentivo à pesquisa.

A toda a equipe da professora Ruth, pela colaboração nos experimentos e pelo conhecimento compartilhado. E, finalmente, a todos os amigos que direta ou indiretamente, participaram desta grande conquista.

RESUMO

A hexaferrita de bário (BaM) é um material cerâmico magnético de estrutura cristalina hexagonal muito utilizada como magneto permanente, em dispositivos eletroeletrônicos, meios de gravação magnética, absorvedores de radiação eletromagnética, etc. As propriedades da hexaferrita de bário estão fortemente relacionadas com sua composição, tipo de dopantes e variáveis de processamento. O óxido de cromo é um material antiferromagnético, mas sua utilização como dopante da hexaferrita de bário pode levar a um aumento da magnetização de saturação e diminuição da coercividade, qualidades estas desejáveis para sua utilização em mídia de gravação magnética. Diversos trabalhos reportam o efeito da adição de alguns agentes dopantes na hexaferrita de bário processada por vários métodos e sinterizada em forno convencional, visando à melhoria das propriedades magnéticas; entretanto nenhum estudo sistemático da sinterização da hexaferrita de bário dopada com cromo em forno de micro-ondas foi realizado. Neste trabalho, uma hexaferrita de bário comercial foi misturada com óxido de cromo variando de 0 a 3g. Cada mistura foi conformada por prensagem isostática a 200 MPa, e então sinterizada em forno convencional (60 min) e de micro-ondas (30 min) a 1100, 1200, 1240 e 1280°C, com taxas de aquecimento de 10°C/min e 50°C/min respectivamente, visando à obtenção de materiais com altas taxas de densificação e reduzido crescimento de grãos. Os materiais obtidos foram caracterizados por energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), área superficial específica pelo método BET, densidade aparente (D_A), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Os resultados mostraram que a sinterização por micro-ondas da hexaferrita de bário sem e com adição de óxido de cromo favoreceu à formação de microestruturas homogêneas, a densidades semelhantes em relação à sinterização convencional e, em um tempo de queima de 80% menor. Na temperatura de 1280°C, a amostra BaMCr4 sinterizada por micro-ondas, obteve elevados valores de magnetização de saturação e remanência, sendo

superiores aos valores das demais amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas nessa temperatura.

MICROWAVE SINTERING OF CHROMIUM-DOPED BARIUM HEXAFERRITE

ABSTRACT

Barium hexaferrite (BaM) is a magnetic ceramic material with a hexagonal crystal structure, which is widely used as a permanent magnet and in electronic devices, magnetic recording media, electromagnetic wave absorbers, etc. The properties of barium hexaferrite are strongly dependent on its composition, type of doping agents, and processing variables. Chromium oxide is an antiferromagnetic material, which, when used as a dopant in barium hexaferrite, can increase the latter's saturation magnetization and decrease its coercivity, making it suitable for use in magnetic recording media. The literature reports on several studies about the effect of the addition of dopants on barium hexaferrite sintered in a conventional furnace, aiming to improve its magnetic properties. However, no studies so far have focused specifically on microwave-sintered chromium oxide-doped barium hexaferrite. In this work, a commercial barium hexaferrite was mixed with chromium oxide ranging from 0 to 3g. Each mixed powders were pressed isostatically at 200 MPa and sintered in a conventional furnace (60 min) and a microwave oven (30 min) at 1100, 1200, 1240 and 1280°C, applying heating rates of 10°C/min and 50°C/min, respectively, to obtain highly dense materials with small grain sizes. The resulting materials were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), specific surface area by the BET method, apparent density, scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The results indicated that sintering barium hexaferrite microwave with and without the addition of chromium oxide yields materials with a homogeneous microstructure and densities similar to those obtained by conventional sintering, which can be achieved in an 80% shorter firing time. At 1280°C, the microwave sintered BaMCr4 sample exhibited higher levels of saturation magnetization and remanence than those of the other samples conventionally and microwave sintered at this temperature.

PUBLICAÇÕES

- Castro, W. S., Corrêa, R. R., de Oliveira, A. J. A., Kiminami, R. H. G. A. Síntese por reação por combustão de nanopós de hexaferrita de estrôncio dopada com cromo. *Cerâmica* 60, 254-258, 2014.
- Castro, W. S., Corrêa, R. R., de Oliveira, A. J. A., Kiminami, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas da hexaferrita de bário dopada com Cr_2O_3 , sinterizada por micro-ondas. Aceito na *Revista Cerâmica* em 10/10/2014.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1 Ferritas	07
2.2 Estrutura cristalina	11
2.3 Hexaferrita de bário	14
2.4 Sinterização	37
2.4.1 Micro-ondas	38
2.4.2 Sinterização por micro-ondas	41
2.4.3 Sinterização híbrida por micro-ondas	46

3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Materiais	49
3.2 Metodologia	49
3.2.1 Processamento dos pós	51
3.2.2 Caracterização dos pós	52
3.2.2.1 Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X	52
3.2.2.2 Difração de raios X dos pós	52
3.2.2.3 Área superficial específica	54
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos pós	54
3.2.3 Compactação dos corpos de prova	55
3.2.4 Tratamento térmico ou sinterização	55
3.2.4.1 Dilatometria	55
3.2.4.2 Sinterização convencional	56
3.2.4.3 Sinterização por micro-ondas	57
3.2.5 Caracterização física e microestrutural	57
3.2.5.1 Densidade aparente	57
3.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura	58
3.2.5.3 Magnetometria de amostra vibrante	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Caracterização dos pós	61
4.1.1 Análise química por espectrometria eletrônica de raios X	61

4.1.2 Difração de raios X dos pós	63
4.1.3 Área superficial específica	64
4.1.4 Caracterização microestrutural dos pós	65
4.2 Sinterização convencional	68
4.2.1 Ensaio por dilatométrica	68
4.2.2 Difração de raios X das amostras sinterizadas em forno convencional	69
4.2.3 Caracterização física	74
4.3 Sinterização por micro-ondas	76
4.3.1 Difração de raios X das amostras sinterizadas por micro-ondas	76
4.3.2 Caracterização física	81
4.4 Caracterização microestrutural	83
4.4.1 Caracterização microestrutural da hexaferrita de bário sem e com adição de cromo, sinterizadas em forno convencional	83
4.4.2 Caracterização microestrutural da hexaferrita de bário sem e com adição de cromo, sinterizadas por micro-ondas	89
4.5 Caracterização magnética	101
5 CONCLUSÕES	119
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tipos e composições da hexaferritas.	10
Tabela 2.2 - Distribuição dos momentos magnéticos da hexaferrita de bário por célula unitária.	13
Tabela 2.3 - Propriedades magnéticas da BaM em função da razão molar Fe/Ba, para um campo magnético aplicado de 14 kOe.	20
Tabela 2.4 - Propriedades magnéticas da BaM obtidas pelo processo de microemulsão para um campo magnético aplicado de 15kOe.	21
Tabela 2.5 - Propriedades magnéticas da BaM em função do aumento do tamanho de partícula.	22
Tabela 2.6 - Propriedades magnéticas da BaM dopada com cromo para um campo magnético externo aplicado de 9kOe.	33
Tabela 3.1 - Códigos de identificação das amostras.	51
Tabela 4.1 - Composição da hexaferrita de bário comercial.	62
Tabela 4.2 - Tamanho de cristalito e tamanho médio das partículas.	65
Tabela 4.3 - Variação do tamanho médio de grão das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional.	85
Tabela 4.4 - Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr2 sinterizadas convencionalmente.	86
Tabela 4.5 - Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr3 sinterizadas convencionalmente.	88

Tabela 4.6 - Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr4 sinterizadas convencionalmente.	89
Tabela 4.7 - Variação do tamanho médio de grão das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas por micro-ondas.	91
Tabela 4.8 - Variação do tamanho médio das amostras BaMCr2 sinterizadas por micro-ondas.	92
Tabela 4.9 - Variação do tamanho médio das amostras BaMCr3 sinterizadas por micro-ondas.	93
Tabela 4.10 - Variação do tamanho médio das amostras BaMCr2 sinterizadas por micro-ondas.	94
Tabela 4.11 - Propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240°C.	107
Tabela 4.12 - Propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1280°C.	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de materiais magnéticos e comportamento da susceptibilidade magnética destes materiais.	05
Figura 2.2 - Diagrama de composição das hexaferritas de bário.	09
Figura 2.3 - Diagrama pseudo-binário de fases da hexaferrita de bário.	11
Figura 2.4.- Estrutura dos blocos R e S da hexaferrita de bário, com todos os íons.	12
Figura 2.5 - Estrutura cristalina da hexaferrita de bário, com a disposição de seus íons e a orientação dos íons de ferro nos diferentes sítios da rede.	13
Figura 2.6 - Ímãs de ferritas de bário para diversas aplicações.	15
Figura 2.7 - Variação da coercividade em função do aumento da quantidade de cromo para várias temperaturas.	31
Figura 2.8 - Variação da remanência em função do aumento da quantidade de cromo para várias temperaturas.	31
Figura 2.9 - Comportamento da magnetização de saturação e coercividade da hexaferrita de bário.	34
Figura 2.10 - Magnetização de saturação da $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ em função do conteúdo de cromo.	36
Figura 2.11 - Onda eletromagnética.	38
Figura 2.12 - Espectro eletromagnético.	39
Figura 2.13 - Mecanismo de aquecimento da água devido ao campo das micro-ondas.	43

Figura 2.14 - Interação das micro-ondas com os materiais.	46
Figura 2.15 - Esquema de sinterização híbrida por micro-ondas de amostras cerâmicas.	47
Figura 2.16 - Susceptor de SiC.	48
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia adotada no processamento e caracterização da hexaferrita de bário dopada com cromo.	50
Figura 4.1 - Espectros da hexaferrita de bário obtidos por EDX.	62
Figura 4.2 - Difractogramas dos pós da hexaferrita de bário e do óxido de cromo.	63
Figura 4.3 - Difractogramas dos pós da hexaferrita de bário sem e com óxido de cromo.	64
Figura 4.4 - Micrografia do pó de hexaferrita de bário comercial.	66
Figura 4.5 - Micrografia do pó de óxido de cromo.	67
Figura 4.6 - Curvas de retração por dilatométrica das amostras de hexaferrita de bário sem e com óxido de cromo.	68
Figura 4.7 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário, sinterizadas em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.	70
Figura 4.8 - Difractogramas da amostra BaMCr ₂ sinterizada convencionalmente a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.	70
Figura 4.9 - Difractogramas da amostra BaMCr ₃ sinterizada convencionalmente a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.	71
Figura 4.10 - Difractogramas da amostra BaMCr ₄ sinterizada convencionalmente a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.	71
Figura 4.11 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1100°C/1h.	72

Figura 4.12 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1200°C/1h.	73
Figura 4.13 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1240°C/1h.	73
Figura 4.14 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1280°C/1h.	74
Figura 4.15 - Densidade relativa das hexaferritas de bário sem e com dopante, sinterizada em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.	75
Figura 4.16 - Difractogramas das hexaferritas de bário, sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.	76
Figura 4.17 - Difractogramas das amostras BaMCr ₂ sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.	77
Figura 4.18 - Difractogramas das amostras BaMCr ₃ sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.	77
Figura 4.19 - Difractogramas das amostras BaMCr ₄ sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.	78
Figura 4.20 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1100°C/30min.	79
Figura 4.21 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1200°C/30min.	79
Figura 4.22 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1240°C/30min.	80
Figura 4.23 - Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1280°C/30min.	80

Figura 4.24 - Densidade relativa das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.	82
Figura 4.25 - Micrografias das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional.	84
Figura 4.26 - Micrografias das amostras BaMCr2 sinterizadas em forno convencional.	86
Figura 4.27 - Micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional.	87
Figura 4.28 - Micrografias das amostras BaMCr4 sinterizadas em forno convencional.	88
Figura 4.29 - Micrografias das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas por micro-ondas.	90
Figura 4.30 - Micrografias das amostras BaMCr2 sinterizadas por micro-ondas.	91
Figura 4.31 - Micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas por micro-ondas.	92
Figura 4.32 - Micrografias das amostras BaMCr4 sinterizadas por micro-ondas.	93
Figura 4.33 - Figura 4.33 Mapeamento dos elementos constituintes da amostra BaMCr4 sinterizada em forno convencional a 1280°C/1h.	95
Figura 4.34 - Mapeamento dos elementos constituintes da amostra BaMCr4 sinterizada em forno de micro-ondas a 1280°C/30min.	96

- Figura 4.35 - Tamanho médio de grãos x temperatura das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas em forno convencional. 97
- Figura 4.36 - Tamanho médio de grãos x composição das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas em forno convencional. 98
- Figura 4.37 - Tamanho médio de grãos x temperatura das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas por micro-ondas. 99
- Figura 4.38 - Tamanho médio de grãos x composição das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas por micro-ondas. 100
- Figura 4.39 - Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas nas temperaturas de 1240 e 1280°C. 102
- Figura 4.40 - Curvas de histerese das amostras BaMCr2 sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C. 103
- Figura 4.41 - Curvas de histerese das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C. 104
- Figura 4.42 - Curvas de histerese das amostras BaMCr4 sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C. 105
- Figura 4.43 - Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante após sinterização convencional a 1240°C/1h. 109
- Figura 4.44 - Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional a 1280°C/1h. 110
- Figura 4.45 - Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas por micro-ondas a 1240°C/30min. 111

- Figura 4.46 - Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas por micro-ondas a 1280°C/30min. 112
- Figura 4.47 - Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno convencional a 1240°C/1h. 114
- Figura 4.48 - Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno convencional a 1280°C/1h. 114
- Figura 4.49 - Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno de micro-ondas a 1240°C/30min. 115
- Figura 4.50 - Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno de micro-ondas a 1280°C/30min. 116

SÍMBOLOS E ABREVIações

Alargamento do pico de raios X	B
Ângulo de difração	Θ
Área de seção transversal de um corpo	A
Área superficial	S_{BET}
Campo elétrico	E
Coercividade	H_C
Comprimento de onda	λ
Comprimento final	L_f
Comprimento inicial	L_o
Constante anisotrópica magnetocristalina	K
Constante de Planck	h
Constante dielétrica	ϵ'
Corrente elétrica	I
Densidade	ρ
Densidade aparente	DA
Densidade relativa	D_r
Densidade teórica	D_t
Diâmetro esférico equivalente	D_{BET}

Difração de raios X	DRX
Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	EDX
Espessura	e
Fator de dissipação	Tan δ
Fator de perdas	ϵ''
Hematita	Fe ₂ O ₃
Hexaferrita de bário	BaFe ₁₂ O ₁₉
Carbonato de bário	BaCO ₃
Óxido de cromo	Cr ₂ O ₃
Frequência	f
Grama	g
Hexaferrita de bário	BaM
Hexaferrita de bário com 0,2g de óxido de cromo	BaMCr2
Hexaferrita de bário com 0,3g de óxido de cromo	BaMCr3
Hexaferrita de bário com 0,4g de óxido de cromo	BaMCr4
Impedância	Z
Indução magnética	B
Indutância	L
Intensidade de campo magnético	H
Kelvin	K
Magnetização	Γ

Magnetização	M
Magnetização de saturação	M_s
Magnetização remanente	M_r
Magnetometria de amostra vibrante	VSM
Magnéton de Bohr	μ_B
Massa imersa	M_i
Massa seca	M_s
Massa úmida	U_m
Metro	M
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Momento magnético	m
Permeabilidade magnética	μ
Permeabilidade no vácuo	μ_0
Permeabilidade relativa	μ_r
Permissividade	E
Permissividade no vácuo	ϵ_0
Permissividade relativa	ϵ_r
Potência	P
Profundidade de penetração	D_p
Rádio frequência	RF
Resistência	R

Retração linear	ΔL
Sinterização convencional	SC
Sinterização por micro-ondas	SM
Temperatura	T
Temperatura de Curie	T_c
Tempo	t
Unidade eletromagnética	emu
Velocidade da luz	C
Volt	V
Volume	v
Watt	W

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho enfoca a sinterização em forno de micro-ondas e caracterização da hexaferrita de bário dopada com cromo. Para melhor compreensão do tema abordado, torna-se, portanto, necessário entender o que são hexaferritas, e como a microestrutura, as condições de sinterização e os dopantes afetam suas propriedades.

As hexaferritas de bário são materiais cerâmicos magnéticos cujas propriedades físicas são fortemente relacionadas à sua composição e variáveis de processamento. A performance das hexaferritas de bário é determinada por sua elevada magnetização e coercividade, alta temperatura de Curie e estabilidade química, resistência ao calor e à corrosão e baixo custo de processamento. Suas principais aplicações são como magneto permanente em máquinas elétricas, alto-falantes e eletroeletrônicos, sendo também utilizadas em sensores, dispositivos de gravação magnética, absorvedores de radiação eletromagnética, etc. Estas aplicações envolvem milhões de dólares/ano com a comercialização desses produtos. O cromo é um material paramagnético cuja estrutura, massa e dimensões atômicas são semelhantes com as do ferro e cujas substituições nas ferritas foram realizadas com sucesso em diversos trabalhos, sendo demonstrado que, de acordo com a forma como é feita essa substituição, pode-se obter melhorias nas propriedades magnéticas das hexaferritas.

A sinterização das hexaferritas de bário é feita industrialmente pela sinterização convencional, que requer muito tempo para sua densificação, resultando num alto consumo de energia e ciclos de produção maiores. A sinterização por micro-ondas oferece enorme potencial para a fabricação desses materiais com microestruturas controladas em tempos bem inferiores. Diversos trabalhos nesta área, realizados por um grande número de pesquisadores, demonstraram principalmente a eficiência da sinterização por micro-ondas em temperaturas e tempos bem inferiores, com distribuição de

tamanho médio de grãos homogêneos e controlados, em comparação com a sinterização convencional.

Assim, o objetivo desta tese consistiu em investigar a sinterização por micro-ondas da hexaferrita de bário, sem e com adição de óxido de cromo, e o seus efeitos na microestrutura e propriedades magnéticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa científica está sempre dirigida à obtenção de materiais que apresentem um melhor desempenho e/ou que tenham características diferenciadas. A alta demanda por materiais mais resistentes ao calor e mecanicamente, mais fortes ou mais leves, com propriedades elétricas e/ou magnéticas de interesse tecnológico leva ao desenvolvimento de materiais ou processos cada vez mais avançados e/ou de custos mais baixos.

Os materiais magnéticos são fundamentais no desenvolvimento da tecnologia moderna, daí o interesse na busca constante por novos materiais magnéticos, em função de sua vasta aplicação nas tecnologias emergentes, dentre as quais podemos citar: sistemas de armazenamento de dados, processamento de imagens por ressonância magnética, produtos eletroeletrônicos, diagnósticos médicos, equipamentos de comunicações, materiais absorvedores de radiação eletromagnética, sensores diversos, etc.

Atualmente, em muitos aspectos somos totalmente dependentes de processos automatizados, que utilizam materiais magnéticos em quase todas as atividades. Por isso, a pesquisa em materiais magnéticos é considerada estratégica pelos países industrializados. As pesquisas em magnetismo e materiais magnéticos avançados tem sido intensa, devido principalmente ao desenvolvimento de técnicas sofisticadas na área de preparação e caracterização dos materiais. A capacidade de sintetizar novas estruturas magnéticas tem levado ao descobrimento sucessivo de vários fenômenos magnéticos. A maior parte do progresso e do interesse crescente pela área de magnetismo se deve à pesquisa de novas técnicas de processamento de novos materiais e à utilização de diversas técnicas de caracterização e fabricação deles [1].

Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior com a descoberta de sua relação com a eletricidade, o que possibilitou multiplicar suas aplicações e a revelar novos materiais magnéticos. Existe uma grande variedade de diferentes tipos de materiais magnéticos e torna-se importante

saber por que certos materiais possuem determinadas propriedades, por que alguns possuem momento magnético permanente, enquanto outros não, etc; e como isto pode ser aproveitado na obtenção de novos materiais. Além disso, as características desejadas para os novos materiais magnéticos devem ter também melhorias em suas propriedades de: condução elétrica, condutividade térmica, conformação mecânica, resistência à corrosão, etc. Devem também ser aperfeiçoadas para não agredir o ambiente, devendo ser limpos e gastar um mínimo de energia.

Todos os elementos químicos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento magnético, mais especificamente de acordo com a sua susceptibilidade magnética (χ_m), que é uma grandeza que descreve o comportamento de um material ao ser submetido a um campo magnético externo. Os materiais magnéticos são classificados de acordo com seus momentos magnéticos em cinco categorias: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Um material diamagnético não possui dipolos magnéticos permanentes, logo seus efeitos magnéticos são muito pequenos e os momentos magnéticos induzidos sempre se opõem ao campo aplicado. É caracterizado por ter susceptibilidade negativa e da ordem de grandeza de 10^{-5} e é independente da temperatura. Os materiais paramagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes, mas na ausência de campo aplicado, os dipolos ficam orientados randomicamente de forma que a magnetização total é zero. Esses materiais apresentam uma susceptibilidade magnética de intensidade comparável à das diamagnéticas, porém positiva e dependente da temperatura. Num material ferromagnético, os dipolos magnéticos estão alinhados existindo uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo magnético aplicado. Esse alinhamento dos dipolos resulta em uma susceptibilidade magnética alta e positiva [2]. Já os materiais ferrimagnéticos apresentam magnetismo permanente, mas possuem spins que se alinham antiparalelamente aos outros, mantendo uma diferença residual. A susceptibilidade magnética dos materiais ferrimagnéticos é alta, positiva e dependente da microestrutura e do campo magnético, da mesma forma que os materiais ferromagnéticos. E nos materiais antiferromagnéticos

os spins se alinham de forma antiparalela, mas com mesma intensidade, ou seja, a magnetização é nula [3,4]. A figura 2.1 mostra a organização dos momentos magnéticos e o comportamento da susceptibilidade dos materiais magnéticos.

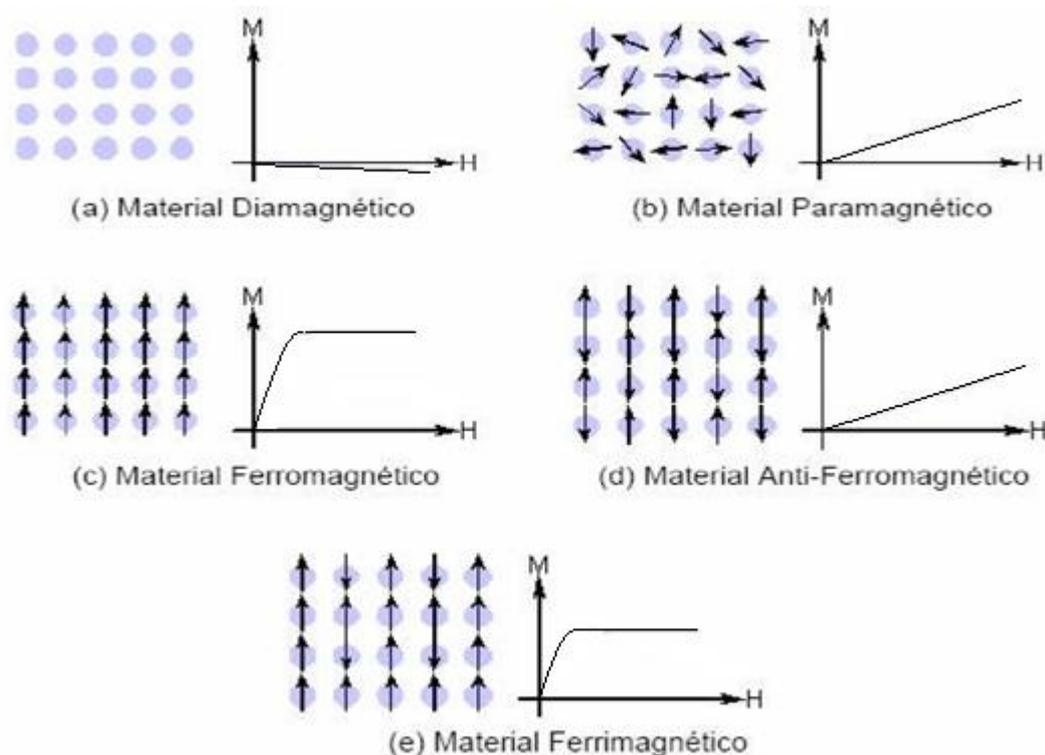


Figura 2.1 Tipos de materiais magnéticos e comportamento da susceptibilidade magnética destes materiais [3,4].

A origem do magnetismo das ferritas é devida à existência de elétrons (3d) desemparelhados, de um acoplamento entre os momentos magnéticos de íons metálicos adjacentes (interações entre sítios, interação de supertroca) e à não equivalência no número de sítios tetraédricos e octaédricos [5], ou seja, o magnetismo reside no movimento orbital e de spin dos elétrons e de como eles interagem uns com os outros. Os átomos têm momentos magnéticos que são produzidos pelo spin dos elétrons e pela rotação dos elétrons em torno de seu núcleo, e o alinhamento uniforme dos momentos magnéticos em uma determinada direção forma os domínios magnéticos. Estes domínios são separados uns dos outros por paredes ou contornos através dos quais a

direção de magnetização é alterada. Normalmente, os domínios são de dimensões macroscópicas e de materiais policristalinos onde cada grão pode ter mais de um domínio. Assim, uma peça de material macroscópico terá grande número de domínios cada um com uma orientação de magnetização diferente. A magnitude da magnetização do material é a soma vetorial da magnetização de todos os domínios.

As propriedades magnéticas podem ser classificadas como intrínsecas e extrínsecas, e são dependentes das características do pó (morfologia, estado de aglomeração, tamanho e distribuição de partículas), da composição e das variáveis de processamento (compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização). As propriedades intrínsecas são aquelas que dependem da composição química, da estrutura eletrônica dos íons constituintes do cristal e da simetria cristalina da rede: magnetização de saturação (M_s), anisotropia magnetocristalina (K_1) e temperatura de Curie (T_c), etc. As propriedades extrínsecas são aquelas dependentes da microestrutura do material, como a permeabilidade inicial (μ_i), força coercitiva (H_c), perdas magnéticas, etc. As propriedades magnéticas, como magnetização de saturação (M_s) e remanência (M_r), são determinadas do ciclo de histerese. A forma e largura do ciclo de histerese da ferrita dependem não somente da composição química, mas de outros fatores como a porosidade, tamanho e forma de poros, das partículas ou grãos, etc [3].

Outra forma que vem sendo adotada de classificação dos materiais magnéticos esta relacionada com sua aplicação tecnológica, em que cada uma abrange uma faixa de valor de coercividade (H_c): materiais magnéticos moles ($H_c < 10^3$ A/m), materiais magnéticos duros ($H_c > 10^4$ A/m) e materiais para gravação magnética ($10^3 < H_c < 10^4$ A/m) [3,4].

Os materiais magnéticos moles são caracterizados pela facilidade de indução mesmo em pequenos campos, apresentando uma pequena coercividade, como as ferritas espinélio e granadas que se magnetizam e desmagnetizam facilmente. São utilizadas em equipamentos que produzem um alto fluxo magnético gerado por corrente elétrica, como eletroímãs, ou para

produzir uma grande indução magnética ao serem submetidos a um campo elétrico externo, com um mínimo de dissipação de energia, como em transformadores. Os materiais magnéticos duros são materiais que possuem magnetização permanente, como as ferritas hexagonais, e que mostram maior resistência à desmagnetização. Sua remanência é facilmente mantida devido à sua elevada força coercitiva. Seus maiores consumidores são as indústrias de motores elétricos e alto-falantes. Os materiais de gravação magnética surgiram com o crescimento da indústria eletrônica. São produzidos pela deposição de uma emulsão de partículas magnéticas sobre uma superfície, que possibilita armazenar as informações contidas em sinais elétricos, pela alteração de seu estado de magnetização, e conseqüentemente, recuperar as informações gravadas pela indução de uma corrente elétrica com o movimento do meio magnético. A gravação magnética é uma excelente tecnologia de armazenamento de informações, estando presente em cartões magnéticos, em discos rígidos, sistemas óptico-magnéticos, etc [3].

2.1 Ferritas

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos que contêm o ferro como elemento principal, ou seja, é o produto da hematita (Fe_2O_3) com outros óxidos e carbonetos na forma de pós. Esses pós são depois prensados e sinterizados a altas temperaturas. As ferritas têm sido bastante pesquisadas devido à grande variedade de aplicações na tecnologia moderna, como em sistemas de armazenamento de dados, dispositivos eletroeletrônicos, processamento de imagens de ressonância magnética, diagnósticos médicos, biossensores, absorvedores de radiação e muitos outros. Os primeiros estudos relatados sobre a composição química e propriedade magnética das ferritas foram feitos por Hilpert em 1909, mas as pesquisas para a sua comercialização e industrialização das ferritas começaram somente após 1930 por Kato e Takei e tiveram uma grande expansão de aplicabilidade a partir de 1950, com o avanço das indústrias de eletrônica e automobilística, que promoveram a industrialização das ferritas mundialmente [6]. A grande aceitação da utilização

das ferritas cerâmicas magnéticas foi a melhor combinação entre as propriedades magnéticas e a alta resistência elétrica, em comparação aos materiais metálicos; e também pela facilidade de gerar formas volumétricas funcionais, adequadas aos diversos tipos de aplicações e ainda pela possibilidade de seu uso em altas e baixas frequências [7].

As ferritas são classificadas de acordo com suas diferentes estruturas, como: espinélio, ortoferritas, hexagonal e granada. As ferritas hexagonais ou hexaferritas, objeto deste trabalho, geram o efeito ferrimagnético e podem ser obtidas com quantidades estequiométricas de óxidos. Estes materiais apresentam grande coercividade e alta magnetização remanescente e, apesar de não superarem as propriedades magnéticas das ligas já existentes, servem bem à maioria das aplicações práticas exigidas pelas indústrias, tendo a vantagem de serem mais baratos, mais abundantes e de relativa facilidade de fabricação [8].

As principais hexaferritas são as do tipo M, ou seja, a hexaferrita de bário ($BaM = BaFe_{12}O_{19}$), de estrôncio ($SrM = SrFe_{12}O_{19}$) e a de chumbo ($PbM = PbFe_{12}O_{19}$) que, devido à alta coercividade, são atualmente os magnetos permanentes mais comercializados, possuindo ainda grande resistência a campos desmagnetizantes, resistência ao calor e à corrosão, baixa densidade e baixo custo. Um dos principais objetivos do desenvolvimento das hexaferritas é a fabricação de ímãs cada vez menores e mais poderosos que possibilitem a miniaturização de dispositivos. Isso envolve a obtenção de novas fases ferrimagnéticas com propriedades intrínsecas melhoradas e o desenvolvimento de processos de fabricação adequados para a obtenção das microestruturas [8,9].

A tabela 2.1 apresenta os tipos e as composições das ferritas hexagonais:

Tabela 2.1 Tipos e composições da hexaferritas.

Tipo	Composição
M	$M^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{19}^{2-}$
Y	$M_2^{2+}Me_2^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{22}^{2-}$
W	$M^{2+}Me_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}^{2-}$
Z	$M_3^{2+}Me_2^{2+}Fe_{24}^{3+}O_{41}^{2-}$
X	$M_2^{2+}Me_2^{2+}Fe_{28}^{3+}O_{46}^{2-}$
U	$M_4^{2+}Me_2^{2+}Fe_{36}^{3+}O_{60}^{2-}$

onde M = Ba, Pb e Sr, ou uma mistura entre eles e Me = Ni, Mg, Mn, etc, ou uma mistura entre eles.

A Figura 2.3 mostra o diagrama de fase do sistema BaO - Fe₂O₃, com variação na estequiometria ($n = Fe_2O_3/BaO$ é o fator de estequiometria) que permite a programação de diferentes processamentos, no intuito de se obter propriedades magnéticas superiores das ferritas BaM de fator 6 (estequiométrico). Os valores de n se encontram dentro da região de uma solução sólida de composição BaM do diagrama de fases que está compreendida entre 83,29% em mol de Fe₂O₃ ($n = 4,98$) e 85,71% ($n = 6$) [10,12].

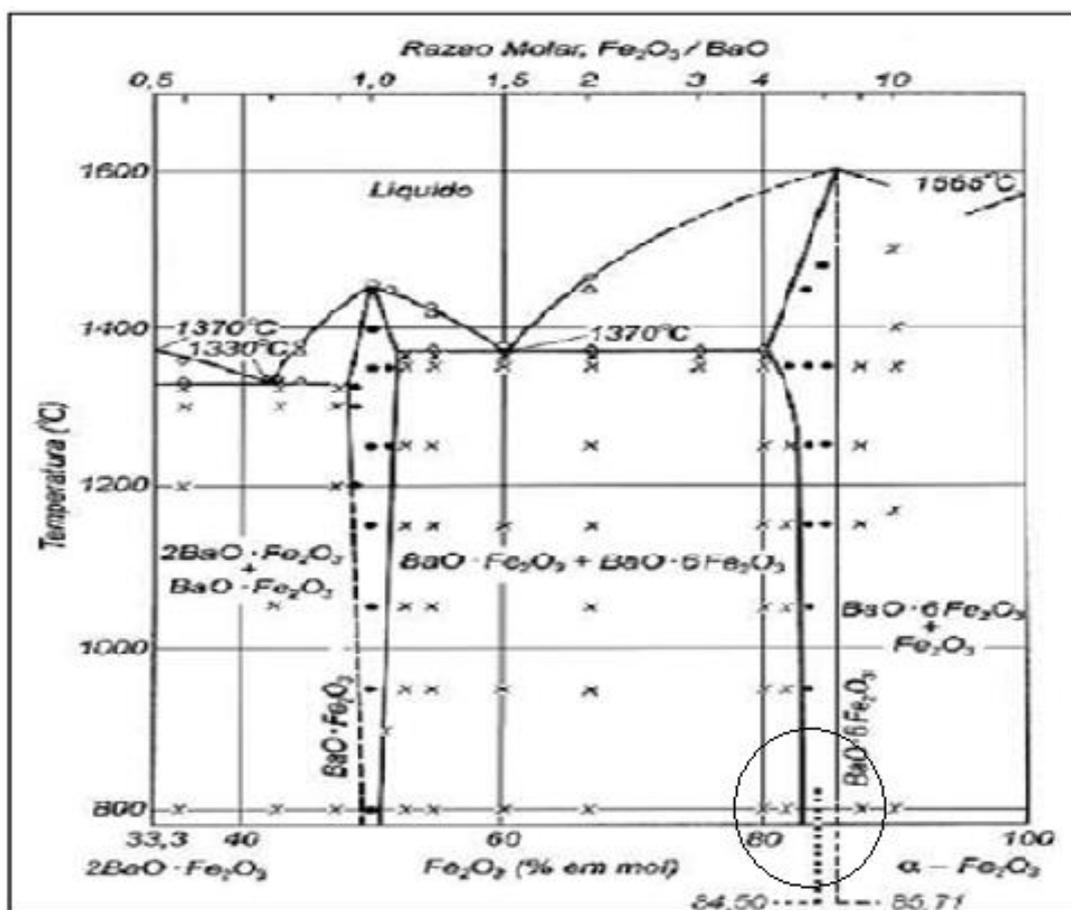


Figura 2.3 Diagrama pseudo binário de fases da hexaferrita de bário [3,10,11].

2.2 Estrutura cristalina

As hexaferritas, ou ferritas hexagonais do tipo M, têm estrutura cristalina hexagonal compacta, composto de duas moléculas por célula unitária, apresentando empacotamento compacto de camadas de íons de oxigênio e íons divalentes (Ba, Sr e Pb), com íons de ferro nos interstícios. A ferrita tipo M cristaliza-se em uma estrutura hexagonal, conhecida como magnetoplumbite, com 64 íons por célula unitária, distribuídos em 11 sítios de simetrias diferentes. Os 24 íons de ferro (Fe^{3+}) são distribuídos em cinco diferentes sítios: três octaedrais, um tetraedral e um bi-piramidal [12,13].

A célula unitária da hexaferrita de bário (BaM) é constituída por dez camadas de oxigênio, em que os íons de ferro Fe^{3+} ficam situados em cinco posições cristalográficas diferentes. Para cada cinco camadas de oxigênio, um íon de oxigênio O^{2-} é substituído por um íon de bário Ba^{2+} , o que ocorre devido à similaridade de seus raios iônicos. A estrutura é constituída por dois blocos S, contendo a estrutura espinélio e dois blocos hexagonais R contendo o íon Ba^{2+} . Um bloco S, juntamente com um bloco R, forma uma molécula com cinco camadas de oxigênio, logo duas moléculas formam a célula unitária da hexaferrita. Cada molécula tem uma simetria rotacional de 180° com relação ao eixo C da estrutura [10 -12].

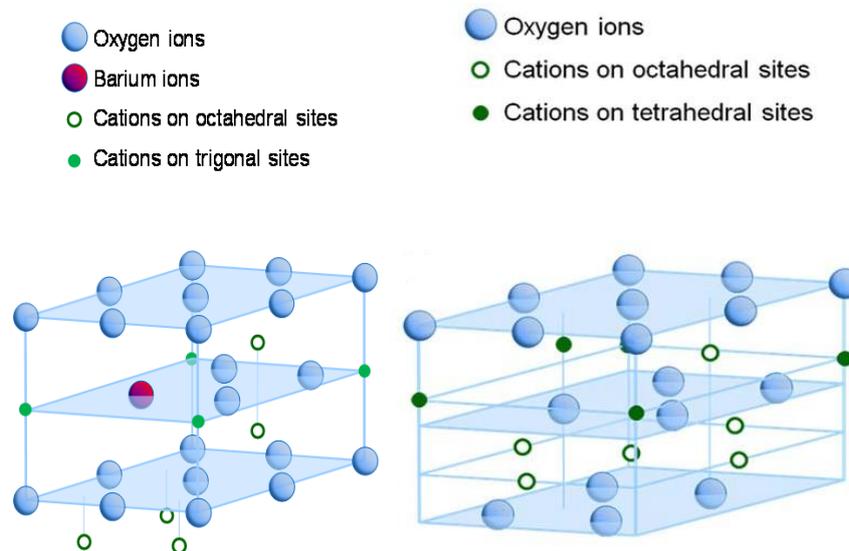


Fig. 2.4 Estrutura dos blocos R e S da BaM, com todos os íons [12].

A figura 2.5 mostra a estrutura da célula da BaM, descrita como uma sobreposição de quatro blocos designados por RSR^*S^* , onde R é um bloco de três camadas com composição $(\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}^{2-})$, S é um bloco de duas camadas de composição $(\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8^{2-})$, e o asterisco significa uma rotação de 180° em relação ao eixo c hexagonal. Os íons Fe^{3+} são arranjados em cinco diferentes sítios intersticiais, sendo três octaédricos ($12k$, $4f_2$ e $2a$), um tetraédrico ($4f_1$) e um trigonal bipiramidal ($2b$) [11-16].

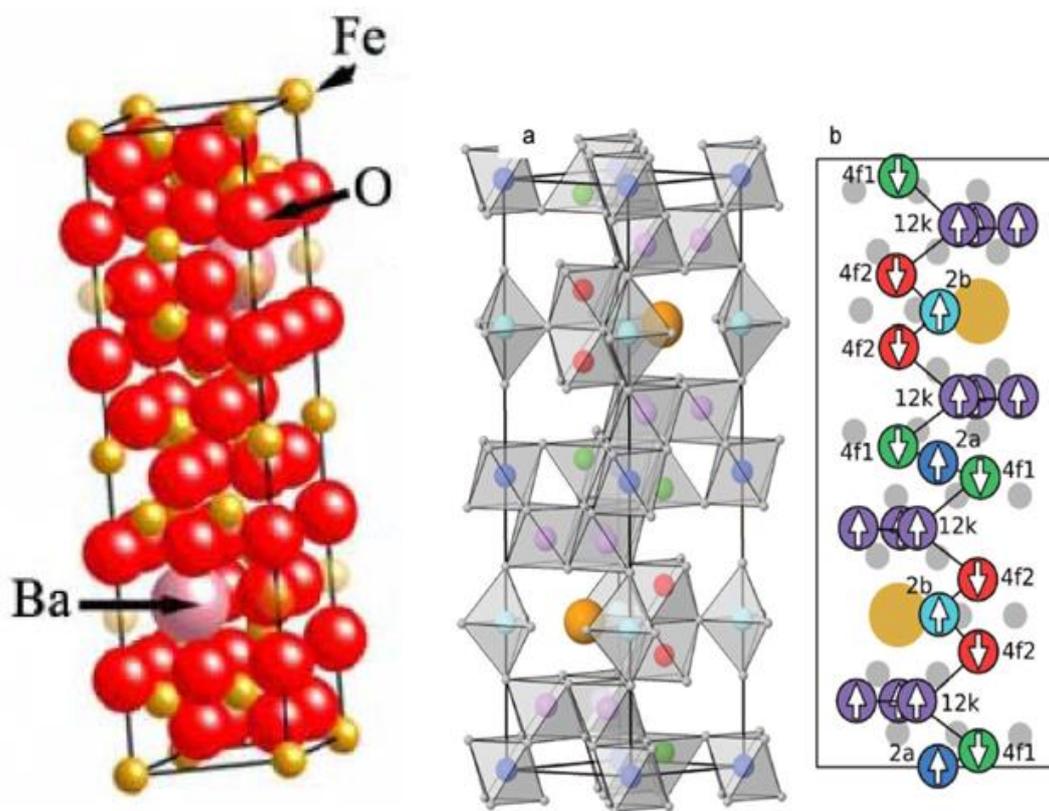


Figura 2.5 Estrutura cristalina da BaM, com a disposição de seus íons e a orientação dos íons de ferro nos diferentes sítios da rede [3,16].

A tabela 2,2 mostra os diferentes sítios cristalográficos da hexaferrita de bário, suas ocupações, indicando o número de íons de ferro em cada sítio e o modo como o spin é encontrado.

Tabela 2.2 Distribuição dos momentos magnéticos da hexaferrita de bário por célula unitária [12].

Blocos	Formula	Tetraedral	Octaedral	Trig. Bip.	Rede
S	$2\text{Fe}_3\text{O}_4$	2 ↓	4 ↑	-	2 ↑
R	$\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$	-	3 ↑ – 2 ↓	1 ↑	2 ↑
S*	$2\text{Fe}_3\text{O}_4$	2 ↓	4 ↑	-	2 ↑
R*	$\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$	-	3 ↑ – 2 ↓	1 ↑	2 ↑

2.3 Hexaferrita de bário

As hexaferritas de bário foram uma das primeiras ferritas a serem pesquisadas, tendo sido apresentados nas últimas décadas à comunidade científica, diversos trabalhos, objetivando melhoria em suas propriedades, devido à sua importância comercial e possibilidade de aplicação em diversas áreas. As hexaferritas de bário são óxidos ferrimagnéticos mistos, compostos de óxido férrico (Fe_2O_3) e óxido de bário (BaO), na proporção 6:1 respectivamente, gerando um composto estável de estequiometria $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Tem temperatura de Curie de aproximadamente 450°C , o que faz com que possa ser utilizada em regimes de trabalho relativamente altos, como em motores elétricos. As hexaferritas de bário atraem grande interesse científico, tecnológico e industrial para aplicações como magneto permanente, mas têm diversas outras aplicações em produtos e processos industriais dos mais variados setores, como na indústria automotiva, em telecomunicações, engenharia aeroespacial, etc. [17].

As hexaferritas de bário (BaM) têm alta magnetização de saturação, mas também uma alta coercividade, o que dificulta o seu uso em dispositivos de gravação de mídia magnéticos. Portanto, diminuir a força coercitiva e, simultaneamente, aumentar a magnetização de saturação tem atraído muita atenção atualmente. De acordo com Kuznetsov [18], pós de hexaferrita de bário estequiométrica, para mídia de gravação magnética tem normalmente coercividades entre 1,0 e 2,8 kOe. Em todas as aplicações desejamos obter uma alta magnetização de saturação e alta temperatura de Curie, entretanto a coercividade depende muito do tipo da aplicação [19]. A figura 2.6 apresenta alguns tipos de aplicações de ferrita de bário.



Figura 2.6 Ímãs de ferrita de bário para diversas aplicações [20].

As hexaferritas são intensamente utilizadas como magnetos permanentes, devido as suas características de alta magnetização e coercividade, alta temperatura de Curie, resistência ao calor e à corrosão, excelente estabilidade química e baixo custo [21]. Os valores teóricos das propriedades magnéticas da hexaferrita de bário para coercividade, magnetização de saturação e temperatura de Curie são, respectivamente, 6700 Oe, 72 emu/g e 450°C. As hexaferritas apresentam características mecânicas fracas, sendo caracterizadas por uma baixa densidade, que se traduz em vantagem na aplicação em máquinas elétricas, permitindo aumentar o volume do material magnético, para produzir a indução magnética necessária, sem que isso resulte no aumento considerável do peso da máquina [22]. As propriedades elétricas e magnéticas das hexaferritas estão diretamente relacionadas com sua microestrutura, que pode ser modificada e até mesmo controlada, pelas condições de síntese, como os tipos e variáveis de processamento e também pela introdução de dopantes. Uma das formas de alterar as propriedades das hexaferritas é através do uso de novos métodos de processamento, variando-se parâmetros específicos, para determinar a microestrutura e as propriedades magnéticas. O método de preparação

determina fortemente suas propriedades magnéticas e estruturais. As hexaferritas são produzidas industrialmente pelo método cerâmico de mistura de óxidos [23], mas, nas últimas décadas, diversas técnicas de processamento foram desenvolvidas, a fim de obter nanopartículas cristalinas puras e de domínio único, visando melhoria nas suas propriedades elétricas e magnéticas.

Outra forma desenvolvida pelos pesquisadores tem sido a sintetização de novas partículas de hexaferritas por técnicas de substituição de cátions, visando diminuir a coercividade para aplicações de gravação magnética; por isso, a diminuição da força coercitiva com o aumento da magnetização de saturação das ferritas tem atraído muita atenção dos pesquisadores [23]. Uma forma de modificar as propriedades magnéticas é pela substituição de íons Fe^{3+} por vários íons di, tri ou tetravalentes, objetivando a ocupação de sítios de spin down e, conseqüentemente, aumentar a magnetização da rede. E também pela substituição parcial dos íons Ba^{2+} por um íon trivalente de terras raras (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}), o que pode induzir a mudança de valência no sítio spin down, do íon de ferro Fe^{3+} , para Fe^{2+} , e também aumentar a magnetização da rede [7].

A microestrutura pode ser considerada como um meio, pelo qual todas as propriedades se manifestam; ou seja, o conhecimento da formação e identificação de fases, a segregação de cátions para a região de contorno de grão, a presença de poros e de impurezas precipitadas são imprescindíveis para o entendimento e melhoramento das propriedades magnéticas e elétricas das ferritas. Muitas pesquisas vêm sendo realizadas visando investigar o efeito da adição de dopantes na rede das hexaferritas a fim de produzir mudanças nas suas propriedades. Há três tipos de adição de dopantes com relação à incorporação na hexaferrita. A que age indiretamente via formação de fase líquida, favorecendo o crescimento de grão e influenciando a microestrutura desenvolvida na sinterização. Aquela em que os dopantes segregam para o contorno de grão aumentando sua resistividade. E aquela em que, o cátion é solúvel na rede da hexaferrita formando solução sólida, podendo modificar a distribuição de cátions na estrutura da hexaferrita [7].

O magnetismo das hexaferritas tipo M se deve aos íons Fe^{3+} portadores de um momento $5\mu_B$, que se alinham paralela ou antiparalelamente por interação de troca. Quando os spins se encontram em paralelo, todos os cátions da mesma posição cristalográfica constituem uma submatriz ferromagnética. A hexaferrita de bário (BaM) pura tem momento magnético de $20\mu_B$ por molécula. A magnetização de saturação da BaM depende da configuração eletrônica e da distribuição dos íons substituídos nos diferentes sítios da estrutura cristalina. Os íons férricos são distribuídos em cinco diferentes sítios com spins para cima e para baixo. Se um íon tem um momento magnético menor que o ferro e o substitui nos sítios de rotação descendente ($4f_1$ e $4f_2$), então o número total de elétrons emparelhados com spins para cima aumenta, aumentando o momento magnético total, fazendo a magnetização de saturação aumentar. Se o íon de momento magnético menor que do ferro, o substitui nos sítios de spin ascendente (12k, 2a e 2b), o número total de elétrons emparelhados para cima diminui, diminuindo o momento magnético total e, conseqüentemente, a magnetização de saturação. A magnetização está também fortemente relacionada com o eixo c hexagonal, devido à alta anisotropia magnetocristalina originada pelo acoplamento spin-órbita dos íons de ferro. A anisotropia magnetocristalina é uma medida do efeito que a estrutura cristalina tem no alinhamento dos domínios magnéticos. A constante de anisotropia (k_1) fisicamente representa a resistência que os dipolos magnéticos devem superar para deixar sua orientação espontânea e se alinharem na direção do campo externo aplicado. Isso depende da simetria cristalina e das interações dos íons que ocupam os sítios do reticulado.

Neste trabalho, utilizamos uma hexaferrita de bário comercial, fazendo sua dopagem com óxido de cromo, objetivando obter através da sinterização por micro-ondas, uma microestrutura mais uniforme com tamanho de grãos inferiores e propriedades magnéticas diferenciadas. O óxido de cromo foi utilizado nesta pesquisa, pelo fato do Cr^{+3} ser um material com estrutura, massa e dimensões atômicas semelhantes às do Fe^{+3} .

Nas últimas décadas, diversas técnicas de processamento foram desenvolvidas, a fim de melhorar as propriedades elétricas e magnéticas das hexaferritas, como: co-precipitação química [24], sol-gel [25,26], síntese hidrotérmica [27,28], síntese de reação por combustão [29,30], Pechini [31], etc, visando possibilitar o controle microestrutural e das propriedades eletromagnéticas por meio do controle das características morfológicas, estruturais e estequiométricas de um sistema. A literatura atual tem apresentado muitos trabalhos com resultados discrepantes entre si, com relação às propriedades magnéticas de nanopartículas. Isso acontece, porque as propriedades magnéticas estão diretamente associadas às características morfológicas, estruturais e estequiométricas do sistema. Essas características estão fortemente correlacionadas com o método de síntese e ao histórico térmico da amostra. A dependência das propriedades magnéticas com a síntese e história térmica fomentam a presença de uma série de resultados não coincidentes e, muitas vezes, até mesmo contraditórios para nanopartículas de um mesmo sistema [32].

Segundo El-Sayed et al. [33], as propriedades magnéticas das ferritas são muito sensíveis ao método de preparação, à quantidade e tipo de dopagem. A adição de dopantes provoca mudanças na estrutura de defeitos e textura dos cristais, acarretando alterações significativas nas propriedades elétricas e magnéticas desses materiais. E o entendimento dos mecanismos envolvidos nas mudanças causadas pela adição de dopantes, fornece informações para uma correta formulação das ferritas, adequadas a aplicações específicas.

Surig C. et al. [34] investigaram a influência da estequiometria na estrutura da BaM, observando que as partículas da hexaferrita preparadas por diversas técnicas, obtiveram melhores características magnéticas, quando um certo excedente de bário foi usado. Melhores propriedades magnéticas coincidem com uma ocupação ideal dos sítios 12k na estrutura da magnetoplumbite. Na preparação dos pós de hexaferrita de bário, usualmente um certo excedente de bário é usado independente da técnica de preparação e

este excedente é representado pelo fator estequiométrico $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$. As amostras de pós, bem como as cerâmicas, preparadas por mistura de óxidos, cristalização vítrea, coprecipitação química ou técnica sol-gel, obtiveram as melhores características magnéticas quando o fator “n” ficou dentro da faixa de 5,0 – 5,5, ou seja, um excedente de 9 – 20% respectivamente, comparado ao valor estequiométrico de $n = 6$. A maior vantagem da preparação da BaM, com um grande excesso de bário é a baixa temperatura necessária para a formação ideal da fase hexaferrita, que é de aproximadamente 227°C menor, em comparação ao método cerâmico padrão.

Nikkhah-Moshaie R. et al. [35] investigaram a influência da estequiometria na constituição da fase, no comportamento térmico e nas propriedades magnéticas da hexaferrita de bário sintetizadas pelo método de síntese de reação por combustão. As medidas magnéticas das amostras foram feitas em um VSM à temperatura ambiente em um campo magnético máximo de 14 kOe. Os padrões de DRX das amostras sintetizadas com várias relações molares Fe/Ba exibem a mesma composição da fase, o que indica a coexistência de FeO, BaFe_2O_4 , Fe_3O_4 e uma pequena quantidade de Fe_2O_3 . Foi visto que o aumento da relação molar Fe/Ba resulta na diminuição da fase monoferrita de bário não magnética. As propriedades magnéticas das amostras com razão molar variando de 9 a 12 confirmaram que a estequiometria mais favorável foi a relação molar igual a 12, cujos valores de M_s e H_c foram de 66 emu/g e 192 kA/m, e tiveram tamanho médio de partículas de 2 μm . A tabela 2.4 mostra as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário obtidas com variação da razão molar Fe/Ba.

Tabela 2.3 Propriedades magnéticas da BaM em função da razão molar Fe/Ba, para um campo magnético aplicado de 14 kOe [35].

Relação molar Fe/Ba	Ms (emu/g)	Hc (kA/m)
9	56	145
10	58	157
11	59	173
12	66	192

Nikkhah-Moshaie R. et al. [36] produziram hexaferritas de bário através da síntese por reação de combustão, investigando a morfologia, distribuição do tamanho de partículas, comportamento térmico, evolução da fase e análises química e magnética do material. O produto da síntese de reação por combustão foi calcinado a 850, 950, 1050 e 1150°C/2h, e as análises de DRX mostraram a formação da fase pura da hexaferrita de bário, somente após calcinação a 1150°C/2h. A magnetização de saturação e coercividade das amostras calcinadas a 1150°C/2h foi de 66 emu/g e 192 kA/m, respectivamente, para um campo magnético máximo de 14 kOe. A microestrutura das amostras depois de prensadas e sinterizadas a 1250°C/3h, exibiu grãos hexagonais da hexaferrita de bário com diâmetro médio de 200nm. A densidade da amostra medida pelo método de Arquimedes foi de 93% da densidade teórica.

Pillai V. et al. [37], investigaram a estrutura e propriedades magnéticas de nanopartículas da hexaferrita de bário, sintetizada pelo processo de microemulsão. Obtiveram partículas de 50 - 100nm após calcinação das amostras. Os padrões de DRX confirmaram a obtenção da fase hexaferrita sem outras fases. As propriedades magnéticas medidas em VSM para um campo magnético externo aplicado de 15 kOe são mostradas na tabela 2.5, abaixo.

Tabela 2.4 – Propriedades magnéticas da BaM obtidas pelo processo de microemulsão para um campo magnético aplicado de 15 kOe [37].

Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Mr (emu/g)	Mr/Ms
61,2	5397	33,3	0,54

Dho J. et al. [38] investigaram os efeitos do contorno de grãos na coercividade da hexaferrita de bário, observando que, para o aumento da temperatura de sinterização das amostras policristalinas de 1100°C para 1300°C, o tamanho de grão aumenta gradualmente, enquanto a coercividade diminui bastante para poucos Oersteds. Os padrões de difração das amostras de hexaferrita de bário mostram claramente mudanças nas intensidades dos picos com a temperatura de sinterização, indicando mudanças na morfologia dos grãos com a temperatura. As amostras sinterizadas a 1100°C mostram grãos pequenos com cerca de 0,5 μm e, quando a temperatura de sinterização sobe para 1300°C, é notável o aumento do tamanho médio de grãos. As características na morfologia dos grãos é que são placas grandes que parecem crescer perpendicularmente ao eixo C. O loop de histerese indica que todas as amostras têm valores de magnetização de saturação aproximadamente iguais, indicando que o momento saturado é independente da temperatura de sinterização. Por outro lado, a coercividade muda com a temperatura de sinterização, pois, quando ela é de 1100°C, mostra um loop de histerese largo, com cerca de 4 kOe, o qual é um valor típico dos materiais magnéticos duros. Com o aumento da temperatura para 1300°C, o valor da coercividade diminui drasticamente para poucos Oe, indicando características dos materiais magnéticos moles. Nas amostras com pequenos grãos a 1100°C, o contorno de grão pode atuar como centros de aprisionamento, impedindo o movimento das paredes de domínio. Por outro lado, as amostras sinterizadas a 1300°C, são compostas por grãos grandes e que têm pequena coercividade.

Yamauchi T. et al. [39] investigaram as propriedades magnéticas das hexaferritas de bário sintetizadas por reação hidrotérmica induzida por micro-ondas. Segundo ele, as hexaferritas de bário para aplicações tecnológicas precisam ter não somente pequeno tamanho de partícula com uma distribuição estreita, mas também homogeneidade química em sua estrutura microscópica. A reação de estado sólido para preparação da hexaferrita de bário requer altas temperaturas de calcinação (acima de 1273K), as quais induz em a agregação das partículas. Por essa razão, um processo de moagem para os agregados é imperativo, mas isso causa uma distribuição de tamanho de partículas larga e introduz impurezas durante o processamento. Os valores das propriedades magnéticas obtidos nesse processamento são mostrados na tabela 2.5, em que, para as amostras A e B, foi aplicado campo magnético externo de 20 kOe e para a amostra C, de 14 kOe.

Tabela 2.5 Propriedades magnéticas da BaM em função do aumento do tamanho de partícula [39].

Amostra	Tam. Part. (nm)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)
A	500	35	12,8	910
B	1100	59,4	20,4	1350
C	1200	38,81	16,1	1180

Yang Q. et al. [40] investigaram a microestrutura e propriedades magnéticas da hexaferrita de bário (BaM) preparada por reação de estado sólido e sinterizada em micro-ondas. Com a miniaturização dos produtos eletrônicos, os materiais cerâmicos feitos a baixas temperaturas (LTCC) e chips prosperaram por serem de pequeno volume e massa. Como a hexaferrita de bário é muito usada como material absorvedor de energia de micro-ondas, esta absorção pode levar a uma baixa temperatura de sinterização na tecnologia de sinterização por micro-ondas (SM). Fizeram amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno elétrico convencional (900°C/10h a taxa de 2°C/min) e

em forno micro-ondas adaptado de 2,45 GHz de frequência (840°C/20min a taxa de 8°C/min). Os difratogramas apresentaram uma fase BaM pura para a sinterização por micro-ondas, enquanto a sinterização convencional apresentou a fase hexaferrita com uma pequena quantidade da fase Fe₂O₃, indicando que nessa temperatura a ferrita não estava ainda completamente cristalizada. As micrografias mostraram tamanhos de grãos na sinterização por micro-ondas na faixa de 2,0 a 4,0 μm, enquanto nas amostras da sinterização convencional apresentaram tamanhos de grãos entre 1 a 2,5 μm. A hexaferrita de bário possui uma boa capacidade de absorção de micro-ondas, podendo obter mais energia durante o processo de sinterização, levando a produzir um maior tamanho de grão. Os experimentos revelaram também que as amostras sinterizadas por micro-ondas tiveram uma estrutura mais densa (97,5%) que as amostras da sinterização convencional (93%). As medidas magnéticas feitas por um VSM com campo magnético aplicado de 10 KOe apresentaram, para as amostras da sinterização convencional, magnetização de saturação (Ms) de 40,0 emu/g e coercividade (Hc) de 1039 Oe respectivamente, enquanto, para amostras da sinterização por micro-ondas, a magnetização de saturação de 53,6 emu/g e a coercividade de 623,8 Oe. A sinterização por micro-ondas originou uma maior magnetização de saturação, em comparação com a sinterização convencional, devido às amostras sinterizadas por micro-ondas terem sido completamente cristalizadas e obterem maiores grãos cristalinos. Uma maior magnetização de saturação favorece a minimização do tamanho dos dispositivos e diminuição das perdas. Já a maior coercividade na amostra sinterizada convencionalmente resultou dos menores grãos, que proporcionam mais locais de aprisionamento e contorno de grãos.

Kanagesan S. et al. [41] estudaram o efeito da calcinação, a 900°C/10min em forno de micro-ondas, da hexaferrita de bário sintetizada pelo método de combustão sol-gel. Segundo eles, uma propriedade intrínseca, como a magnetização de saturação, é determinada pela composição do material, enquanto uma propriedade extrínseca, como a coercividade, é determinada pela microestrutura, que é fortemente influenciada pelos métodos de processamento. A microestrutura é dependente do tamanho de partícula,

homogeneidade do material precursor e condições de sinterização. Se tivermos precursores mais homogêneos, podemos utilizar taxas de sinterização a baixas temperaturas melhorando a microestrutura. As partículas obtidas neste trabalho foram irregulares e bem cristalizadas em forma de placas hexagonais, com tamanho médio entre 50 e 100 nm. As medidas de magnetização de saturação da BaM (55,20 emu/g) ficaram bem abaixo do valor teórico estimado de 72 emu/g, e a coercividade encontrada foi de 5558,6 Oe, para um campo magnético aplicado de 15000 Gauss. Kanegesan S. et al. [42] estudaram também a morfologia, estrutura cristalina e propriedades magnéticas das hexaferritas de bário e estrôncio na estequiometria $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{12}O_{19}$, sintetizadas pelo método sol-gel e sinterizadas por micro-ondas. Observaram que os difratogramas de raios X apresentaram um aumento gradual da intensidade dos picos, quando a temperatura de sinterização aumentou de 1000 para 1050°C, correlacionando o aumento no tamanho de grãos à cristalinidade da microestrutura. Os resultados indicaram melhoria da densidade das amostras, chegando a obter 93,58% da densidade teórica de 5,30 g/cm³. Foram obtidos grãos com tamanhos acima de 1µm e de forma quase hexagonal para amostras sinterizadas a 1100°C. A curva de histerese da amostra, para um campo magnético aplicado de 15000 Gauss, exibiu um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, apresentando um máximo de magnetização de saturação de 53,44 emu/g correspondente ao tamanho de grãos na faixa de 0,5 a 1,7 µm. E um valor de coercividade intrínseca Hc (1998 Gauss), bem inferior aos valores teóricos.

Hessien M. et al. [43] sintetizaram as hexaferritas estrôncio (SrM) pelo método de co-precipitação, onde as ferritas cristalizavam-se numa estrutura hexagonal com 64 íons por célula unitária em 11 sítios de simetrias diferentes. Os 24 átomos de Fe³⁺ eram distribuídos em cinco sítios distintos: três sítios octaédrais (12k, 2a e 4f₂) um sítio tetraedral (4f₁) e um sítio bipiramidal (2b). Constataram que as propriedades magnéticas obtidas na hexaferrita de estrôncio foram ligeiramente superiores aos da hexaferrita de bário, e que a coercividade dessa hexaferrita obteve valores muito baixos devido ao elevado tamanho de grãos das amostras. A coercividade é uma propriedade extrínseca

que depende da microestrutura, podendo ser melhorada por meio do controle da forma e distribuição do tamanho de partículas. Os laços de histerese foram obtidos pela magnetização dos pós de hexaferrita de estrôncio, realizada por um campo magnético de 15 kOe, à temperatura ambiente. Os pós puros e ultrafinos de hexaferrita de estrôncio tiveram boas magnetizações de saturação (64,72 – 84,15 emu/g) e larga coercividade intrínseca (2937 – 5607 Oe).

Já Wang F. et al. [44] investigaram as propriedades magnéticas da hexaferrita de estrôncio, com substituição por samário e sintetizadas hidrotermicamente. Segundo eles, para diminuir a coercividade e obter tamanho de partículas pequeno, a fim de que os pós da hexaferrita sejam utilizados em aplicações de gravação magnética em discos rígidos, disquetes, fitas de vídeo, etc, elementos metálicos divalentes-tetraivalentes como Co-Ti, Ni-Ti, Co-Zr, Ni-Zr, Zn-Ti, Co-Sn e Zn-Sn, têm sido estudados para substituição parcial dos íons de ferro. Por outro lado, para aumentar a coercividade das hexaferritas para fabricação de magnetos permanentes, elementos de metal trivalentes como Al, Cr, Ga, etc, têm sido utilizados para substituir parcialmente o ferro. Entretanto, como consequência dessas substituições, a magnetização de saturação também é diminuída. Observaram que a dopagem com samário não diminuiu o tamanho de partículas da hexaferrita, e que a coercividade das hexaferritas de estrôncio dopadas é maior que das hexaferritas sem dopagem. Há um aumento de magnetização de saturação e coercividade para todas as amostras para o aumento da temperatura de calcinação que pode ser atribuído à melhoria na cristalinidade das partículas. Assim, há uma quantidade adequada de substituição de samário na hexaferrita de estrôncio que pode resultar num aumento da coercividade sem causar deterioração na magnetização de saturação ou na remanência.

Iqbal M. J. et al. [45] sintetizaram a hexaferrita de estrôncio dopada com Zr^{4+} - Ni^{2+} , de composição $SrZr_xNi_xFe_{12-2x}O_{19}$, pelo método de coprecipitação, com o objetivo de reduzir a constante dielétrica, a coercividade, o fator de perda dielétrico e melhorar a resistividade elétrica DC e magnetização de saturação. A síntese foi realizada mantendo a razão molar Fe/Sr = 11, em que

as substituições ocasionaram o aumento da magnetização de saturação de 72 para 98 kA/m, enquanto a coercividade diminuiu de 1710 para 428 Oe. A melhoria dessas propriedades fez esse material ser apropriado para aplicações de gravação de mídia magnéticas. Observaram que a coercividade da amostra diminuiu com o aumento de temperatura, devido ao aumento do tamanho de partícula, o que foi confirmado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Mostraram a influência da concentração de Zr-Ni nas amostras, em que aquela de composição $x = 0,6$, tratada termicamente a 1120°C , obteve um aumento da M_s e uma diminuição de H_c , o que pode ser explicado com base na ocupação dos íons de Zr^{4+} - Ni^{2+} , nos diferentes sítios das sub-redes de Fe^{3+} . É reportado que íons Zr^{4+} substituem íons Fe^{3+} nos sítios 2b para pequenas concentrações $x \leq 0,1$, e nos sítios $4f_1$ para grandes concentrações, enquanto os íons de Ni^{2+} substituem os íons Fe^{3+} nos sítios $4f_2$ para $x \leq 0,1$ e nos sítios 12k para maiores valores de x . Quando um íon não magnético Zr^{4+} substitui um íon Fe^{3+} no sítio $4f_1$ com spin down, o número total de elétrons desemparelhados com spin para cima é aumentado, causando um aumento na magnetização de saturação. Os íons de níquel Ni^{2+} , ao substituírem os íons Fe^{3+} nos sítios 12k com spin up, e tendo momento magnético de $2 \mu_B$, que também é menor que Fe^{3+} ($5\mu_B$), faz com que o momento venha diminuir, mas o momento magnético total é aumentado pela substituição dos íons férricos por íons não magnéticos Zr^{4+} nos sítios $4f_1$. O decréscimo da magnetização de saturação para $x \geq 0,6$ é devido a uma grande quantidade de íons não magnéticos na rede, os quais são responsáveis pelo enfraquecimento das interações de troca. Foram poucos os trabalhos em que a magnetização de saturação aumentou e ao mesmo tempo a coercividade diminuiu com substituições em hexaferritas tipo M. Para gravadores de mídia, são necessárias coercividades acima de 600 Oe, e magnetização de saturação a maior possível.

Ashiq M. et al. [46] investigaram o efeito da dopagem com Al e Cr nas propriedades estrutural, magnética e dielétrica da hexaferrita de estrôncio pelo método químico de coprecipitação com estequiometria $\text{SrCr}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$, e observaram que as variações da magnetização de saturação (M_s), remanência

(Mr) e coercividade (Hc) tendem a diminuir com o aumento de conteúdo de Al-Cr na composição. Neste experimento, todas as propriedades magnéticas diminuíram com o aumento do teor de Al-Cr nas amostras, o que pode ser explicado com base na ocupação dos cátions dopados nos diferentes sítios da estrutura hexagonal da hexaferrita, onde o alumínio e o cromo tendem a ocupar os sítios octaédricos 12k e 2a. O momento magnético da hexaferrita tipo M é devido à distribuição dos íons de ferro nos cinco diferentes sítios da rede, tendo spins para cima nos sítios (12k, 2a e 2b) e spins para baixo nos (4f₁ e 4f₂), e o momento magnético total é devido à diferença maior de spins para cima. Os íons não magnéticos de Al³⁺ e Cr³⁺ tendo momento magnético (3μ_B) menores que o momento do Fe³⁺ (5μ_B), ao substituírem os íons de ferro nos sítios com spins para cima, são os responsáveis pela redução na magnetização de saturação e remanência dos materiais sintetizados. A coercividade também diminuiu com o aumento do conteúdo de Al-Cr, devido à diminuição da constante anisotrópica magnetocristalina.

Ihsan A. et al. [47] investigaram nas propriedades estrutural e magnética os efeitos da substituição de Ga-Cr na hexaferrita de bário com estequiometria BaCr_xGa_xFe_{12-2x}O₁₉, sintetizada pela rota de autocombustão sol-gel, onde observaram que a magnetização e outras propriedades estão relacionadas com a distribuição dos íons dopantes nos cinco sítios cristalográficos da estrutura. Seus resultados mostraram a diminuição do tamanho de cristalito das amostras em função de os íons de Ga e Cr serem inferiores ao íon de ferro. As medidas magnéticas foram feitas à temperatura ambiente com campo magnético máximo aplicado de 10 kOe, e indicaram que as amostras dopadas obtiveram uma magnetização de saturação superior à amostra sem dopagem, atribuindo a melhoria nos valores de magnetização à ocupação de grande número de íons de Ga-Cr nos sítios octaédricos de spin para baixo (4f₂), maior que nos sítios octaédricos de spin para cima (12k e 2a). A coercividade aumentou para a adição de Ga-Cr, alcançando o máximo em x = 0,3, e então caiu para valores maiores de dopagem. Para eles, a melhoria na coercividade intrínseca pode ser atribuída ao aumento da anisotropia magnetocristalina devido à redução do tamanho médio de grão com o aumento do teor de Ga-Cr, visto que a

substituição por íons de cromo resulta na inibição do crescimento de grãos durante a sinterização.

Gaballa A. M. et al. [48] investigaram o efeito de algumas adições (dentre elas o óxido de cromo) na sinterabilidade e propriedades magnéticas da hexaferrita de bário. Segundo eles, a redução do tamanho de partículas por adições que permanecem nos contornos de grãos pode deter o crescimento de grãos e dar maior densidade devido à eliminação de mais poros. A substituição de íons Fe^{3+} nos sítios tetraedrais dos blocos espinélio por íons não magnéticos leva a um aumento do momento magnético da rede, e a substituição de íons Fe^{3+} nos sítios octaedrais dos blocos espinélio, diminui a magnetização, aumenta a coercividade e a frequência ferromagnética se desloca para as altas frequências. E, ainda, a substituição de seus íons perturbará o equilíbrio entre as vacâncias catiônicas e aniônicas, que afetará a difusão e, por isso a sinterabilidade. A difusão do oxigênio é um fator determinante no processo de sinterização. Segundo ele, Haneda e Kojima, encontraram que a substituição de óxido de cromo na hexaferrita de bário causa menor remanência e grande aumento da coercividade. E que alguns autores atribuem a diminuição da magnetização por saturação à preferência de Cr^{3+} por coordenação octaedral na rede espinélio. Para altas densidades, o crescimento de grãos é inevitável, e a força coercitiva e remanência diminuem rapidamente.

Kim, C. et al. [49] investigaram a substituição de Cr^{3+} por Fe^{3+} nas propriedades magnéticas da hexaferrita de bário pelo método sol-gel, com composição $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 7,0$, observando que somente os sítios octaedrais foram ocupados por Cr^{3+} . As medidas magnéticas foram feitas por um VSM com campo máximo aplicado de 15 kOe à temperatura ambiente. Obtiveram a estrutura hexagonal da hexaferrita, confirmada pelos difratogramas (DRX), para todas as quantidades de íons Cr^{3+} . Observaram que os parâmetros de rede diminuem com o aumento da dopagem e que a morfologia das partículas é formada por plaquetas hexagonais. Segundo eles, dos dados obtidos de magnetização de saturação em função da temperatura,

não foi conclusivo que a queda acentuada da magnetização de saturação, deva ser interpretada como ocasionada pela substituição dos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} ($5\mu_B$), pelos íons de cromo Cr^{3+} ($3\mu_B$), mas que os íons Cr^{3+} não ocupam os sítios $4f_1$ e $2b$, somente os sítios octaédrais $2a$, $12K$ e $4f_2$, e que esta preferência é atribuída a uma boa estabilização do campo cristalino em ambientes octaédrais. Concluíram que, o cromo afeta fortemente na diminuição da temperatura de Curie e na magnetização.

Qiu J. et al. [50] investigaram as propriedades de absorção de micro-ondas com a substituição de Al ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$) e Cr ($\text{BaFe}_{12-y}\text{Cr}_y\text{O}_{19}$) na hexaferrita de bário, pelo método de reação por combustão. Os pós das amostras foram calcinadas a $850^\circ\text{C}/1\text{h}$. As medidas magnéticas foram feitas para um campo magnético externo máximo de 15 kOe. Observaram que, nos padrões de difração de raios X das composições de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ com $x = 1,5, 1,9$ e $2,3$, todo o alumínio entra na rede da ferrita de bário apresentando somente a fase magnetoplumbite e que para as composições $\text{BaFe}_{12-y}\text{Cr}_y\text{O}_{19}$, onde $y = 0,2, 0,6$ e $1,0$, quando $y = 0,2$, a estrutura da rede é ainda hexagonal, mas quando atinge $0,6$, o pó final contém a ferrita de bário hexagonal e um pouco de Cr_2O_3 . Quando o conteúdo de cromo aumenta mais para 1, a intensidade dos picos de difração da ferrita de bário diminui enquanto do Cr_2O_3 aumenta. Deduziram então, que nestas condições, todos os íons de alumínio entram facilmente na rede da hexaferrita de bário, mas que a quantidade de íons de cromo que entram na rede é limitada. Posteriormente, Qiu J. e colaboradores [49] investigaram a hexaferrita de bário dopada com cromo na composição ($\text{BaFe}_{12-y}\text{Cr}_y\text{O}_{19}$) e elevaram a temperatura de calcinação para 1000°C , observando que nessas condições, quando $y = 0,6$ e $1,0$, todos os íons Cr^{3+} penetraram facilmente na rede BaM, apresentando somente a fase magnetoplumbite. Como os íons de cromo e do ferro têm a mesma valência, as cargas da célula cristalina se mantêm em equilíbrio e, como seus raios iônicos são aproximadamente iguais, os íons de cromo podem facilmente entrar na rede da estrutura hexagonal, mantendo-a intacta. Segundo eles, o efeito do cromo nas propriedades magnéticas das ferritas hexagonais tipo-M tem sido muito estudadas, mas a distribuição dos cátions e

o efeito nas propriedades magnéticas não foram completamente esclarecidos, sendo muito importante compreender a origem das mudanças nas propriedades, quando as substituições são feitas.

Nourbakhsh, A. et al. [52] que investigaram o efeito da substituição do cromo na hexaferrita de estrôncio (SrM) com estequiometria $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,5$, pelo método de autocombustão, observaram que em até um conteúdo de $x = 0,3$ não houve mudanças nos padrões de difração de raios X, mas que, para $x = 0,5$, aparece a fase não magnética hematita. Os estudos Mossbauer indicaram uma célula hexagonal com cinco sítios cristalográficos de ferro distintos, três octaédrais $12K$, $2a$ e $4f_2$, um tetraedral $4f_1$ e um bi piramidal $2b$. Em geral, átomos de cromo não ocupam sítios tetraedrais descartando a substituição no sítio $4f_1$. Seus resultados mostraram que o conteúdo de dopagem de cromo, para $x = 0,3$, produziu um produto com ótimas propriedades magnéticas. As medidas magnéticas obtidas na composição $\text{SrCr}_{0,3}\text{Fe}_{11,7}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1220°C foram de magnetização remanente de 3806 G, e coercividade de 294 Oe. Concluíram que o aumento da quantidade de cromo até $x = 0,5$ ocasiona a redução da remanência em todas as temperaturas e que a coercividade intrínseca aumenta. A adição de cromo irá acarretar a diminuição na remanência (M_r) e magnetização de saturação (M_s), causando o aumento da coercividade de acordo com a equação abaixo:

$$H_c = \alpha \left(\frac{2k}{M_s} \right) \quad (2.1)$$

onde k é a anisotropia magnética e M_s a magnetização de saturação.

As figuras 2.7 e 28 apresentam os comportamentos da coercividade e remanência em várias temperaturas de acordo com a concentração de cromo na ferrita. Observa-se que o aumento de temperatura leva a um aumento da remanência e diminuição da coercividade, enquanto o aumento do teor de cromo resulta na diminuição da remanência e aumento da coercividade para esta faixa de dopagem.

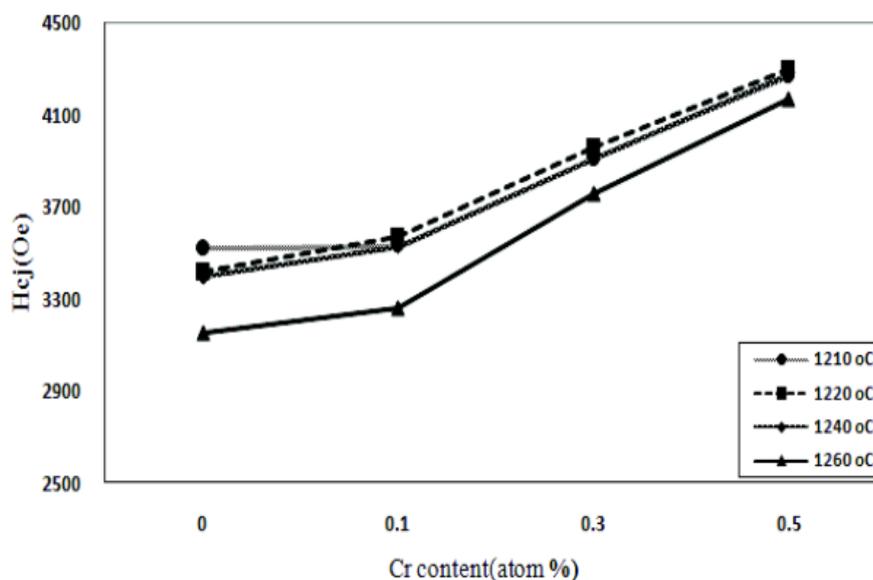


Figura 2.7 Variação da coercividade em função do aumento da quantidade de cromo para várias temperaturas [52].

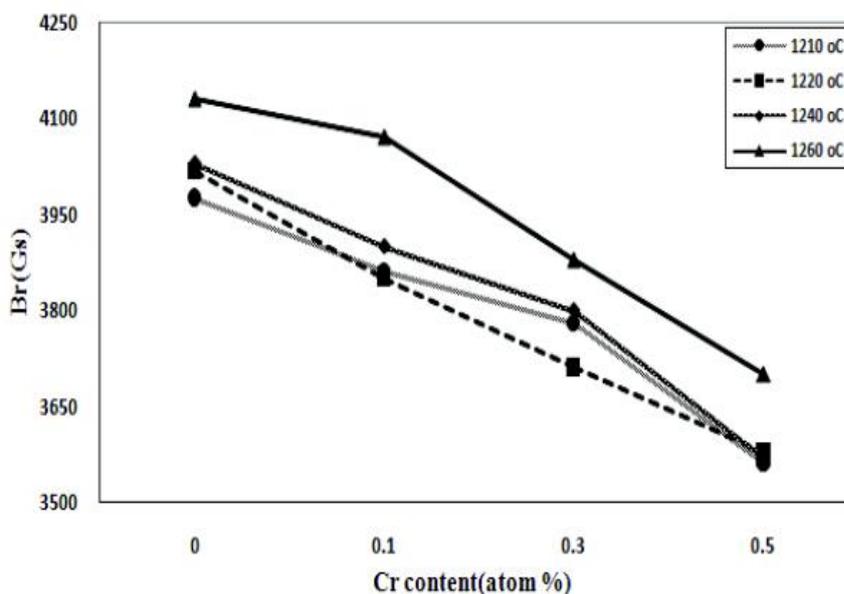


Figura 2.8 Variação da remanência em função do aumento da quantidade de cromo para várias temperaturas [52].

Jauhar S. et al. [53] investigaram as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e ópticas das hexaferritas de estrôncio dopadas com cromo na estequiometria $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ onde ($x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ e $2,5$)

sintetizadas pelo método sol-gel. Os difratogramas de raios X das amostras revelaram possuir a estrutura hexagonal da magnetoplumbite, apresentando um pico extra, correspondente à formação da fase não magnética Fe_2O_3 , cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração de cromo para $x \geq 0,5$. O tamanho médio de cristalito das composições, calculado pelo alargamento do pico mais intenso, correspondente ao plano (114), apresentaram valores entre 40 e 45 nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram que a morfologia das amostras calcinadas sem agentes inorgânicos foi esférica, e que o uso de agentes inorgânicos na calcinação alterou a morfologia das amostras. As medidas magnéticas das amostras feitas para um campo magnético máximo aplicado de 10 kOe obtiveram uma magnetização de saturação que diminuiu com o aumento do conteúdo de cromo de 43,0 emu/g para 17,4 emu/g. Isso pode ter ocorrido por duas razões: a) devido ao momento magnético do íon Cr^{3+} ser menor que o momento do íon Fe^{3+} , levando ao enfraquecimento das interações de supertroca; b) ou pode ser também atribuído à formação da fase não magnética Fe_2O_3 . É também sabido que os íons Cr^{3+} buscam os sítios octaedrais 12k e 2a (up) e 4f₂ (down). A diminuição da magnetização por saturação com o aumento da concentração de Cr^{3+} indica que estes íons ocupam principalmente os sítios 12k e 2a. A coercividade também diminuiu com o aumento da concentração de cromo, devido à diminuição do campo anisotrópico, que, por sua vez, diminui a energia das paredes de domínio.

Dhage V. et al. [54] investigaram a influência da substituição de cromo nas propriedades estrutural e magnética dos pós da hexaferrita de bário preparados pelo método de autocombustão sol-gel, com estequiometria $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ com ($x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$) cujos pós foram sinterizados a $900^\circ\text{C}/8\text{h}$. A hexaferrita de bário pura apresentou somente a estrutura da fase hexagonal, enquanto as dopadas com cromo apresentaram como fase secundária $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os tamanhos de partículas obtidos dos dados de difração de raios X foram na faixa de 30 a 40 nm, confirmando a natureza nanocristalina das amostras, com a diminuição do tamanho de partículas para o aumento da adição de cromo na hexaferrita. A porosidade das amostras aumentou com o

aumento da concentração de cromo na composição, indicando que o dopante deve ter retardado o processo de densificação da matriz hexaferrita. O comportamento magnético das amostras foi feita à temperatura ambiente por um VSM com campo máximo de 9 kOe, onde as amostras revelaram alta coercividade, e não saturação para o campo magnético aplicado. A presença da fase antiferromagnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contribuiu para redução dos valores de magnetização. A magnetização de saturação, remanência e coercividade das amostras diminuíram com o aumento da concentração de cromo nas composições. A diminuição da magnetização de saturação está relacionada ao momento magnético dos íons constituintes Fe^{3+} ($5\mu_B$) e Cr^{3+} ($3\mu_B$). As medidas magnéticas obtidas com a dopagem são mostradas na tabela 2.6.

Tabela 2.6 Propriedades magnéticas da BaM dopada com cromo para um campo magnético aplicado de 9 kOe [54].

Dopagem (x)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	HC (Oe)
0,0	40,443	22,287	5689,28
0,25	38,390	21,250	5687,23
0,50	36,640	22,865	5464,80
0,75	13,491	8,264	5462,13
1,0	5,119	3,053	5396,41

Ounnunkad S. et al. [55] investigaram as propriedades da hexaferrita de bário dopada com cromo preparada pelo processo de autocombustão nitrato-citrato, na estequiometria $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,8$, com calcinação a $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$ e sinterização a $1200^\circ\text{C}/12\text{h}$ em atmosfera de oxigênio. Os difratogramas de raios X comprovaram que a ferrita de bário dopada com cromo de alta pureza apresentava todos os picos pertencentes à fase magnetoplumbite sem nenhuma fase intermediária. Os espectros Mossbauer mostraram que os íons Cr^{3+} preferencialmente ocupam sítios Fe^{3+} octaedrais, pois nenhum foi encontrado no sítio $4f_1$. De acordo com eles, Kuznetsov e Parkin et al. geraram vários modelos para simular os espectros de Mossbauer

das ferritas de bário dopadas com cromo, onde detectaram que os íons Cr^{3+} inicialmente ocupam sítios de ferro octaédricos 2a, seguidos da preferência pelos sítios 12k e $4f_2$, respectivamente. As amostras apresentaram as características de um material magnético duro devido à alta força coercitiva de 2 a 5 kOe. As propriedades magnéticas estão intimamente relacionadas com a distribuição dos íons dopantes nos cinco sítios cristalográficos do ferro na rede, pois, com o aumento do conteúdo de cromo, a magnetização de saturação diminuiu, mas a coercividade aumentou. Isso demonstra que os íons Cr^{3+} substituíram os íons Fe^{3+} , nos sítios 12k e 2a com spin up. Já a melhoria na coercividade está relacionada a menores tamanhos de grãos. As micrografias das ferritas mostraram que os grãos são plaquetas de formato hexagonal e que o tamanho médio de grão tende a diminuir com o aumento do conteúdo de cromo, o que demonstra que essa dopagem resulta na inibição do crescimento de grãos, o que irá melhorar a coercividade. Com os íons Cr^{3+} entrando nos sítios cristalográficos de Fe^{3+} , a magnetização de saturação cai drasticamente, mas a coercividade aumenta. A diminuição da magnetização de saturação é atribuída à ocupação dos íons Cr^{3+} pelos sítios Fe^{3+} de spin para cima (2a e 12k). A figura 2.9 mostra as propriedades magnéticas obtidas no experimento.

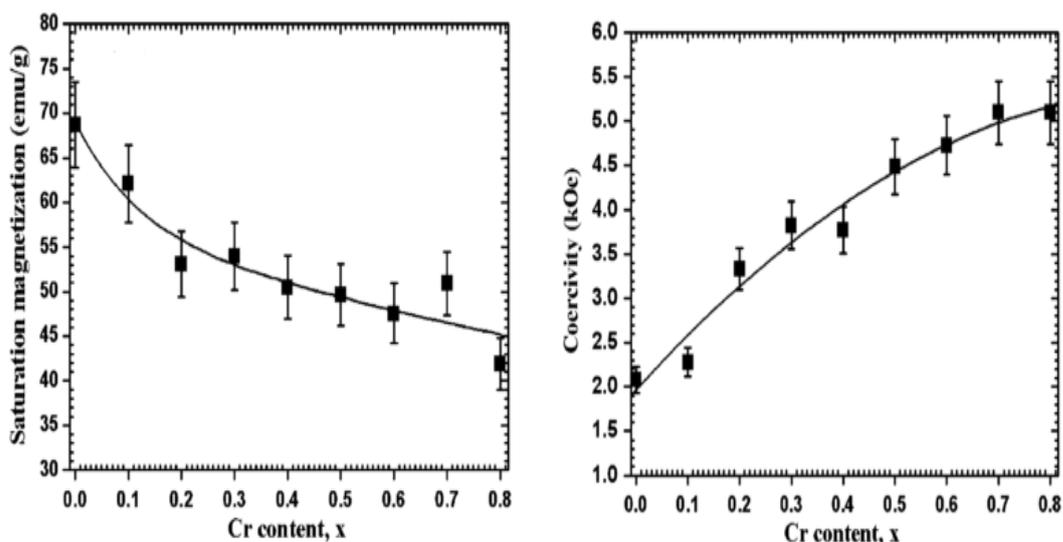


Figura 2.9 Comportamento da magnetização de saturação e coercividade da hexaferrita de bário [55].

Já Fang Q. et al. [56] investigaram o efeito da dopagem de cromo na estrutura cristalina e propriedades magnéticas de nanopartículas de hexaferrita de estrôncio (SrM), com estequiometria $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, com ($0 \leq x \leq 1.0$) pelo método químico sol-gel, para aplicações de gravação magnética de alta densidade. Observaram que essa dopagem é adequada para valores de $x \leq 0,4$, onde os valores de magnetização de saturação não diminuem, aumentando levemente, enquanto a coercividade diminuiu. Na análise estrutural, revelou-se que as amostras permaneceram com a fase hexagonal da magnetoplumbite para $x \leq 0,4$, e que apresentaram a fase não magnética $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $x > 0,4$, quando a magnetização de saturação diminuiu rapidamente, à medida que aumentou o teor de cromo. Constataram mudança nas dimensões da estrutura da hexaferrita de estrôncio em que o eixo-a fica praticamente constante, enquanto o eixo-c diminui com o aumento da substituição dos íons Cr^{3+} , devido à pequena diferença de seus raios iônicos. Os espectros de difração de raios X das amostras apresentaram somente a fase hexagonal magnetoplumbite para o conteúdo de cromo ($x \leq 0,4$) em que os íons Cr^{3+} não foram encontrados no espectro, indicando que esses íons penetram nos sítios da estrutura cristalina hexaferrita. Nessa faixa de dopagem, a magnetização de saturação se mantém praticamente inalterada, atingindo um máximo para $x = 0,2$, demonstrando que a dopagem para pequena quantidade de cromo leva a um aumento da magnetização de saturação. O experimento mostrou que os íons Cr^{3+} têm maior preferência em ocupar os sítios 12k, 2a e 4f₂ na substituição pelos íons Fe^{3+} da hexaferrita e que a temperatura de Curie decresce quase que linearmente com o aumento do conteúdo de cromo. Devido ao momento magnético do íon Cr^{3+} ($3\mu_B$) ser menor que o momento do íon Fe^{3+} ($5\mu_B$), o aumento da magnetização para o baixo teor de dopagem ($x \leq 0,4$) pode ser interpretado pelo número de íons Cr^{3+} que entram nos sítios 4f₂ (spin down) ser maior do que os que entram nos sítios 12k e 2a (spin up), resultando no aumento do momento magnético da rede. Os resultados mostraram que a dopagem com Cr^{3+} na hexaferrita de estrôncio, para este teor de substituição ($x \leq 0,4$), é apropriada para gravação magnética de alta densidade.

A figura 2.10 mostra a magnetização de saturação da hexaferrita de estrôncio em função do conteúdo de dopagem com cromo, de amostras calcinadas a 900 e 950°C/5h em um campo magnético externo de 20 kOe.

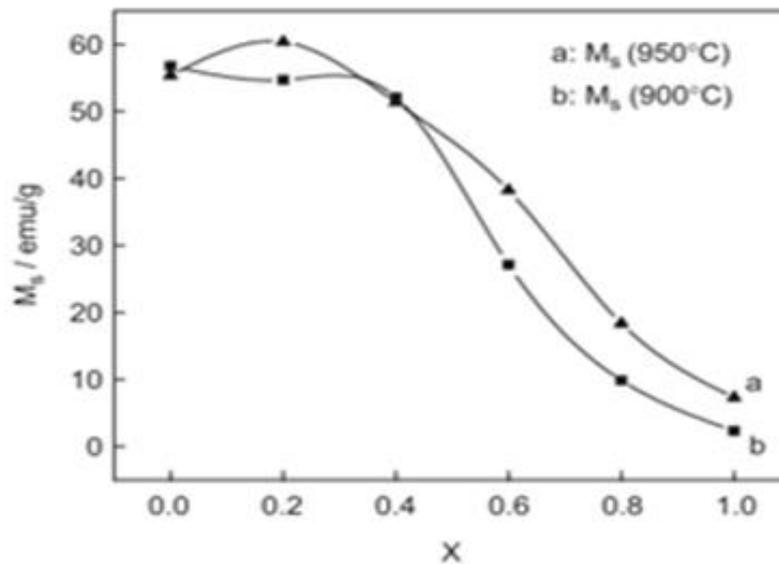


Figura 2.10 Magnetização de saturação da $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ em função do conteúdo de cromo [56].

Castro et al. [57] investigaram o efeito da dopagem de cromo na estrutura cristalina e propriedades magnéticas de nanopartículas de hexaferrita de estrôncio (SrM), com estequiometria $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, com ($0 \leq x \leq 0,4$) pelo método de reação por combustão. Observaram que os sistemas de hexaferritas de estrôncio $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, — para $x = 0,0; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mol de Cr^{3+} — apresentaram características magnéticas diferenciadas, de acordo com a quantidade de dopante utilizado, permitindo o uso desses sistemas como magnetos duros, com ciclos de magnetização relativamente largos.

A otimização das propriedades magnéticas das hexaferritas de bário é dependente do tamanho de partículas do material de partida e das condições de sinterização empregada. Uma melhor sinterização torna a ferrita mais densa, tendo mais momentos magnéticos por unidade de volume e, portanto, uma magnetização de saturação mais elevada. Mas o tratamento térmico

necessário para maximizar a densificação, geralmente resulta em crescimento de grãos, fazendo reduzir a coercividade [58].

2.4 Sinterização

A sinterização é uma das etapas mais importantes no processamento de materiais, pois nessa etapa a massa de partículas, já conformada, ganha resistência mecânica e adquire suas propriedades finais. A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquirir resistência mecânica. Esse processo consiste em aquecer o compactado a verde, à temperatura inferior ao do ponto de fusão do material, em condições controladas de temperatura, tempo e para determinados materiais podem necessitar de atmosfera controlada. Em geral, a temperatura de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão do material considerado [59]. O estudo da cinética de sinterização de sistemas reais é feito na prática, acompanhando-se o desenvolvimento da estrutura de sinterização no tempo e na temperatura, observando-se seções transversais polidas ou seções fraturadas de amostras sinterizadas. Outra técnica bastante usada é acompanhar a variação linear sofrida pela amostra em função do tempo e temperatura, por dilatometria, ou seja, através das medidas de diversas amostras durante a sinterização.

A sinterização das ferritas via estado sólido é um processo térmico que ocasiona a redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e, normalmente, a densificação. Os propósitos do processo de sinterização para as ferritas são [5]:

- ✓ Completar a Inter difusão dos íons dos componentes metálicos no reticulado cristalino desejado.
- ✓ Estabelecer as apropriadas valências para os íons multivalentes pelo adequado controle de oxigênio.
- ✓ Desenvolver a microestrutura mais apropriada para a aplicação desejada.

No processo de sinterização de ferritas, frequentemente ocorre crescimento de grãos descontínuos durante o desenvolvimento da microestrutura dos pós da ferrita, o que degrada as propriedades magnéticas. O controle do crescimento e da velocidade de crescimento do grão no processo de sinterização das ferritas pode ser realizado pela utilização de matéria-prima de alta pureza e de dopantes que funcionem como controladores de crescimento de grãos. O controle da velocidade de crescimento evita que grãos cresçam com velocidades diferentes, o que resultaria numa estrutura dúplex ou bimodal (grãos grandes com crescimento anormal em uma matriz de grãos pequenos), que é indesejável para as propriedades [7].

2.4.1 Micro-ondas

O espectro eletromagnético representa o conjunto de todas as ondas eletromagnéticas de diferentes frequências. Existem vários tipos dessas ondas, que, apesar de serem da mesma natureza (constituídas por campos elétricos e magnéticos que oscilam no tempo e se propagam no espaço), apresentam às vezes características bastante diferentes. A figura 2.11 mostra uma onda eletromagnética se propagando e os seus principais parâmetros.

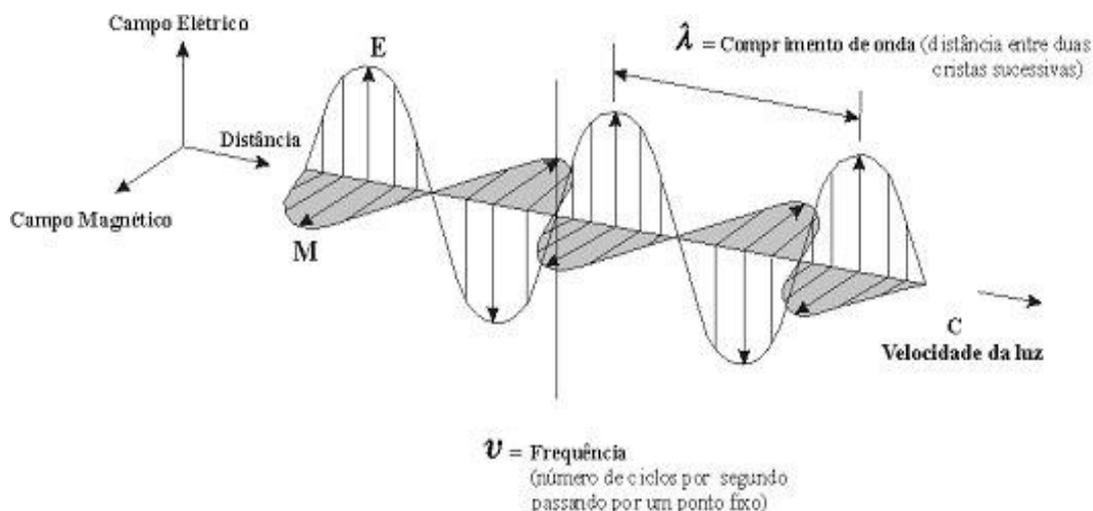


Figura 2.11 Onda eletromagnética [60]

Todas as ondas que constituem o espectro eletromagnético propagam-se no vácuo na mesma velocidade ($V = 3 \times 10^8$ m/s) e podem ser originadas pela aceleração de uma carga elétrica. A relação entre a velocidade (V), o comprimento de onda (λ) e a frequência das ondas eletromagnéticas que se propagam no vácuo é dada por:

$$V = \lambda \cdot f \quad (2.2)$$

A figura 2.12 mostra o espectro eletromagnético, indicando os tipos de onda, suas frequências e/ou comprimento de ondas e algumas das suas aplicações. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda que variam de 1mm a 1m, ou seja, estão compreendidas na faixa de frequências de 300MHz a 300GHz — intervalo equivalente às faixas de UHF, SHF e EHF. As micro-ondas são mais popularmente utilizadas em comunicações ponto a ponto, transmissão de TV via satélite e sistemas de radar, além de aplicações industriais, biomédicas, na química e aplicações de investigação científica.

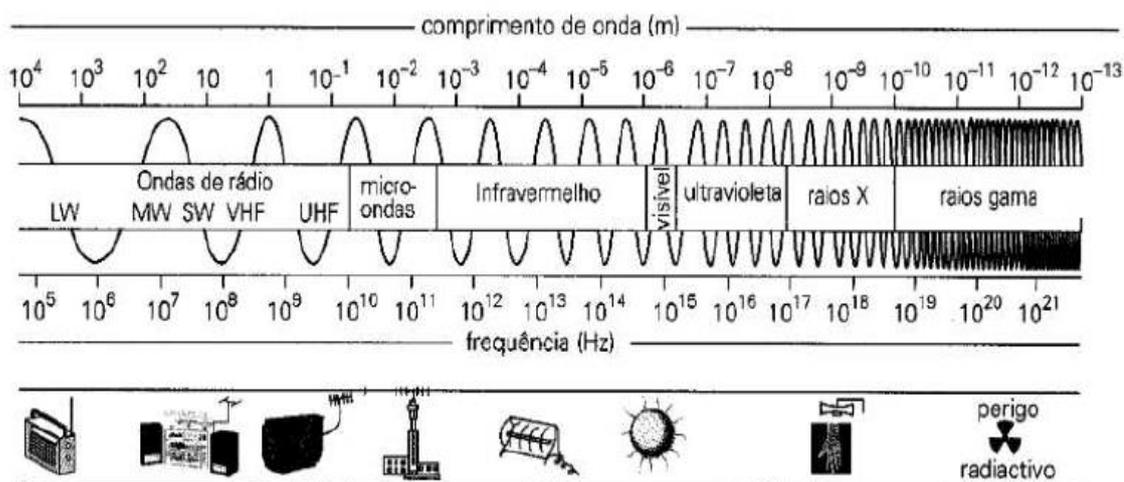


Figura 2.12 Espectro eletromagnético [60]

Uma importante propriedade das ondas eletromagnéticas no aquecimento eletrônico é a sua energia e o equivalente térmico. A energia transportada pela onda do gerador até o material a ser aquecido por um circuito

eletrônico é medida em unidades de potência elétrica ou Watts, de acordo com a expressão:

$$P = E \cdot I = \frac{I^2}{R} = \frac{E^2}{R} \quad (2.3)$$

onde P = potência em Watts, E = tensão em Volts, I = corrente em amperes e R, a resistência em Ohms. Originando as perdas ôhmicas, o que significa uma dissipação de energia elétrica na forma de calor. Essa energia necessária é definida pela potência em Watts e o tempo em horas, e expressa por:

$$\varepsilon = P \cdot t \quad (2.4)$$

onde ε = energia em Watt-hora (Wh) e t = tempo em horas, e de onde se encontra que o equivalente térmico é: 0,293 Wh = 1Btu (unidade térmica britânica). A energia da onda eletromagnética varia com a frequência de acordo com a equação:

$$\varepsilon = h \cdot f \quad (2.5)$$

onde h é a constante de Planck (6,625x10⁻²⁷ erg.s ou 6,63x10⁻³⁴ J.s).

As frequências de 0,915 GHz e 2,45 GHz são as comumente usadas para o aquecimento por micro-ondas. Essas frequências foram escolhidas para o aquecimento de micro-ondas com base em duas razões. A primeira é que elas estão em uma faixa de rádio reservada para fins industriais, científicos e médicos de não comunicação. A segunda é que a profundidade de penetração das micro-ondas é maior para essas frequências mais baixas. Atualmente, já existem fornos de micro-ondas com frequências variáveis de 0,9 a 30 GHz, desenvolvidos para processamento de materiais.

2.4.2 Sinterização por micro-ondas

O processamento de materiais com aquecimento através da energia de micro-ondas vem adquirindo, cada vez mais, importância em várias aplicações industriais, devido à série de vantagens frente aos métodos convencionais de aquecimento, como: processos de difusão avançados, redução no tempo de processamento, economia de energia, taxas de aquecimento muito rápidas, melhores propriedades físicas e mecânicas, simplicidade e riscos ambientais mais baixos [61]. A principal vantagem da sinterização por micro-ondas é o aquecimento volumétrico dos materiais, ou seja, a energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material [62]. A maioria das aplicações comerciais que utilizam a energia de micro-ondas está em processamentos com temperaturas relativamente baixas, como: nas áreas de alimentos, madeira, polímeros e secagem de cerâmicas. O processamento de materiais por micro-ondas em altas temperaturas vem crescendo rapidamente, o que pode ser comprovado pelo grande número de simpósios e congressos que vêm sendo dedicados ao processamento de materiais por esse método [63]. Apesar de ser um método relativamente novo, atualmente diversos trabalhos têm sido publicados utilizando-se dessa técnica para sintetizar materiais cerâmicos e sinterizar materiais.

O uso da energia de micro-ondas, na síntese e no processamento de materiais cerâmicos, tem atraído muita atenção, por ser um método novo, possuir altas taxas de aquecimento, curto tempo de processamento, e, por conseguir produtos com propriedades uniformes. Na queima rápida por micro-ondas, como o aquecimento é volumétrico e uniforme, as taxas de aquecimento podem ser bem maiores que as aplicadas na sinterização convencional, isso porque o aquecimento volumétrico reduz drasticamente o gradiente térmico da peça, fazendo com que taxas de aquecimento da ordem de até 150°C/min possam ser aplicadas sem gerar tensões ou microestrutura heterogênea.

No processamento térmico convencional, o aquecimento ocorre primeiramente na superfície do material; e, através de processos de convecção, condução e irradiação, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico. O núcleo da amostra leva muito mais tempo para atingir a temperatura desejada. No processamento térmico por micro-ondas, a energia das micro-ondas é convertida em calor dentro do material através da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, provocando o aquecimento interno e volumétrico do material [64-66]. Essas características permitem o aquecimento de peças grandes de maneira rápida e uniforme, sem a geração de elevadas tensões térmicas que podem causar trincas ou danos às peças. Além do aquecimento volumétrico, a aceleração da velocidade de reação, o rendimento químico mais elevado, o menor consumo de energia e a diferente seletividade da reação são outras vantagens sobre o aquecimento convencional. Logo, as propriedades do campo eletromagnético, a composição química do material, as mudanças estruturais que ocorrem durante o processamento, o tamanho e a forma do objeto a ser aquecido e a física da interação micro-ondas/material determinam o processamento por energia de micro-ondas. Atualmente, a maioria dos estudos envolvendo processamento com micro-ondas está relacionada a processos de síntese e/ou sinterização, visando reduzir o tempo e/ou temperatura do processo e ao processamento de nanomateriais [66].

As cerâmicas são em geral transparentes as micro-ondas, mas, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura, denominada “temperatura crítica”, passam a absorver mais eficientemente a radiação de micro-ondas [63,66]. A sinterização por micro-ondas permite a sinterização rápida e uniforme de materiais com altas perdas dielétricas, como varistores ZnO-CuO, em ciclos de aquecimento inferiores a 20 min; e de ferritas moles em ciclos de aquecimento que não ultrapassam 35 min e com taxa de aquecimento de até 100°C/min, sem ocorrência de “thermal Runaway” descontrolado [66].

Para ocorrer aquecimento por micro-ondas, deve haver uma interação entre a energia da micro-onda com o material. A energia é transferida aos materiais pela interação dos campos eletromagnéticos em nível molecular, e as propriedades dielétricas determinam o efeito do campo eletromagnético no material. A interação entre os dipolos moleculares do material com o campo eletromagnético resulta na rotação destes, e a energia pela resistência interna a essa rotação se dá na forma de calor [66,67]. A figura 2.13 mostra o mecanismo de aquecimento devido à interação entre as moléculas polares da água com o campo das micro-ondas.

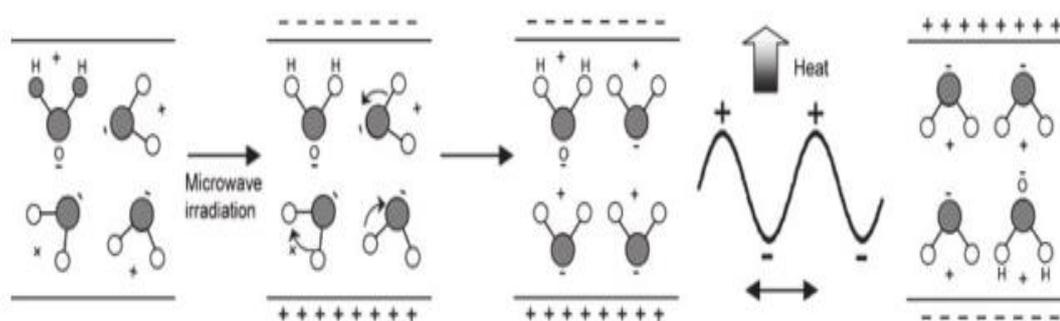


Figura 2.13 Mecanismo de aquecimento da água devido ao campo das micro-ondas [67].

No aquecimento de materiais por micro-ondas dois fatores são importantes para selecionar a frequência da radiação de micro-ondas a ser usada: a energia de absorção do material e a profundidade de penetração da radiação. Os materiais são divididos em duas categorias no eletromagnetismo: os condutores e isolantes ou dielétricos. Mas um mesmo material pode se comportar como um condutor para determinada frequência e como dielétrico em outra. De acordo com a teoria de Maxwell, a relação $(\rho/\omega\epsilon)$ é o fator divisor, onde ρ é a condutividade elétrica, ω a frequência angular e ϵ a permissividade ou constante dielétrica. Para um bom condutor, essa relação é muito maior que a unidade, enquanto para dielétricos é muito menor. Em altas frequências, o comportamento depende da frequência da onda eletromagnética e da correspondente condutividade, permissividade e permeabilidade do material. A propagação da energia eletromagnética através de um meio material está

associada com valores numéricos de permissividade ou constante dielétrica nessa frequência. A absorção dessa energia é expressa por:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (2.6)$$

onde a parte real (ε') da permissividade é uma medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, enquanto a parte imaginária (ε''), ou perda dielétrica, é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material [63]. O ângulo de perda δ , que é a diferença de fase entre o campo elétrico e a polarização do material está relacionado com a constante dielétrica complexa, dada por:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\text{fator de perdas}}{\text{constante dieletrica}} \quad (2.7)$$

Assim, o fator de dissipação $\tan\delta$ determina a capacidade do material em transformar a energia absorvida em calor. Para maiores valores de $\tan\delta$, o material será mais aquecido pelas micro-ondas, e a energia será mais dissipada internamente [66].

A potência absorvida por unidade de volume (W/m^3) é expressa por:

$$P = \sigma|E|^2 = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r'\tan\delta|E|^2 \quad (2.8)$$

onde E é a intensidade de campo elétrico interno (V/m), σ a condutividade efetiva total (S/m), f é a frequência (GHz), ε_0 a permissividade no espaço livre ($\varepsilon_0 = 8,86 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), ε_r' a constante dielétrica relativa e $\tan\delta$ é a tangente de perdas [66].

Conforme as micro-ondas penetram e se propagam dentro do material, há uma atenuação do campo elétrico. Essa atenuação do campo dada pela distância a partir da superfície, onde o campo elétrico (considerando um material sem elevadas perdas magnéticas) é reduzido à metade do seu valor inicial, é denominada por Profundidade de Penetração (ou Distância de Atenuação) que determina a profundidade de penetração no qual a energia

incidente é reduzida pela metade, apresentando uniformidade de aquecimento através do material [62,67]. A profundidade de penetração pode ser expressa por:

$$D_p = \frac{3\lambda_0}{8,868\pi \tan \delta \left(\frac{\epsilon' r}{\epsilon_0}\right)^{1/2}} = \frac{C}{2\pi f \sqrt{2\epsilon'} (\sqrt{1+\tan^2 \delta} - 1)^{1/2}} \quad (2.9)$$

onde λ_0 é o comprimento da onda incidente no vácuo, C é a velocidade da luz, σ é a condutividade elétrica (S/m) e E o campo elétrico interno (V/m).

No aquecimento convencional, a transferência de calor é maior em materiais que apresentam alta condutividade térmica. As cerâmicas têm baixa condutividade térmica e são processadas em altas temperaturas, daí a importância do aquecimento por micro-ondas. Muitas cerâmicas, como o carbeto de silício (SiC) e óxido de magnésio (MgO), têm propriedades dielétricas que são apropriadas para aquecimento por micro-ondas; outros materiais como nitreto de silício (Si₃N₄) e alumina (Al₂O₃), são fracos absorvedores de micro-ondas [68]. Os materiais de fraca absorção de micro-ondas devem alcançar uma temperatura crítica na qual o fator de perdas dielétricas começa a aumentar, e o material passa a interagir com as micro-ondas. Cerâmicas, como a alumina, são difíceis de serem processadas, pois possuem um fator de perda muito baixo e, até alcançarem a temperatura crítica, o aquecimento é muito lento. O aquecimento híbrido foi desenvolvido para corrigir essa deficiência de processamento, pois, enquanto o material não atinge a temperatura crítica, o aquecimento é convencional. Após atingir a temperatura crítica, o fator de perdas dielétricas aumenta e o material pode interagir efetivamente com as micro-ondas [69,70]. A figura 2.14 mostra os tipos de materiais conforme seu comportamento em relação a ondas eletromagnéticas.

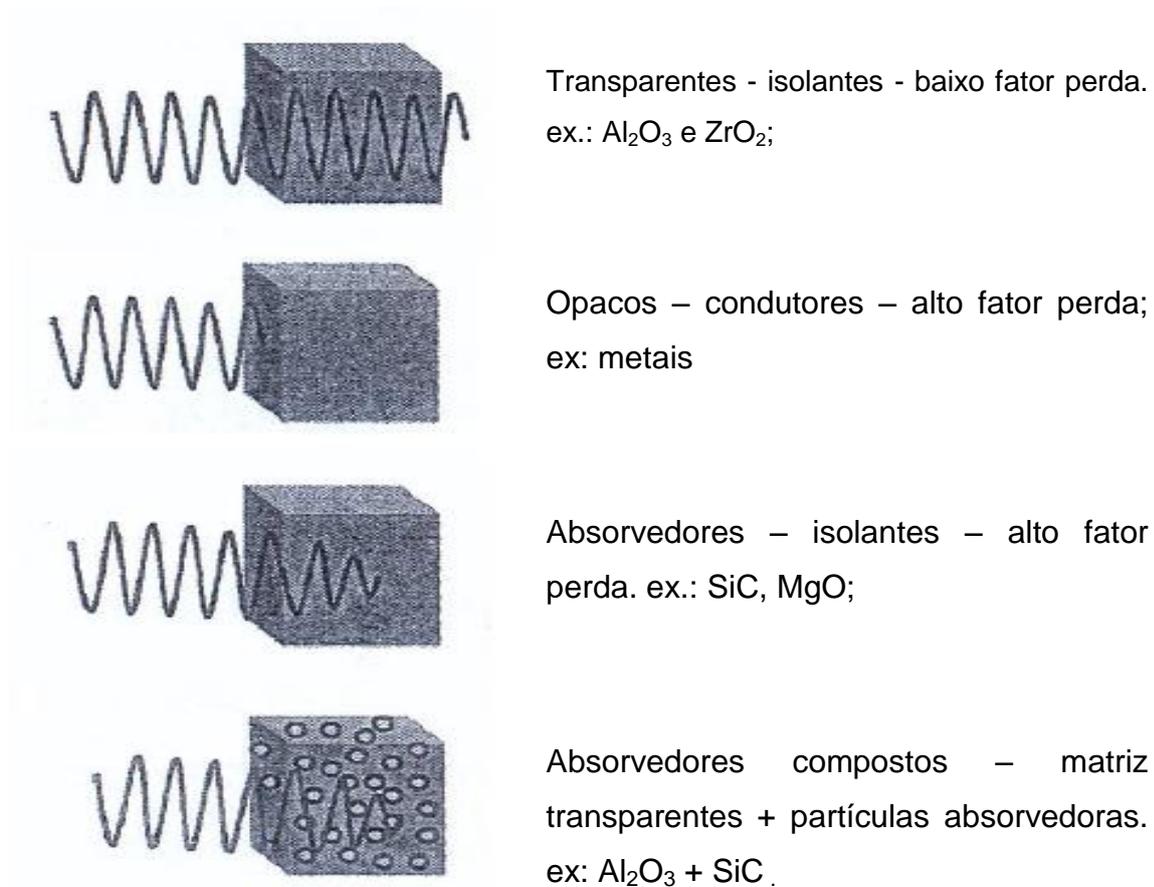


Figura 2.14 Interação das micro-ondas com os materiais [70].

2.4.3 Sinterização híbrida por micro-ondas

Sinterização híbrida é a sinterização que combina o aquecimento por micro-ondas com o aquecimento convencional, simultaneamente, no material. É uma técnica que produz aquecimento rápido em baixas temperaturas e uniformidade na distribuição da temperatura nas amostras durante a sinterização [71]. O parâmetro que determina a interação micro-ondas/material é dado pelo fator de perda dielétrica, que, de acordo com o material, pode ser classificado em: transparentes, (isolantes com baixo fator de perda), opacos ou refletores (condutores com alto fator de perda) e absorvedores (isolantes com alto fator de perda). O carbetto de silício (SiC), por possuir alto fator de perda dielétrica, interage muito bem com as micro-ondas à temperatura ambiente. Já cerâmicas como Al_2O_3 e ZrO_2 , apresentam baixo fator de perdas, sendo

consideradas transparentes [72]. A figura 2.15 mostra um esquema de um forno de micro-ondas para sinterização híbrida de cerâmicas.

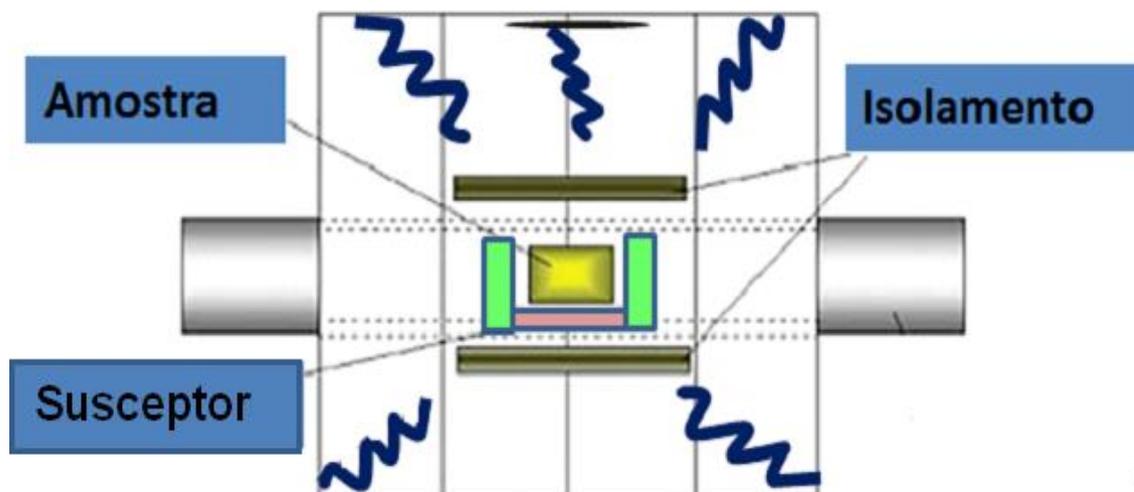


Figura 2.15 Esquema de sinterização por micro-ondas de cerâmicas [73].

Quando um material transparente é submetido à queima por micro-ondas, ele aquece lentamente, mas, como seu fator de perda aumenta exponencialmente com a temperatura, ao atingir a “temperatura crítica”, ele passa então a interagir mais com as micro-ondas, aquecendo rapidamente. Logo, durante o aquecimento inicial lento nesses materiais, utiliza-se um susceptor, que é um material que tem uma alta capacidade de absorver energia eletromagnética e converter em calor, e que é colocado junto ao material transparente para auxiliar no seu aquecimento inicial e fazê-lo alcançar a “temperatura crítica” mais rapidamente [74]. Por isso, nesse tipo de sinterização, temos o aquecimento convencional através do susceptor e o aquecimento por micro-ondas, daí a denominação de sinterização híbrida. O carbeto de silício é um dos materiais mais utilizados como susceptor, devido a seu alto fator de perda dielétrica e excelente refratariedade [75]. A figura 2.16 mostra um modelo de susceptor usado na sinterização por micro-ondas.



Figura 2.16 Susceptor de SiC [76]

As propriedades mecânicas dos materiais sinterizados de maneiras convencional e por sinterização híbrida por micro-ondas são semelhantes, mas os tempos da sinterização híbrida são muito menores, resultando num baixo consumo de energia e os ciclos de produção também reduzidos. Em diversos trabalhos publicados, a sinterização em micro-ondas de cerâmicas foi realizada em cavidades monomodo de micro-ondas de 2,45 GHz, que são menores e mais fáceis de manter e usar. A desvantagem dessa cavidade monomodo é seu relativamente pequeno volume de campo eletromagnético uniforme, que permite somente o aquecimento de um pequeno espécime por vez. O uso de forno multimodo também a 2,45 GHz, que são aptos a realizar sinterização por fornada para aumentar a taxa de produção, infelizmente tem uma desvantagem crítica, pois o campo eletromagnético na cavidade é menos uniforme, ocasionando num aquecimento mais heterogêneo e a inevitável formação de pontos quentes. Se resolvermos sinterizar em fornos de alta frequência, temos o problema de uma sinterização superficial, de pele ou crosta, porque a profundidade de penetração das micro-ondas diminui com o aumento da frequência delas [77].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados na pesquisa, e descreve a metodologia utilizada e a caracterização no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais

Para este trabalho foram utilizados dois materiais: a hexaferrita de bário comercial ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e o óxido de cromo (Cr_2O_3).

A hexaferrita de bário (BaM) é um óxido ferrimagnético obtido comercialmente da mistura de óxido férrico (Fe_2O_3) com óxido de bário (BaO) na proporção de 6:1 respectivamente, gerando um composto estável de fórmula $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, com peso molecular de 1111,49 g/mol e densidade de aproximadamente 5,298 g/cm³. A hexaferrita utilizada nesta pesquisa é uma ferrita comercial da Supergauss Produtos Magnéticos Ltda – SP, cuja análise química apresenta aproximadamente 97,75% de pureza e 2,25% de diversas impurezas como Ce, Sr, Pr, Zr.

O óxido de cromo III, utilizado nesta pesquisa é um sólido verde, composto por 68,43% de cromo e 31,57% de oxigênio, possuindo peso molecular de 151,99g/mol e densidade de 5,22g/cm³. O óxido de cromo na sua forma natural é extraído do mineral cromita que é um óxido duplo de ferro e cromo (31% FeO e 67,9% Cr_2O_3) com uma pequena quantidade de magnésio. O óxido de cromo, utilizado neste trabalho, foi o óxido de cromo III, verde puríssimo (99,5%) da Vetec.

3.2 Metodologia

A metodologia adotada no processamento da hexaferrita de bário (BaM) dopada com cromo foi a de mistura de óxidos da ferrita de bário comercial com óxido de cromo, cujo fluxograma de atividades é mostrado na figura 3.1.

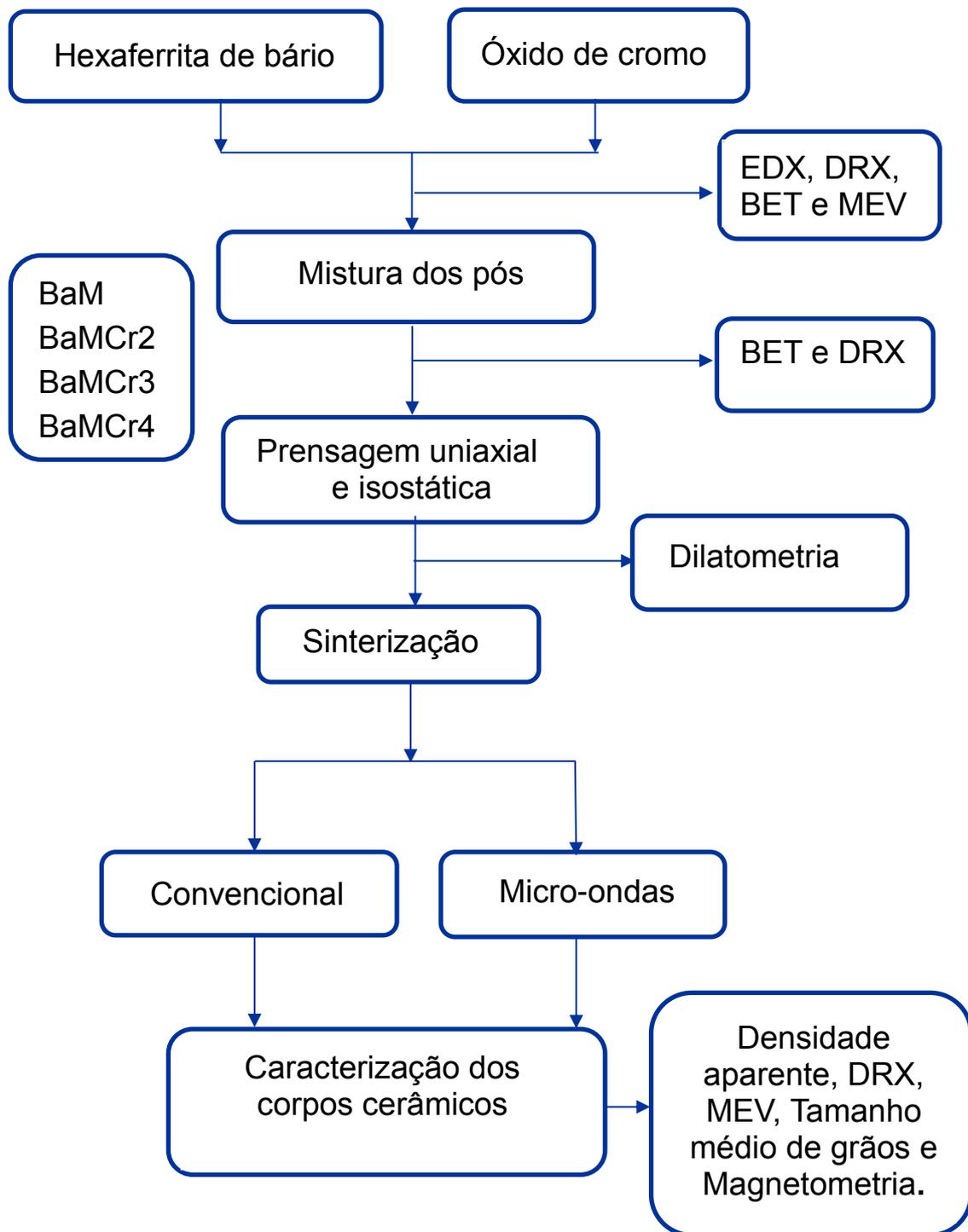


Figura 3.1 Fluxograma da metodologia adotada no processamento e caracterização da hexaferrita de bário sem e com adição de óxido de cromo.

3.2.1 Processamento dos pós

A hexaferrita de bário e o óxido de cromo III foram misturados com álcool etílico puríssimo dentro de um recipiente com bolas de zircônia, e colocados em um moinho de jarro na proporção material, álcool e bolas de 1:1:2 respectivamente.

O recipiente com os materiais acima foi colocado no moinho de jarro por 12 horas a uma velocidade de 180 rpm para desaglomeração e homogeneização dos pós. Posteriormente, o material foi secado injetando-se ar comprimido no frasco para acelerar a secagem, quando então foi removido e peneirado para retirar as bolas de zircônia e depois peneirado novamente para desaglomeração. Quatro amostras foram preparadas, sem e com a adição em massa de óxido de cromo numa mistura de 15 g por amostra,

A tabela 3.1 apresenta o código das amostras de hexaferrita de bário em função da variação do óxido de cromo adicionado.

Tabela 3.1 Códigos identificação das amostras.

Código	Variação de óxido de cromo (g)	Variação de óxido de cromo (%)
BaM	0,0	0,0
BaMCr2	0,2	1,3
BaMCr3	0,3	2,0
BaMCr4	0,4	2,7

3.2.2 Caracterização dos pós

3.2.2.1 Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-X, que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando-se os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Sua capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos que identificam o elemento, são característicos desta estrutura.

As análises por EDX foram realizadas com o intuito de confirmar a presença dos elementos constituintes da ferrita de bário comercial e constatar a presença ou não de impurezas. Nesta análise os espectros de raios X foram realizados em um EDX 720 SHIMATZU do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) da UFSCar.

3.2.2.2 Difração de raios X dos pós

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização de materiais, que fornece informações sobre a composição, sua evolução estrutural e identifica as fases cristalinas presentes. Essa técnica consiste em incidir um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , na superfície da amostra variando o ângulo de incidência. Feixes difratados ocorrem em ângulos específicos da estrutura do material (2θ), que, através da lei de Bragg obtém informações sobre as distâncias interplanares. A técnica DRX baseia-se no espalhamento coerente de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material. As posições e intensidades relativas aos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar as

fases cristalinas presentes e a composição, enquanto a largura dos picos determina o tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina. Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda da ordem de angstrom. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre interferência entre os raios espalhados, pois a distância entre os centros espalhadores é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação. A condição de interferência construtiva ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita ($n\lambda = 2d\sin\Theta$), resultando na difração dos raios. O método é baseado no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Logo, se existir concordância entre o padrão de difração da amostra em análise, com o padrão de difração de uma amostra conhecida, podemos atribuir essa identidade química à amostra em análise.

O método de difração de raios X foi utilizado visando identificar as fases cristalinas presentes nos pós precursores e em cada composição, para as diferentes amostras e tratamento térmico. A técnica foi também utilizada para determinar o tamanho médio de cristalito, através da equação de Sherrer abaixo.

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

onde t é o tamanho do cristalito em nanômetros, λ é o comprimento de onda dos raios X, B é o alargamento do pico medido a meia altura em radiano, e θ_B é o ângulo de Bragg entre o raio incidente e os planos cristalinos particulares. Os corpos de prova ou amostras sinterizadas foram caracterizados por difração de raios X, para observar a cristalinidade e eventual formação de fases secundárias.

Para esta caracterização, foi utilizado o difratômetro de raios X, Rigaku Radiation Shield, com radiação $\text{CuK}\alpha$, e com velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$, variando o ângulo de 10° a 90° do Laboratório de Caracterização

Estrutural do DEMa/UFSCar. Foi utilizado o programa Search-Match para a identificação das fases presentes.

3.2.2.3 Área superficial específica

O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) é um método para determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. A área específica (S_{BET}) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um sólido; ela é definida como a área superficial de um gás multiplicada pelo número de moléculas contidas no volume de um gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular.

As medidas de área superficial específica realizada através do método (BET) foram realizadas através do medidor de área superficial específica Gemini 2970, marca Micromeritics. Dos dados obtidos determinou-se o tamanho médio de partícula, por meio da equação:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \cdot S_{BET}} \quad (3.2)$$

onde, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (ηm)

D_t = Densidade teórica (g/cm^3)

S_{BET} = área superficial (m^2/g)

3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos pós

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na análise da morfologia das partículas. Neste caso, foi feita uma dispersão do pó em meio alcoólico para evitar a aglomeração das partículas. Essa dispersão foi adequadamente colocada em um porta-amostra e analisada no microscópio eletrônico de alta resolução, marca PHILIPS, modelo XL30-FEG.

3.2.3 Compactação dos corpos de prova

A escolha das condições para a compactação dos corpos de prova, produzidas nesta pesquisa foi realizada após um estudo no qual os valores de densidade do compacto a verde, obtidos através das dimensões e da massa de cada amostra, ter sido monitorado em função da pressão utilizada no processo de conformação. Para tanto, uma massa de aproximadamente 0,75 g de cada material foi inicialmente submetida à prensagem uniaxial (prensa Schulz), e, subsequentemente, à prensagem isostática (prensa AIP CP360) sob pressão de 200 MPa. As medidas dos corpos foram obtidas com o auxílio de um micrômetro e uma balança analítica de precisão SI 234, da Denver Instruments. Os valores de compactação a verde obtidos através de compactação em prensa isostática a 200 MPa justificaram sua utilização como procedimento padrão na conformação dos pós cerâmicos neste trabalho, obtendo-se pastilhas de 10 mm de diâmetro por aproximadamente 2,0 mm de espessura.

3.2.4 Tratamento térmico ou sinterização

A seguir, serão discutidos os parâmetros empregados nos ensaios por dilatométrica, e da sinterização convencional e por micro-ondas, visando-se avaliar o efeito do óxido de cromo na sinterização na hexaferrita.

3.2.4.1 Dilatometria

A dilatométrica de um compacto verde pode trazer informações fundamentais no que se refere ao restabelecimento da curva de queima ideal, visando evitar o aparecimento de defeitos no produto queimado. Entretanto, é a composição da massa que afeta profundamente o comportamento dilatométrico do material, que deve ser ajustado para garantir que o produto final apresente as fases e a microestrutura desejadas.

A técnica de dilatometria consiste em obter as medidas das variações dimensionais da amostra “in situ” em função da temperatura. Uma amostra é colocada em um forno interligado a um computador (dilatômetro), que coleta os dados de comprimento em função do tempo ou temperatura. Sabendo-se o comprimento inicial da amostra, podemos determinar sua retração linear. As curvas de retração linear obtidas pelo dilatômetro são dadas pela equação 3.3.

$$\Delta L = \frac{L_f - L_o}{L_o} \quad (3.3)$$

onde L_o é o comprimento inicial da amostra, L_f o comprimento final e ΔL a retração linear.

O intuito de se fazer este estudo foi avaliar o efeito do óxido de cromo na cinética de sinterização. As amostras para este ensaio foram preparadas com massa constante de 0,3g de cada composição colocada em um molde retangular, de aproximadamente 3x3x10 mm, prensadas em prensa uniaxial Shulz PHS seguido de prensagem isostática a frio a 200 MPa em prensa AIP CP360. As análises de retração dessas amostras foram realizadas em um dilatômetro NETZSCH, modelo 402C, a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min até a temperatura de 1400°C e resfriamento até temperatura ambiente.

3.2.4.2 Sinterização convencional

O processamento térmico convencional de sinterização dos corpos de prova da hexaferrita de bário, sem e com adição de óxido de cromo, foi realizado em forno elétrico convencional Lindberg/Blue M, Modelo BF515224C. A sinterização convencional foi realizada ao ar com taxa de aquecimento de 10°C/min, em 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C. O patamar de sinterização foi de 1 hora, e o resfriamento do forno foi realizado de forma natural.

3.4.2.3 Sinterização por micro-ondas

Os corpos de prova foram sinterizados em um forno de micro-ondas semi-industrial, marca COBER Eletronics, modelo MS6K, com potência máxima de 6kW, e frequência de 2,45 GHz. A sinterização por micro-ondas foi realizada ao ar com taxa de aquecimento de 50°C/min, até as temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C. O patamar de sinterização foi de 30 minutos, e o resfriamento do forno foi realizado de forma natural. O monitoramento da temperatura foi realizado por um termopar tipo k, conectado a um controlador de potência modelo CN8220 da Omega Eng. Para esta sinterização, utilizamos o sistema híbrido, em que foi utilizado um susceptor quadrado, de cimento aluminoso, de acordo com a patente, desenvolvida no DEMa, pela equipe da Prof.^a Dr.^a Ruth Kiminami [78].

3.2.5 Caracterização física e microestrutural

3.2.5.1 Densidade aparente

As medidas de densidade aparente (DA) das amostras sinterizadas foram determinadas pelo método de imersão utilizando-se o princípio de Arquimedes (norma ABNT-NBR6620). Utilizou-se uma balança de precisão de quatro dígitos, SI-234, da Denver Instruments, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. As densidades aparentes foram calculadas a partir da equação 3.4, onde M_s é a massa seca da amostra, M_u a massa úmida da amostra, M_i a massa imersa em água e ρ a densidade da água (g/cm^3) na temperatura em que foi realizada a medida.

$$DA = \left[\frac{M_s}{M_u - M_i} \right] \rho , \quad (3.4)$$

A densidade relativa das amostras sinterizadas foi estimada por meio de medidas de densidade aparente em que a densidade teórica utilizada foi $\rho = 5,298 \text{ g/cm}^3$, correspondente à densidade teórica do sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ reportado no banco de dados JCPDS 43-2 dos padrões de raios X.

3.2.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as modificações que ocorreram na morfologia e no tamanho dos grãos obtidos em função da temperatura e métodos de sinterização utilizados. O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. Normalmente, preparos de superfície cuidadosos e meticulosos são necessários para revelar os detalhes importantes da microestrutura; logo, para analisarmos as amostras por microscopia eletrônica de varredura, alguns procedimentos diferenciados foram utilizados em algumas amostras.

A análise microestrutural das amostras foi realizada em superfícies fraturadas ou polidas. Na preparação das superfícies polidas, os corpos de prova foram cortados, perpendicularmente ao diâmetro da pastilha, com disco diamantado, embutidos em resina epóxi e desbastados com lixas d'água de granulometrias de 400 a 2000 mesh. O polimento foi feito em uma politriz Arotec Arapol E, com pasta de alumina com diâmetro de partícula de 1 μm e pasta de diamante de 0,25 μm . As amostras polidas sinterizadas em forno convencional foram atacadas termicamente a uma temperatura, 50 $^{\circ}\text{C}$ abaixo da temperatura de sinterização por um tempo de 10 minutos, usando-se uma taxa de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e recobertas com uma fina camada de ouro e observadas em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca PHILIPS, modelo XL30-FEG. As amostras sinterizadas em forno micro-ondas foram fraturadas e atacadas quimicamente através do uso de NITAL, até um máximo de 20% durante 30 segundos. As amostras foram coladas em porta-amostras de alumínio devidamente polido, seguidas da pintura de uma trilha condutora de tinta coloidal de prata (MhCondux – MY203) ligando a superfície da pastilha ao porta-amostra e, finalmente, foram recobertas com fina camada de ouro, depositada por sputtering, para posterior análise.

Foram feitas também imagens das amostras (BaMCr4) por terem o maior percentual de cromo, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas em um microscópio eletrônico de varredura denominado (INSPECT S-50), que fez o mapeamento elementar do material, visando identificar o cromo no contorno de grão, na superfície do material ou se o mesmo foi difundido na estrutura da hexaferrita de bário.

3.2.5.3 Magnetometria de amostra vibrante

A caracterização magnética consistiu na obtenção das curvas de magnetização ou ciclos de histerese das amostras, analisando-se as propriedades de magnetização de saturação, remanência e coercividade.

O momento magnético total das amostras foi investigado por um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), cujas medidas foram feitas para um campo magnético máximo aplicado de 8 kOe à temperatura ambiente. A precisão das medidas do momento é independente de como este momento foi induzido por um campo magnético. A unidade de saída do VSM como resposta ao momento magnético total da amostra é o emu (unidade eletromagnética). A magnetização M de uma determinada amostra é dada pela divisão do momento magnético m pelo volume da amostra V . $1 \text{ emu} = 1 \text{ Gauss.cm}^3$.

$$M (\text{Gauss}) = \frac{m (\text{emu})}{V (\text{cm}^3)} \quad (3.5)$$

Outra maneira de calcular a magnetização é pela divisão do momento magnético pela massa da amostra.

$$\Gamma \left(\frac{\text{emu}}{g} \right) = \frac{m(\text{emu})}{m (\text{grama})} \quad (3.6)$$

As duas unidades, M e Γ , são relacionadas com a densidade da amostra.

$$\frac{M \text{ (Gauss)}}{\Gamma \left(\frac{\text{emu}}{g} \right)} = \frac{\left(\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3} \right)}{\left(\frac{\text{emu}}{g} \right)} = \rho \left(\frac{g}{\text{cm}^3} \right) \quad (3.7)$$

Para esta análise, as amostras (pastilhas) foram cortadas e lixadas, obtendo-se um formato regular de aproximadamente $2,2 \times 2,2 \times 4 \text{ mm}^3$ e pesadas, sendo então colocadas em um porta-amostra cilíndrico em forma de canudo, e submetidas a um campo magnético de zero a $\pm 8 \text{ kOe}$, a fim de que pudessem ser medidas pelo VSM. O sinal medido no magnetômetro é proporcional ao momento magnético da amostra e é dado em emu pelo VSM. Sabendo-se a massa da amostra, obtemos a magnetização em emu/g.

As medidas realizadas pelo magnetômetro são apresentadas por um ciclo de histerese, que é a representação gráfica da magnetização do material em função do campo magnético aplicado. As curvas de histerese das ferritas de bário sem e com adição de óxido de cromo, foram obtidas no magnetômetro de amostra vibrante, VSM Controller, modelo 4500 EG&G do Departamento de Física da UFSCar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento da tese. Inicialmente, foi realizada a análise química por espectroscopia eletrônica de raios X da hexaferrita de bário comercial adquirida da Supergauss Produtos Magnéticos Ltda, visando determinar seus elementos constituintes. Esta hexaferrita de bário, o óxido de cromo III e a mistura destes materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, os pós foram conformados por prensagem isostática a frio, e as amostras resultantes foram sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas, sendo então caracterizadas, após sinterização, pela determinação da densidade aparente, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por magnetometria de amostra vibrante, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.1 Caracterização dos pós

A seguir, serão apresentados os resultados da caracterização dos pós da hexaferrita de bário, do óxido de cromo e das misturas de hexaferrita de bário com óxido de cromo.

4.1.1 Análise química por espectroscopia eletrônica de raios X

A figura 4.1 apresenta os resultados da análise química realizada por espectroscopia eletrônica de raios X (EDX) da hexaferrita de bário comercial, onde se observam os picos definidos e majoritários de Fe e Ba.

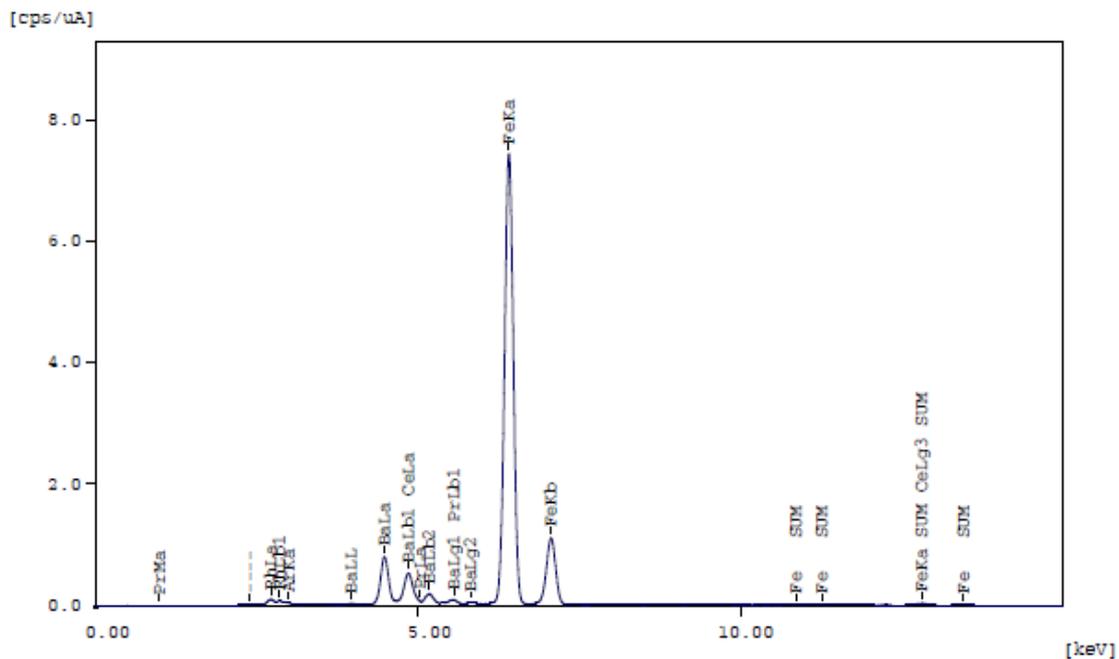


Figura 4.1 Espectros da hexaferrita de bário comercial obtidos por EDX.

A tabela 4.1 apresenta os valores percentuais dos elementos constituintes da hexaferrita de bário obtidos por EDX.

Tabela 4.1 Composição da hexaferrita de bário comercial

Elemento	Fe	Ba	Ce	Pr	Sr	Zr
Percentual (%)	79,746	18,001	1,108	1,042	0,098	0,005

Por meio desses resultados, observa-se que a hexaferrita de bário apresentou aproximadamente 97,75% de pureza com presença de Ce e Pr em torno de 2,15% e traços de Sr e Zr. Apesar dessas impurezas detectadas, o material foi escolhido para este estudo pela importância comercial que apresenta em nível nacional e internacional e pelo interesse atual em melhorar o seu desempenho nas suas aplicações, cujo foco, no caso, foi melhorar suas propriedades magnéticas pela adição de óxido de cromo ou pela sinterização diferenciada por micro-ondas.

4.1.2 Difração de raios X dos pós

Assim, os materiais hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e óxido de cromo III (Cr_2O_3), utilizados nesta pesquisa, foram submetidos à análise por difração de raios X, para identificação das fases cristalinas presentes, como apresentados na figura 4.2.

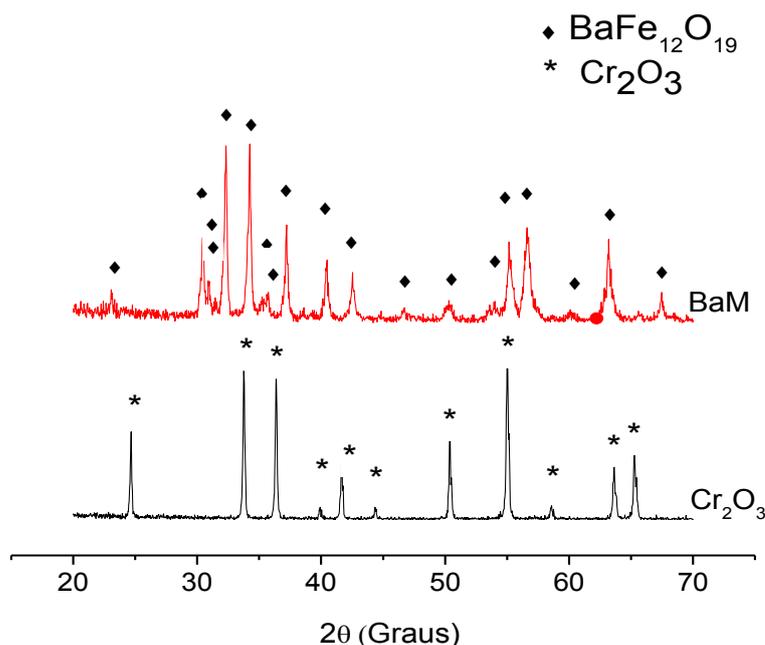


Figura 4.2 Difratoograma dos pós da hexaferrita de bário (BaM) e do óxido de cromo.

De acordo com esses resultados, observou-se a presença das fases cristalinas da hexaferrita de bário, conforme JCPDF 43-2 e do óxido de cromo, conforme JCPDF 84-312, não sendo detectada nenhuma fase secundária. A partir desses difratogramas, foram calculados os tamanhos de cristalito dos materiais pelo método de Scherrer, cujos resultados foram para a hexaferrita de bário de 30 nm e para o óxido de cromo de 60 nm.

Os difratogramas da ferrita de bário sem dopagem (BaM) e das misturas de ferrita de bário com óxido de cromo (BaMCr's) estão apresentados na figura 4.3.

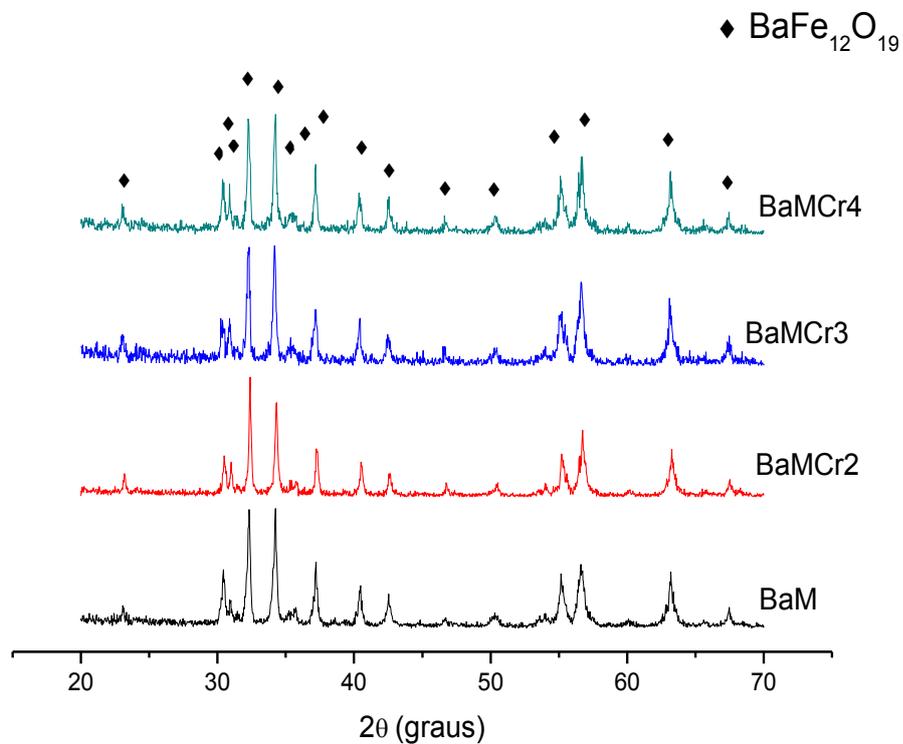


Figura 4.3 Difratogramas dos pós da hexaferrita de bário sem e com óxido de cromo.

Analisando-se estes difratogramas, observa-se que as hexaferritas de bário sem e com óxido de cromo, apresentaram difratogramas similares, exibindo somente a fase cristalina magnetoplumbite.

4.1.3 Área superficial específica

Os resultados do tamanho médio das partículas da hexaferrita de bário e do óxido de cromo e das amostras de hexaferrita de bário com o óxido de cromo foram calculados a partir dos resultados da área superficial específica obtida pelo método BET, conforme descrito no capítulo 3. O resultado da área superficial específica da hexaferrita de bário foi de 7,181 m²/g, e do óxido de cromo, de 1,943 m²/g. Considerando-se as densidades teóricas de 5,298 g/cm³ e 5,258 g/cm³, respectivamente, obteve-se um tamanho médio de partículas de

aproximadamente 158 nm para a hexaferrita de bário e de 590 nm para o óxido de cromo. A tabela 4.2 apresenta os resultados de tamanho médio das partículas e do cristalito das amostras de hexaferrita sem e com adição de cromo, calculadas a partir dos difratogramas da Figura 4.3 utilizando-se a equação de Scherrer, conforme escrito no capítulo 3.

Tabela 4.2 Tamanho de cristalito e tamanho médio das partículas.

Amostras	BaM	BaMCr2	BaMCr3	BaMCr4
Tamanho de cristalito (nm)	30	30	30	30
Tamanho médio das partículas (nm)	158	159	163	169

Obteve-se um tamanho de cristalito praticamente constante em todas as amostras como era esperado, e um tamanho médio de partículas secundárias e/ou aglomerados de partículas primárias, tendendo a aumentar com o aumento de óxido de cromo.

4.1.4 Caracterização microestrutural dos pós

A caracterização microestrutural dos pós da hexaferrita de bário e do óxido de cromo, permitiu avaliar o tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados de partículas.

A figura 4.4 apresenta o aspecto morfológico dos pós da hexaferrita de bário comercial.

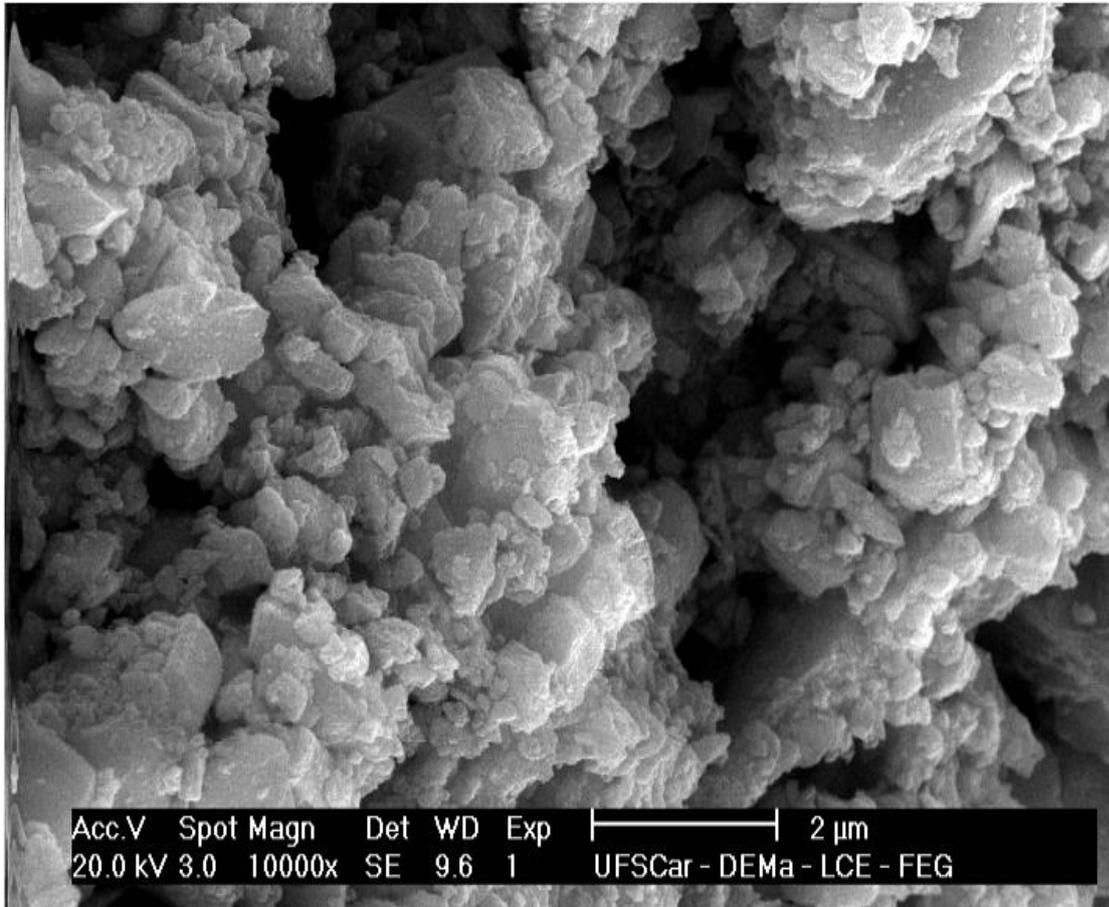


Figura 4.4 Micrografia do pó de hexaferrita de bário comercial

Observava-se, pelas micrografias, que os pós da hexaferrita de bário apresentam a forma de plaquetas hexagonais de algumas partículas. Mostra também que o pó não apresentou uniformidade de tamanho das partículas primárias, observando-se a presença de aglomerados de partículas submicrométricas. Esses resultados estão de acordo com a morfologia típica das hexaferritas de bário obtida por outros métodos de síntese [47,49,54,79].

A figura 4.5 apresenta a microestrutura dos pós do óxido de cromo, obtida por microscopia eletrônica de varredura.

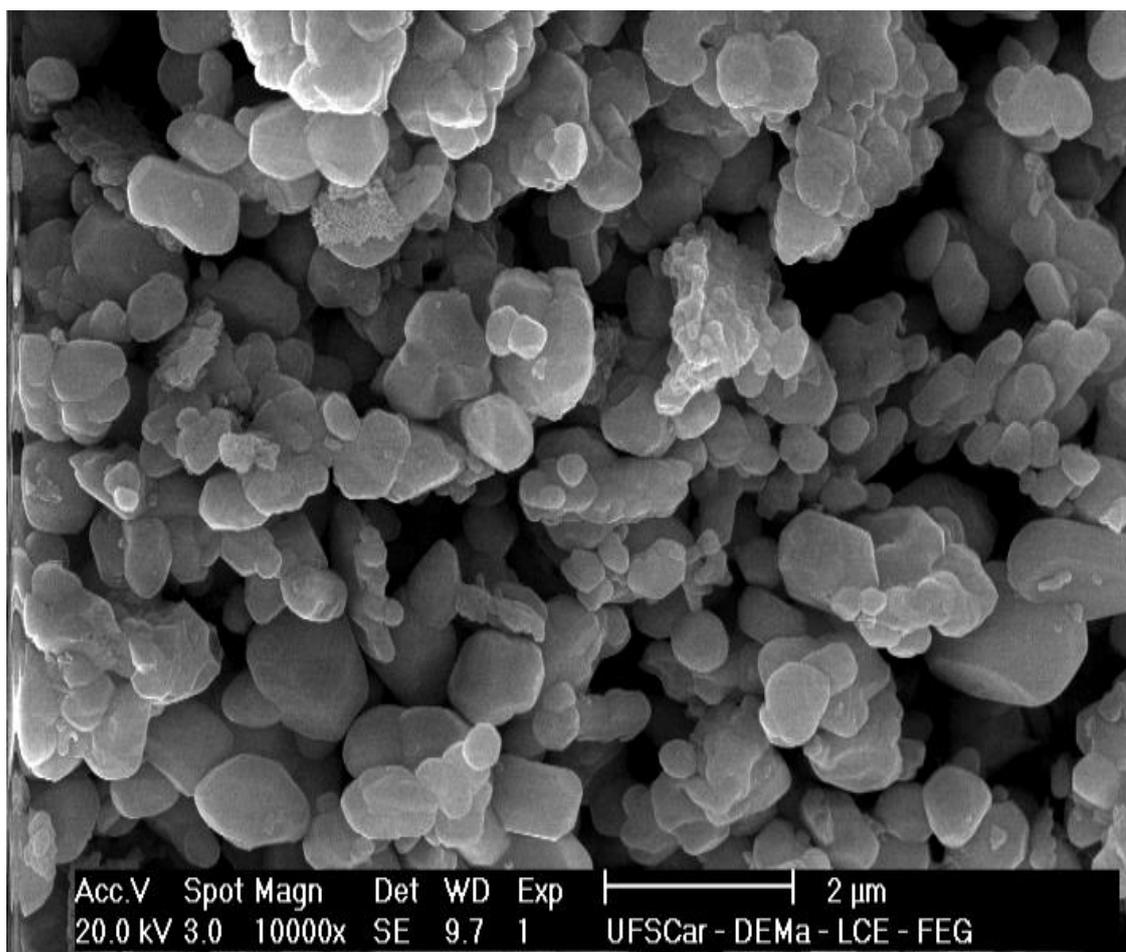


Figura 4.5 Micrografia do pó de óxido de cromo

Já a micrografia dos pós do óxido de cromo apresenta uma microestrutura com uma melhor uniformidade no tamanho e formato das partículas, ou seja, partículas mais homogêneas, estando mais dispersas ou menos aglomeradas. Apresenta, também, serem maiores que as partículas da hexaferrita de bário, em concordância com os dados obtidos por BET, conforme apresentados anteriormente.

4.2 Sinterização convencional

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização das amostras de hexaferrita de bário, sem e com adição de óxido de cromo, sinterizadas em forno convencional.

4.2.1 Ensaio por dilatométrica

Foram realizados ensaios por dilatométrica nas amostras de hexaferrita de bário sem e com óxido de cromo, visando avaliar o efeito do cromo e da temperatura durante a sinterização convencional. A figura 4.6 apresenta as curvas de retração das amostras de hexaferrita de bário sem e com presença do dopante, sinterizadas por dilatométrica até 1400°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

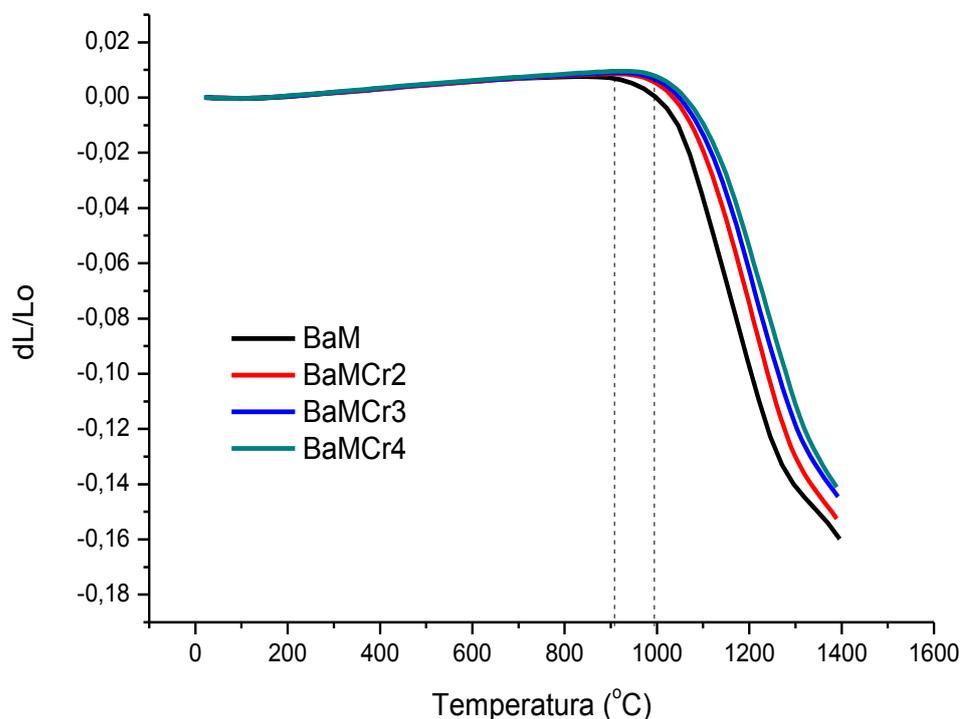


Figura 4.6 Curvas de retração por dilatométrica das amostras de hexaferrita de bário sem e com óxido de cromo.

Dos ensaios por dilatométrica das amostras da hexaferrita de bário, pode-se observar que, na hexaferrita sem presença de cromo, o início da retração ocorreu a aproximadamente 910°C, enquanto que, nas hexaferritas dopadas com cromo, as retrações têm início a aproximadamente 1000°C. Observa-se, portanto, que a adição de cromo à hexaferrita de bário retardou em até 90°C o início da sinterização. A hexaferrita de bário sem cromo teve uma retração maior do que as que continham cromo, e quanto maior adição de cromo na hexaferrita, menor foi a sua retração para uma mesma temperatura. Esses resultados foram de certa forma muito interessantes, pois indicaram já um efeito muito importante da adição do óxido de cromo na hexaferrita de bário. Diante desses resultados, foi estabelecida a sinterização das amostras em temperaturas superiores a 1000°C, sendo então utilizadas as temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C, por um período de patamar de uma hora, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min na sinterização convencional, e nas mesmas temperaturas por um patamar de 30 minutos com taxa de aquecimento de 50°C/min na sinterização por micro-ondas.

4.2.2 Difração de raios X das amostras sinterizadas em forno convencional

As amostras da hexaferrita de bário sem e com adição de óxido de cromo foram então sinterizadas em forno convencional, e caracterizadas após a sinterização, por difratometria de raios X, visando avaliar as possíveis alterações que o cromo e o próprio tratamento térmico podem causar na estrutura da hexaferrita. As figuras 4.7 - 4.10 apresentam os difratogramas das amostras de hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sinterizadas em forno convencional (SC), nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C/1h, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

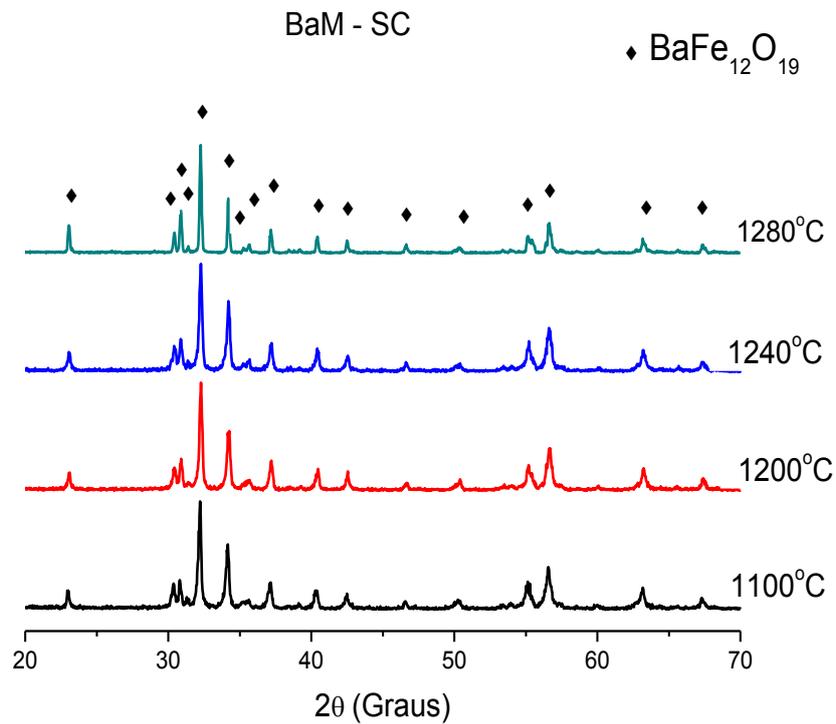


Figura 4.7 Difrátogramas das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

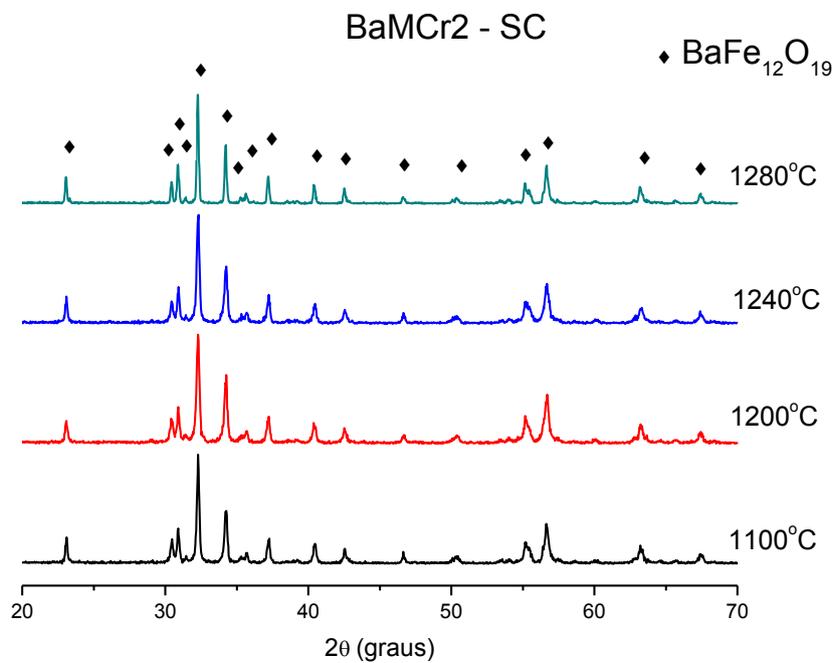


Figura 4.8 Difrátogramas da amostra BaMCr2 sinterizada em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

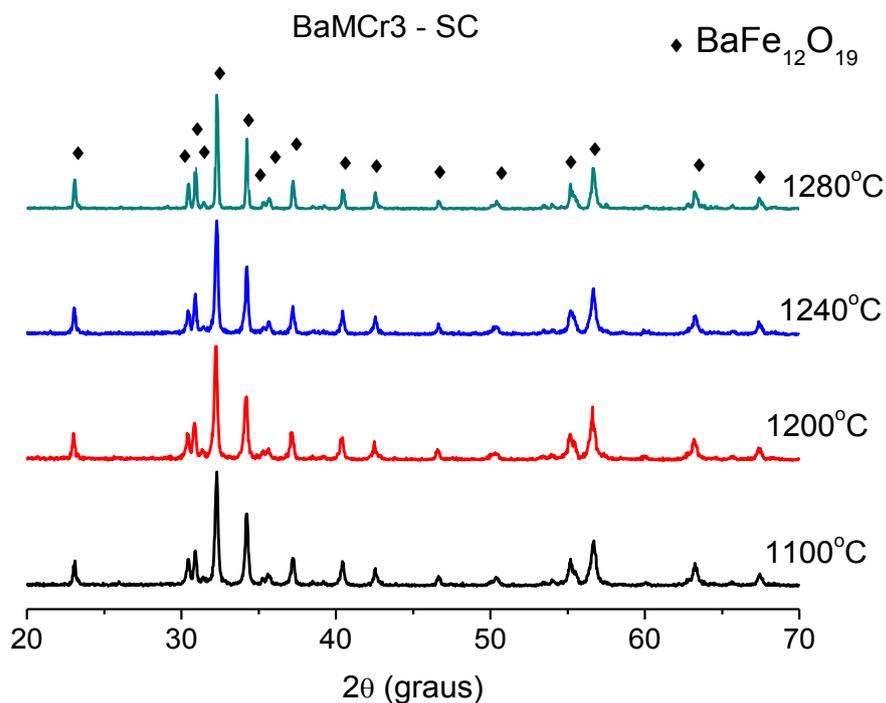


Figura 4.9 Difratomogramas da amostra BaMCr₃ sinterizada em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

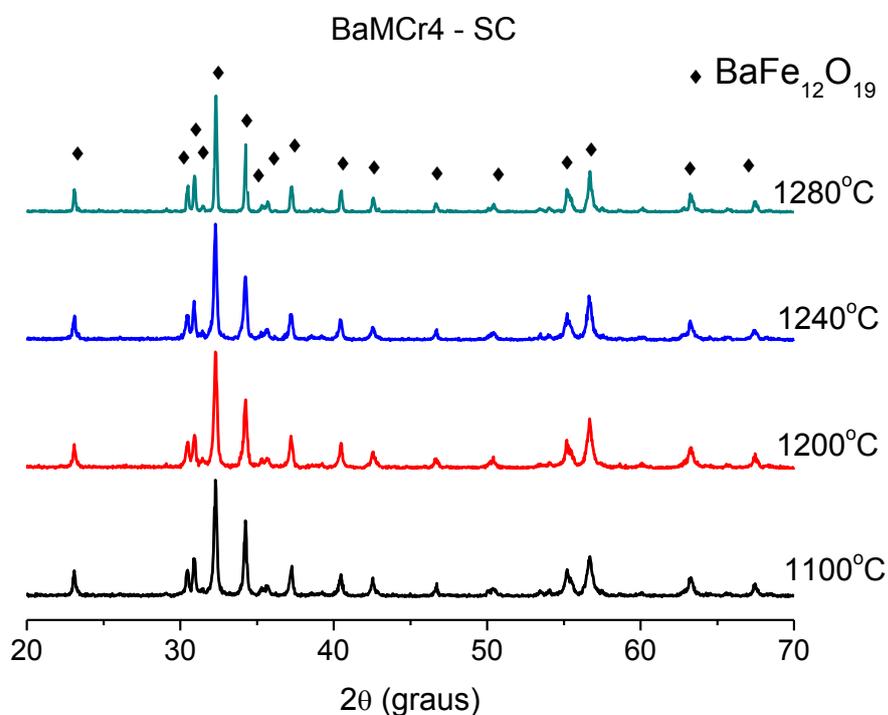


Figura 4.10 Difratomogramas da amostra BaMCr₄ sinterizada em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

Observa-se que as amostras de hexaferritas sem e com adição de óxido de cromo, sinterizadas de maneira convencional com variação da temperatura não apresentaram mudanças significativas na estrutura cristalina da magnetoplumbite e nem o aparecimento de fases secundárias.

Os difratogramas foram então reorganizados visando apresentar as diversas hexaferritas sinterizadas em forno convencional para uma mesma temperatura, em função da variação do dopante, ou seja, observar a influência da adição de cromo na estrutura da hexaferrita. As figuras 4.11 a 4.14 apresentam os difratogramas das amostras de hexaferritas de bário sinterizadas em forno convencional em que são observadas as variações de quantidade de cromo para uma mesma temperatura.

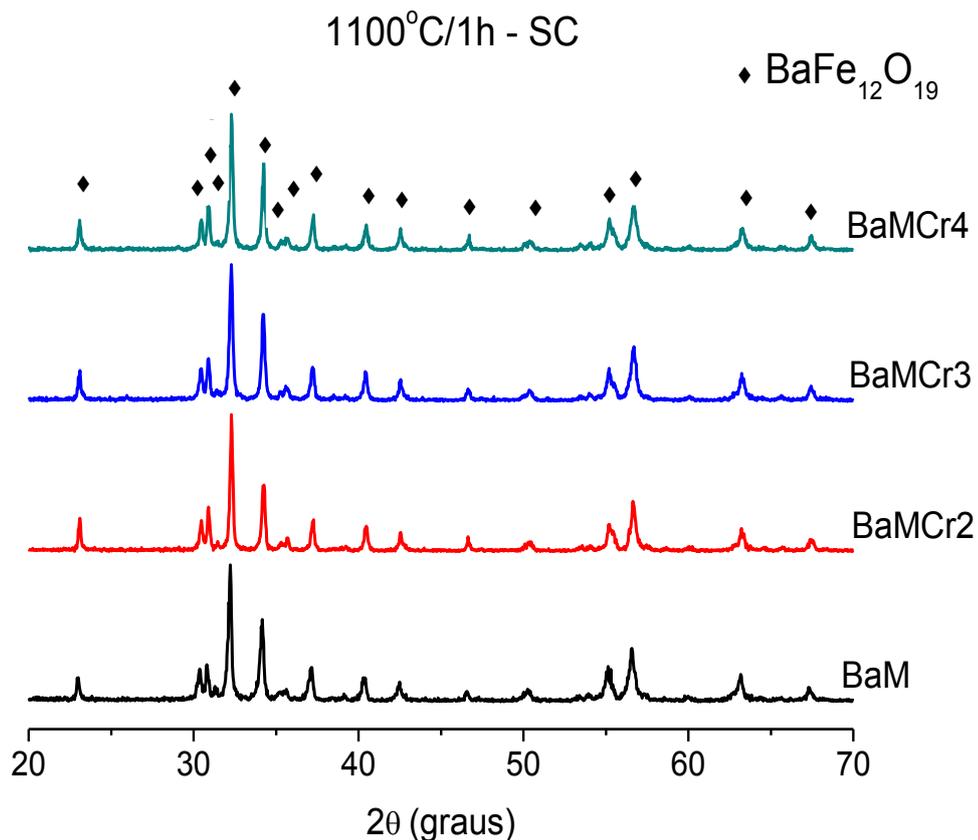


Figura 4.11 Difratogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1100°C/1h.

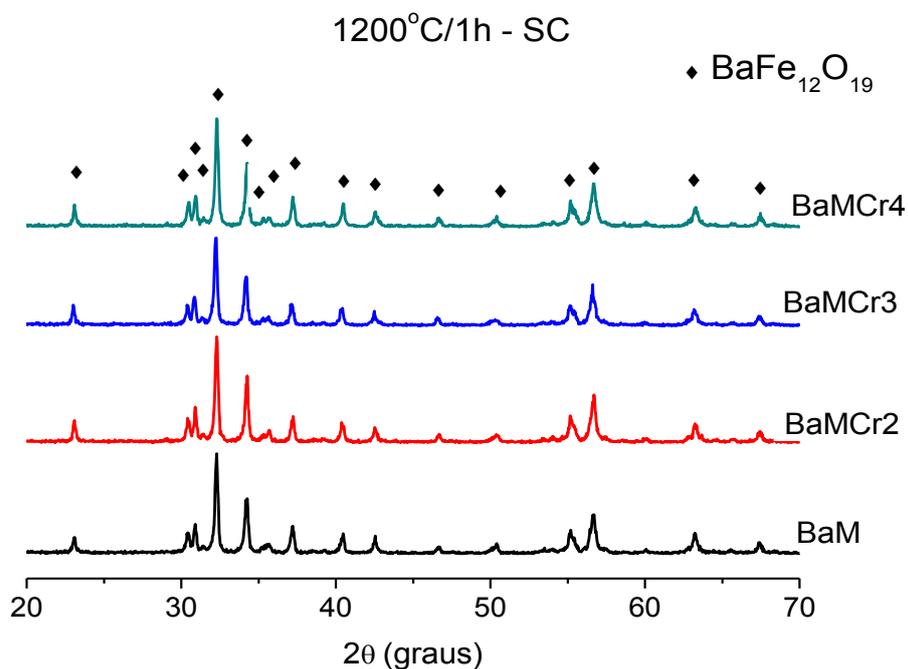


Figura 4.12 Difratoigramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1200°C/1h.

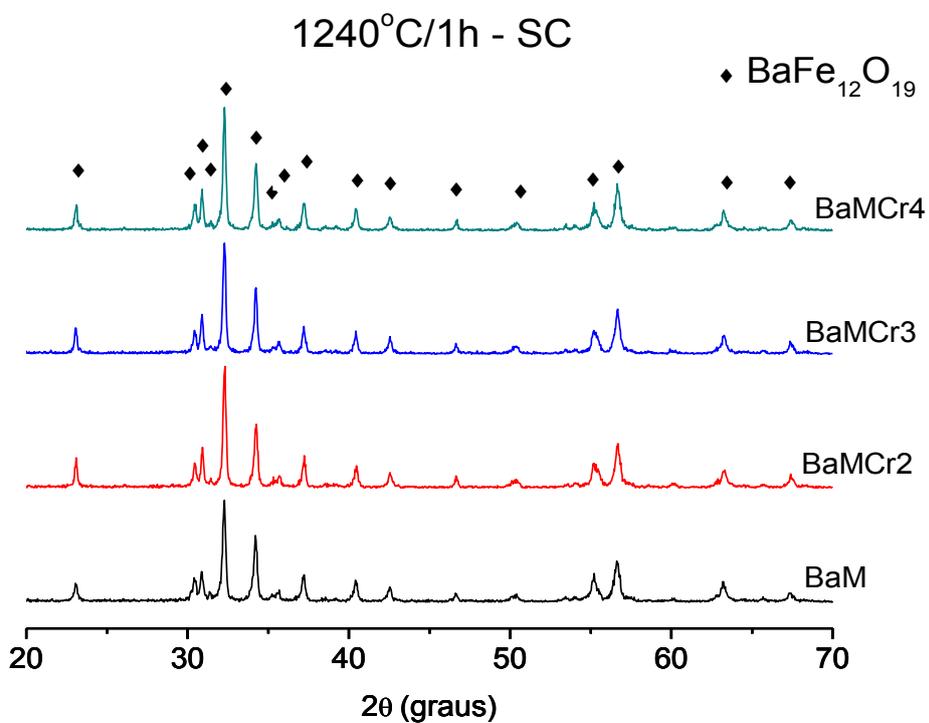


Figura 4.13 Difratoigramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1240°C/1h.

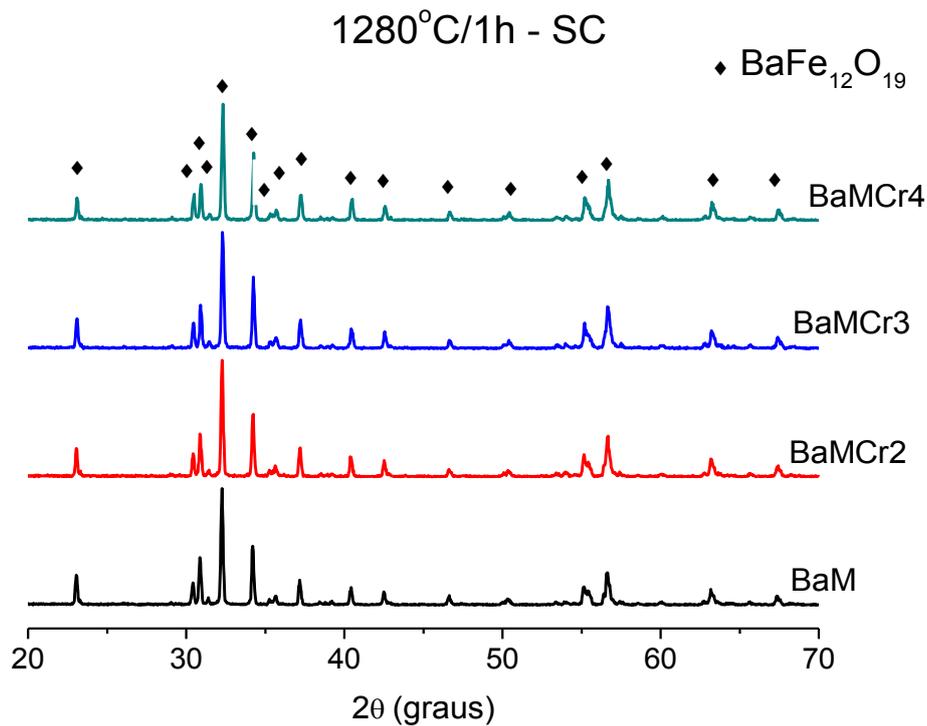


Figura 4.14 Difratomogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas em forno convencional a 1280°C/1h.

Observa-se que as amostras de hexaferritas de bário sinterizadas de maneira convencional com variação da adição de óxido de cromo, mostraram que o aumento da adição também não apresentou mudanças significativas na estrutura cristalina da magnetoplumbite e nem no aparecimento de fases secundárias.

4.2.3 Caracterização física

As amostras de hexaferrita de bário sem e com adição de cromo sinterizadas convencionalmente nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C/1h, foram caracterizadas através de medidas da densidade aparente, utilizando-se o método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes e plotadas em gráficos de densidade relativa, considerando-se a densidade teórica adotada na carta JCPDF 43-2 de 5,298 g/m². A densidade a verde das amostras foi em torno de 60%.

A figura 4.15 mostra a densidade aparente das amostras da hexaferrita BaM e BaMCr's, sinterizadas em forno convencional a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

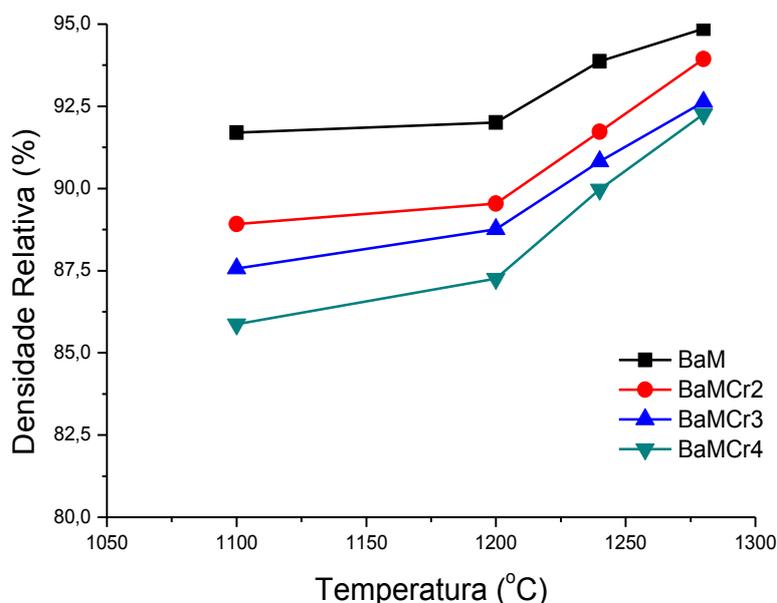


Figura 4.15 Densidade relativada hexaferritas de bário, sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h.

As amostras sinterizadas convencionalmente apresentaram aumento na densidade relativa com a elevação da temperatura, conforme esperado. As medidas de densidade dos corpos de prova sinterizados em forno convencional mostraram uma variação de 86 a 95% da densidade teórica, sendo que, quanto maior a temperatura, mais densas ficaram as amostras, e que quanto maior conteúdo de cromo, menor foi a densidade das mesmas. Na sinterização convencional a uma temperatura de 1100°C/1h, a densidade já ultrapassava 85% da densidade teórica. A hexaferrita de bário apresentou uma densidade maior que as hexaferritas de bário dopadas com cromo, tendo o acréscimo de cromo ocasionado a diminuição da densidade, confirmando os dados obtidos nos ensaios por dilatométrica. A hexaferrita de bário sinterizada na temperatura de 1280°C/1h foi a que apresentou a maior densidade relativa de 95%.

4.3 Sinterização por micro-ondas

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização das amostras de hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sinterizadas em forno de micro-ondas.

4.3.1 Difração de raios X das amostras sinterizadas por micro-ondas

Foram confeccionadas amostras de hexaferritas, sem e com adição de óxido de cromo, idênticas às anteriores e foram sinterizadas em forno de micro-ondas por um período de trinta minutos nas mesmas temperaturas visando um comparativo a fim de avaliar as mudanças e/ou melhorias na microestrutura e nas propriedades. As figuras 4.16 a 4.19 mostram os difratogramas da hexaferrita de bário e das hexaferritas com cromo, sinterizadas por micro-ondas (SM) nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C/30min, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min.

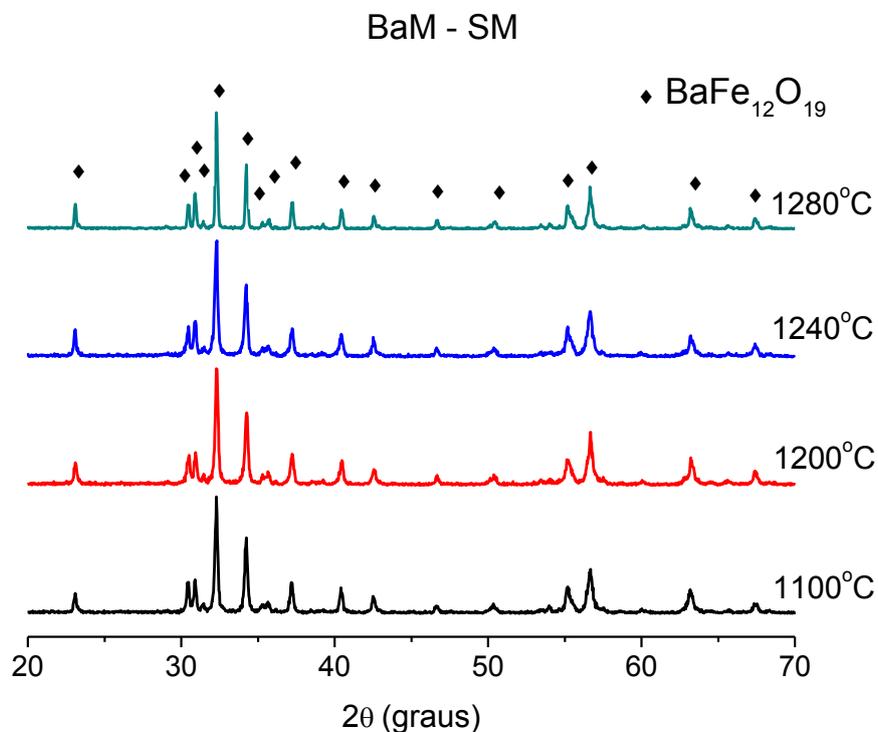


Figura 4.16 Difratogramas das amostras de hexaferritas de bário, sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.

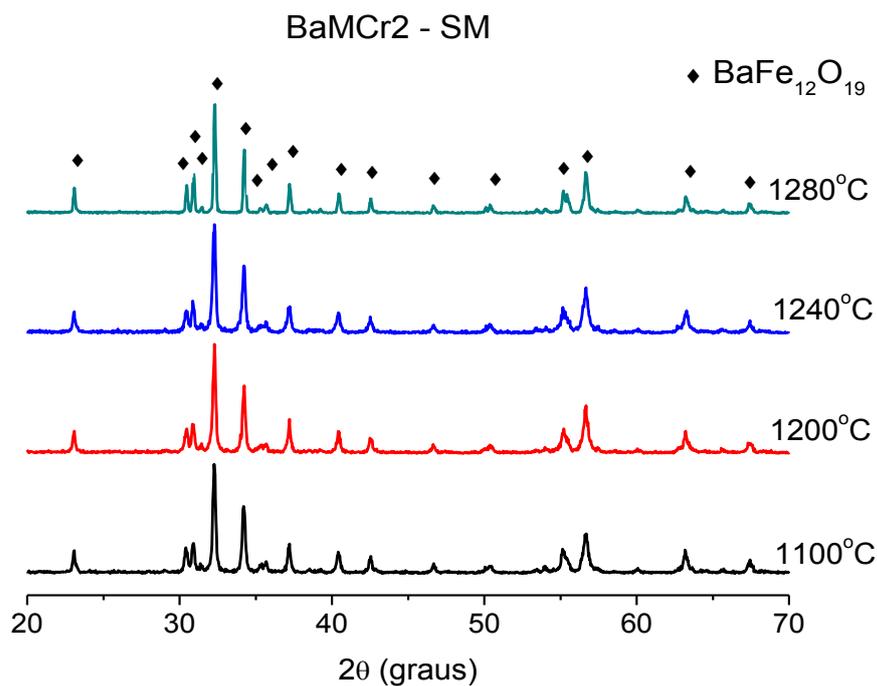


Figura 4.17 Difratogramas das amostras BaMCr₂ sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.

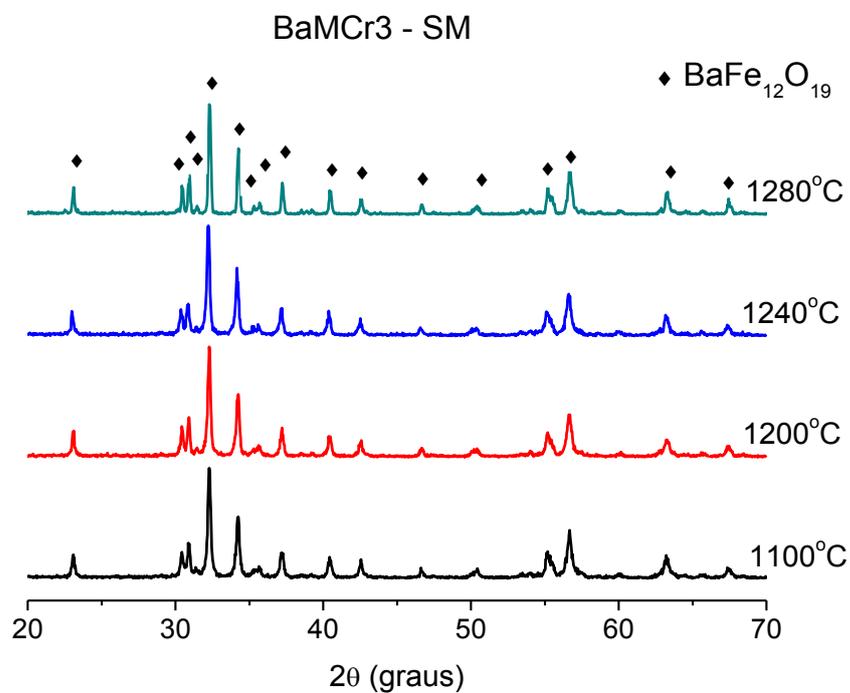


Figura 4.18 Difratogramas das amostras BaMCr₃ sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.

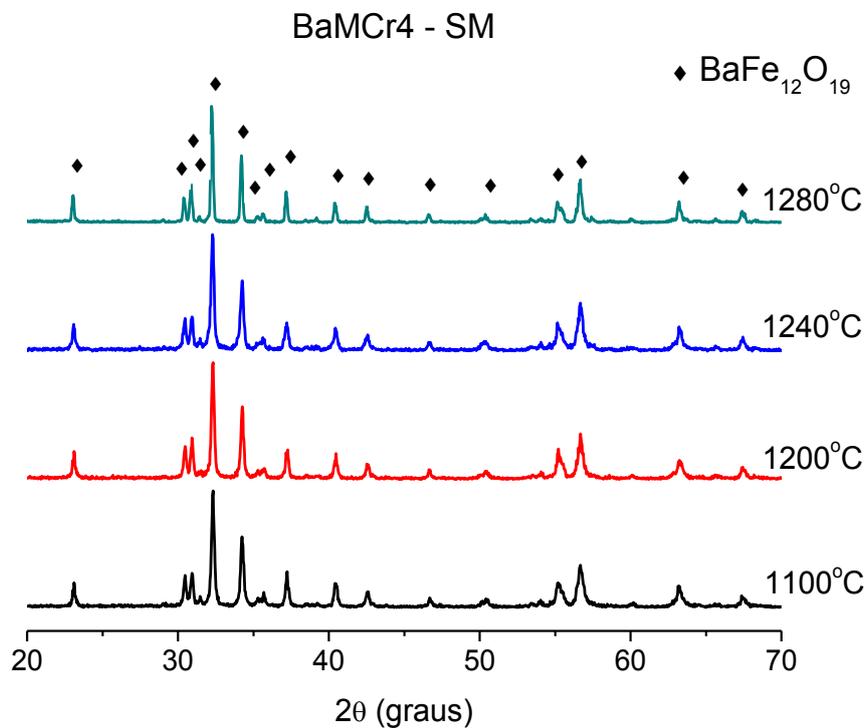


Figura 4.19 Difratomogramas das amostras BaMCr4 sinterizadas por micro-ondas a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.

Observa-se que também na sinterização por micro-ondas a variação da temperatura não resultou em nenhuma mudança significativa na estrutura da fase hexaferrita, nem no aparecimento de novas fases.

Os difratogramas foram então reorganizados visando avaliar a influência da adição de cromo na hexaferrita para uma mesma temperatura e sinterizados em forno de micro-ondas. As figuras 4.20 a 4.23 apresentam os difratogramas das amostras de hexaferritas de bário, sinterizadas em forno de micro-ondas, em que são observadas as variações da adição de cromo na hexaferrita para uma mesma temperatura.

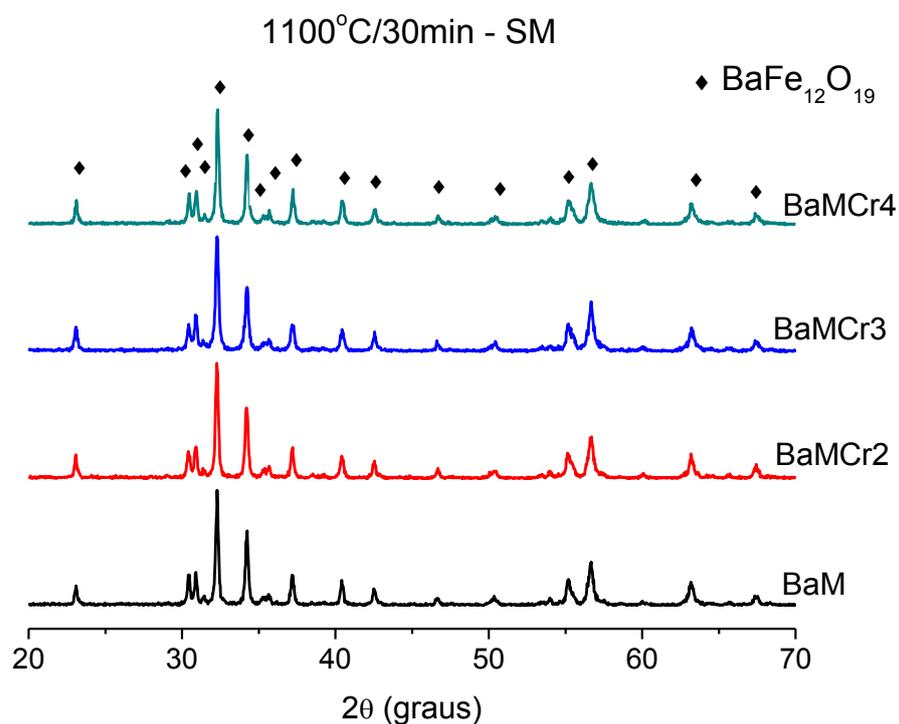


Figura 4.20 Difractogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1100°C/30min.

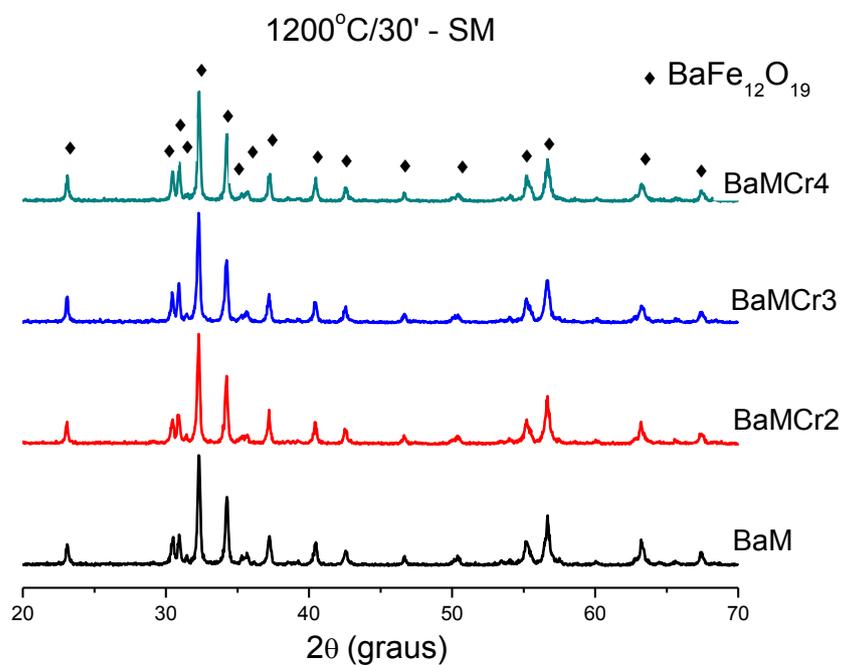


Figura 4.21 Difractogramas das amostras de hexaferrita bário sem e com cromo, sinterizadas micro-ondas a 1200°C/30min.

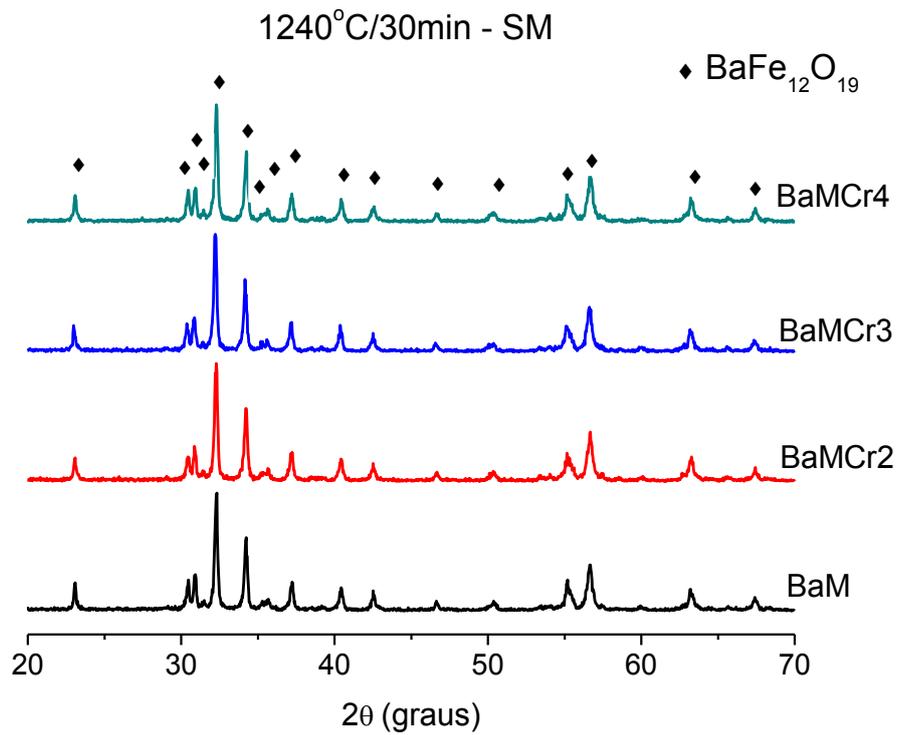


Figura 4.22 Difratogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1240°C/30min.

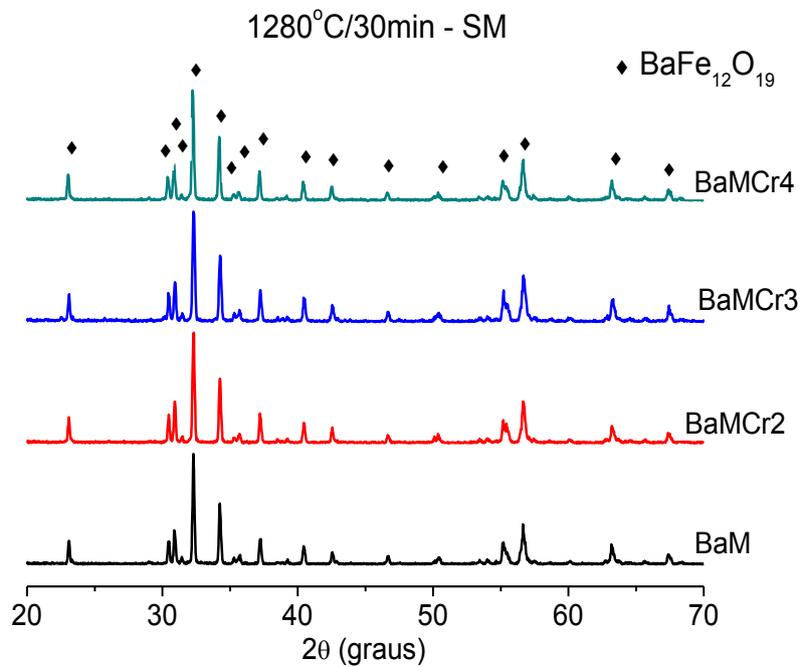


Figura 4.23 Difratogramas das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, sinterizadas por micro-ondas a 1280°C/30min.

Pelos difratogramas de raios X, pôde-se observar que o aumento de temperatura e da adição de cromo nas amostras de hexaferritas de bário sinterizadas por micro-ondas para a faixa de dopagem utilizada, não ocasionaram nenhuma mudança na estrutura da hexaferrita, nem no aparecimento de outras fases.

4.3.2 Caracterização física

As amostras de hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sinterizadas por micro-ondas (SM), também foram caracterizadas através das medidas de densidade aparente das amostras sinterizadas nas mesmas temperaturas anteriores, durante 30 minutos, visando a densificação e redução do tamanho médio de grãos. Foram analisadas as mudanças na microestrutura da hexaferrita de bário em função da temperatura, dopagem, da sinterização e tempo de exposição em altas temperaturas. As medidas de densidade aparente foram feitas também pelo método de imersão em água, princípio de Arquimedes, cujos gráficos de densidade relativa x temperatura estão plotados na figura 4.24, que mostra a densidade relativa das amostras das hexaferritas de bário sem e com dopante, sinterizadas em forno de micro-ondas em função das temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min, a uma taxa de aquecimento de 50°C/min,

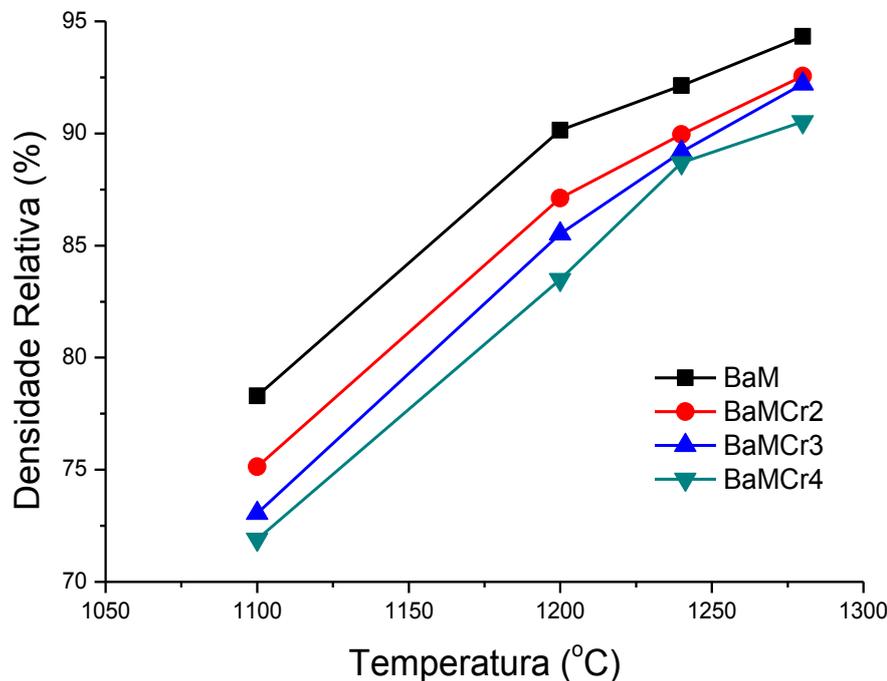


Figura 4.24 Densidade relativa das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas por micro-ondas, a 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min.

As amostras sinterizadas por micro-ondas também tiveram aumento de densidade relativa com o aumento da temperatura. As medidas de densidade relativa dessas amostras variaram de 72 a 94% da densidade teórica. Na temperatura de 1100°C/30min, todas as densidades ficaram abaixo de 80% da densidade teórica, muito baixa, se comparada com a sinterização convencional, talvez devido ao tempo de exposição ou interação do material nessa temperatura. Da mesma forma que na sinterização convencional, na sinterização por micro-ondas o aumento de temperatura ocasionou o aumento da densidade relativa em todas as amostras; e também se observou que quanto maior a adição de cromo nas composições, menor foi a densidade relativa. Nas temperaturas de 1200°C e 1240°C, as densidades já são bem próximas das densidades obtidas na sinterização convencional. E na temperatura de 1280°C, as densidades são praticamente iguais às obtidas na sinterização convencional, sendo que, na sinterização por micro-ondas, foi usada a metade do tempo de exposição das amostras em altas temperaturas, o que pode favorecer as propriedades magnéticas pela redução do crescimento

dos grãos. Além disso, a taxa de aquecimento utilizada foi 5 vezes maior no micro-ondas, diminuindo assim o tempo total de queima do material em apenas 10% do necessário de uma queima convencional.

As amostras de hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sofreram retração nos dois processos de sinterização, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas. Ao compararmos as densificações das amostras de hexaferritas de bário sem e com dopante pelos dois métodos de sinterização, observa-se que, exceto para a temperatura de 1100°C, na sinterização por micro-ondas nas condições utilizadas, as densidades foram muito próximas das densidades obtidas de maneira convencional, principalmente nas temperaturas mais elevadas. Na temperatura de 1280°C, as densidades foram praticamente iguais.

A sinterização por micro-ondas, devido à forma diferenciada de aquecimento, à alta taxa de aquecimento e menor tempo de exposição das amostras em altas temperaturas, pode ser utilizada na produção de produtos de hexaferrita de bário com alta densidade e provavelmente com menor tamanho de grãos do que os obtidos na sinterização convencional.

4.4 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural é uma etapa muito importante da pesquisa, pois apresenta os efeitos na microestrutura do processo de sinterização ao qual a hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, foram submetidas. A seguir, é apresentado o desenvolvimento microestrutural das amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

4.4.1 Caracterização microestrutural da hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sinterizadas em forno convencional

A fim de observar tanto o tamanho médio dos grãos, quanto a morfologia das amostras sinterizadas em forno convencional, nas temperaturas de

1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C, as hexaferritas de bário sem e com adição de cromo foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A figura 4.25 apresenta as micrografias das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os valores de tamanho médio de grãos, das amostras das hexaferritas, sem e com cromo, sinterizadas em fornos convencional foram obtidos através de medidas dos grãos nas micrografias das composições, utilizando-se os programas Image J, que é um software para processamento e análise de imagens, e o OringinPro 8, que é um software para análise de dados, plotagem de gráficos e estatística.

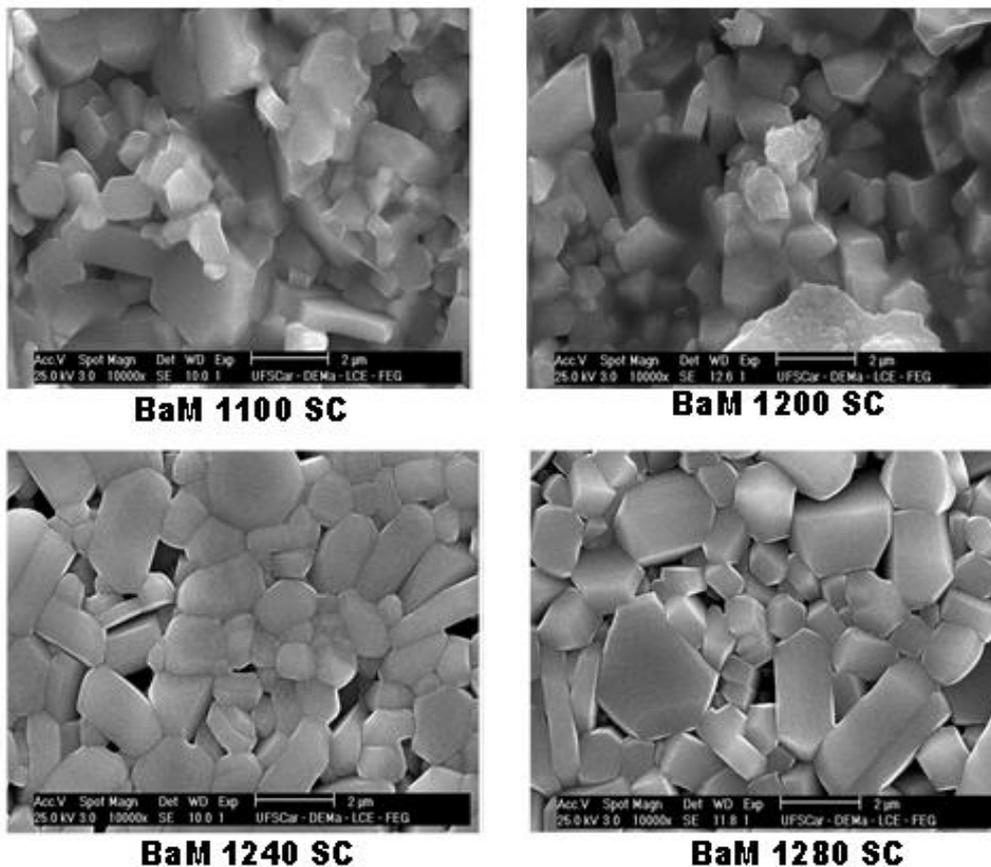


Figura 4.25 Micrografias das amostras de hexaferrita de bário, sinterizadas em forno convencional.

As micrografias das amostras da hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional apresentaram uma microestrutura típica do material com morfologia semelhante às obtidos por Dho J. [38], cujo crescimento de grãos e densificação ocorrem com o aumento da temperatura de sinterização. A partir das micrografias da hexaferrita de bário, foi calculado o tamanho médio dos grãos nas diferentes temperaturas de sinterização, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Variação do tamanho médio de grão das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno convencional.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,47 \pm 0,03$
1200	$1,57 \pm 0,03$
1240	$1,62 \pm 0,04$
1280	$1,80 \pm 0,03$

A partir desses resultados, observa-se a tendência do crescimento médio de grãos com o aumento da temperatura de sinterização.

A figura 4.26 apresenta as micrografias das amostras BaMCr₂ sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

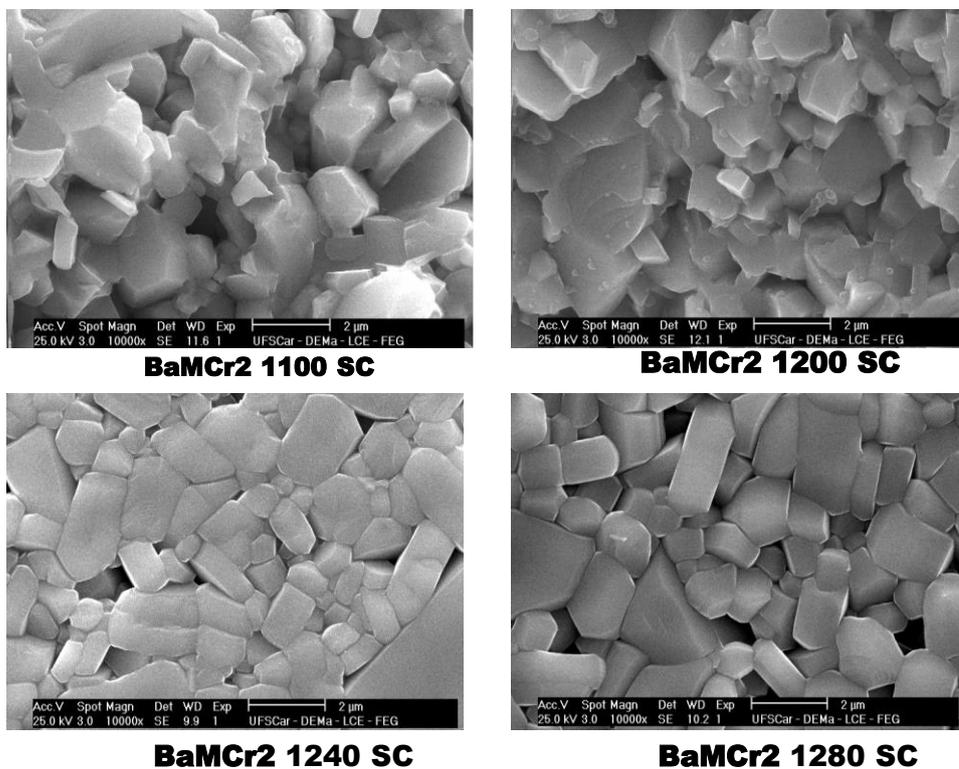


Figura 4.26 Micrografias das amostras BaMCr2 sinterizadas em forno convencional.

As micrografias das amostras BaMCr2 apresentaram uma microestrutura similar à da microestrutura da hexaferrita de bário sem dopagem, em que se observa o aumento do tamanho médio de grãos conforme aumenta a temperatura de sinterização. A tabela 4.4 apresenta os resultados do tamanho médio de grãos calculados a partir das micrografias das amostras BaMCr2.

Tabela 4.4 Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr2 sinterizadas convencionalmente.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (µm)
1100	1,50 ± 0,03
1200	1,57 ± 0,03
1240	1,62 ± 0,04
1280	1,80 ± 0,04

A partir desses resultados, observa-se também a tendência do crescimento dos grãos com o aumento da temperatura de sinterização, e os seus valores são similares quando comparados com os valores da hexaferrita sem dopagem.

A figura 4.27 apresenta as micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

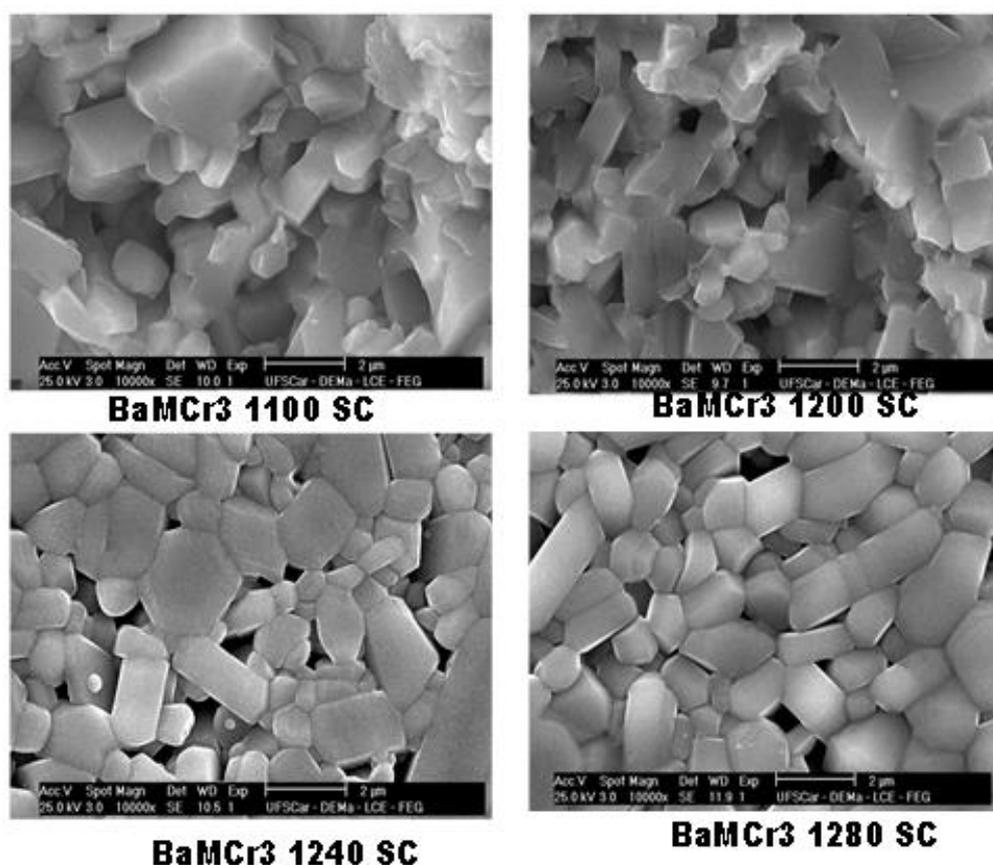


Figura 4.27 Micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional.

As micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional apresentaram morfologias similares às micrografias anteriores. Observou-se também o mesmo efeito do seu crescimento com o aumento da temperatura de sinterização. Os valores do tamanho médio de grãos foram calculados, e os resultados estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Variação do tamanho médio de grão das amostras de BaMCr3 sinterizadas convencionalmente.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (µm)
1100	1,53 ± 0,04
1200	1,57 ± 0,03
1240	1,62 ± 0,03
1280	1,80 ± 0,04

A figura 4.28 apresenta as micrografias das amostras BaMCr4 e sinterizadas em forno convencional nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

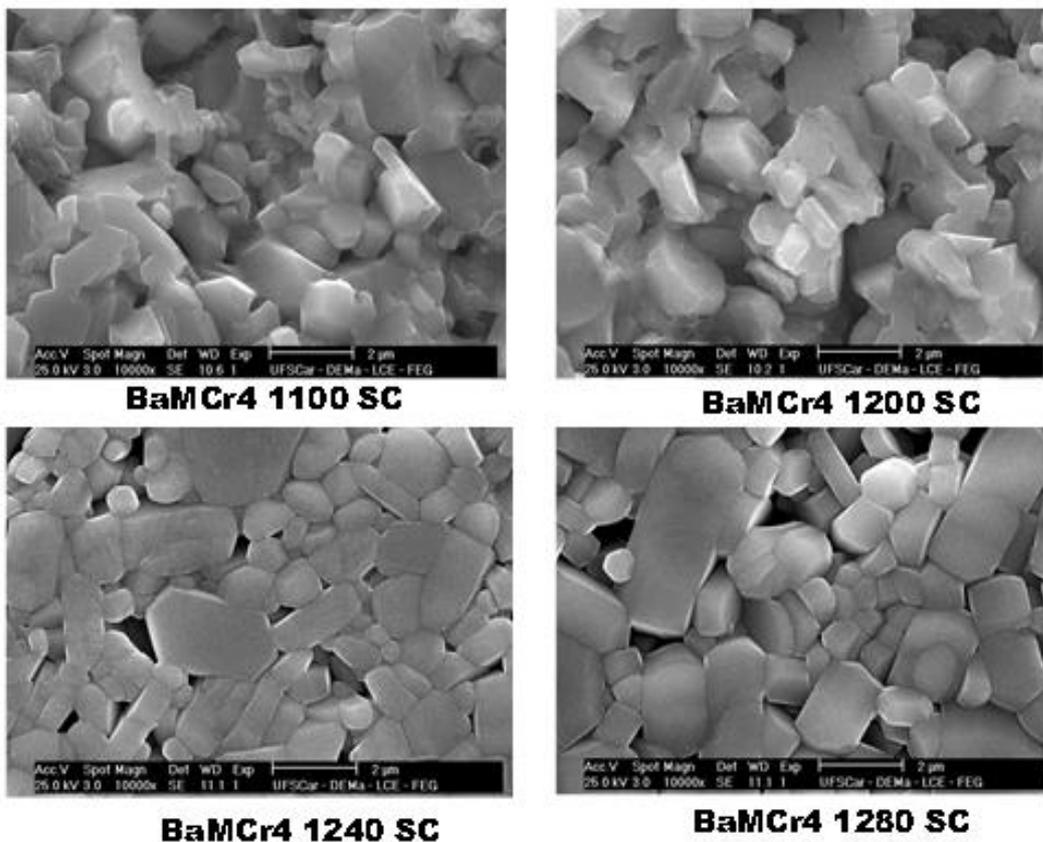


Figura 4.28 Micrografias das amostras BaMCr4 e sinterizadas em forno convencional

Observou-se o mesmo comportamento quando comparadas com as amostras discutidas anteriormente, com o aumento do tamanho médio dos grãos e com o aumento da temperatura de sinterização. A tabela 4.6 apresenta os valores do tamanho médio dos grãos das amostras com o aumento da temperatura.

Tabela 4.6 Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr4 sinterizadas convencionalmente.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,55 \pm 0,04$
1200	$1,61 \pm 0,04$
1240	$1,68 \pm 0,03$
1280	$1,82 \pm 0,03$

As micrografias das ferritas de bário, sem e com adição de óxido de cromo, apresentadas nas figuras 4.25 a 4.28, de um modo geral apresentaram uma microestrutura com grãos de formato irregular, sem uma uniformidade dos tamanhos, em que observamos o aumento dos tamanhos dos grãos em função da elevação da temperatura. Na maior temperatura, temos uma microestrutura mais densa, o que corrobora os resultados de densidade. Observa-se também pelas micrografias que as amostras sinterizadas convencionalmente nas temperaturas de 1100 e 1200°C não tiveram uma boa visualização dos contornos, por terem sido apenas fraturadas para análise por MEV.

4.4.2 Caracterização microestrutural da hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, sinterizadas em forno de micro-ondas.

Foi realizada também a caracterização microestrutural da hexaferrita de bário sem e com adição de óxido de cromo e sinterizadas em forno de micro-ondas, de amostras fraturadas com composição idêntica às amostras anteriores, nas mesmas temperaturas, a fim de observar os tamanhos médios

de grãos e a morfologia dos grãos dessas amostras, visando um comparativo em função desse tipo de sinterização e da dopagem das amostras.

A figura 4.29 apresenta as micrografias de fratura das amostras de hexaferritas de bário sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1240°C e 1280°C/30min, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

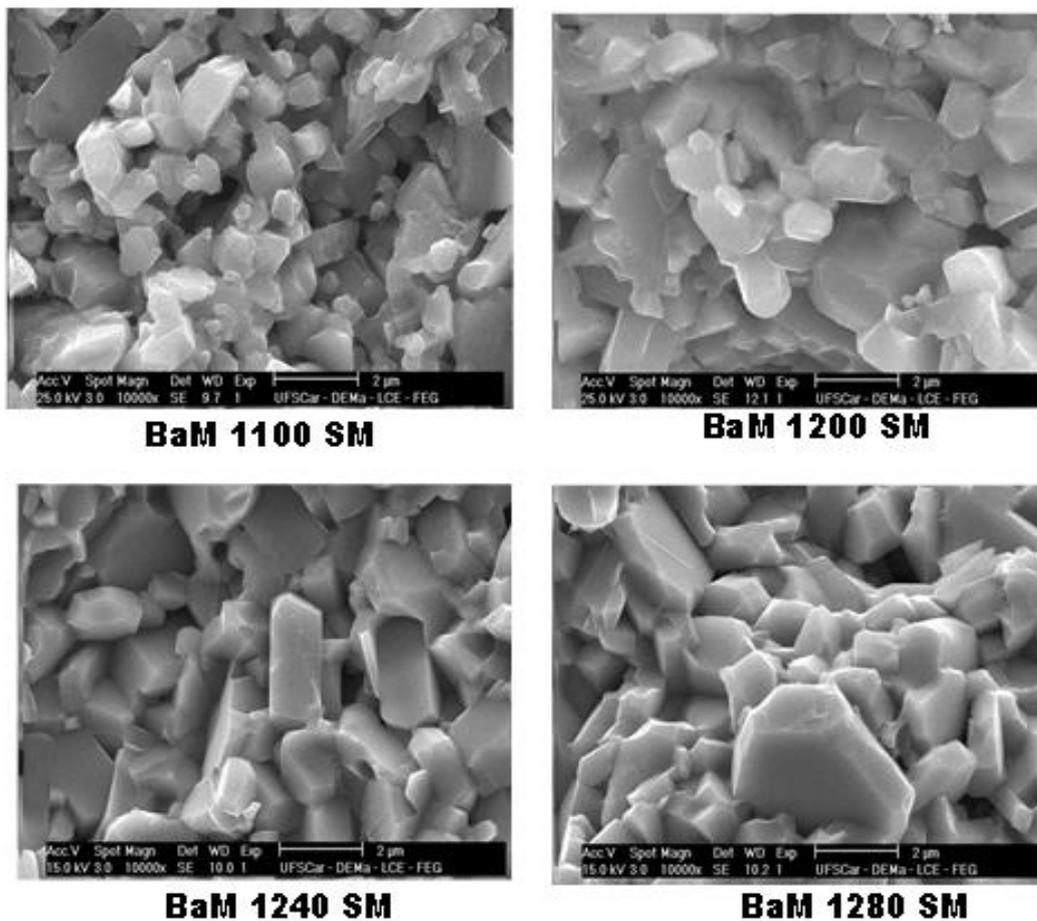


Figura 4.29 Micrografias das hexaferritas de bário sinterizadas por micro-ondas

De acordo com as micrografias acima, pode-se observar que as microestruturas são também heterogêneas e com tamanho de grãos variados, cujo tamanho médio também aumentou com o aumento da temperatura na sinterização por micro-ondas, e cujos valores de tamanho médio calculados pelo mesmo método anterior são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Variação do tamanho médio de grãos das amostras de hexaferrita de bário, sinterizadas por micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,41 \pm 0,03$
1200	$1,57 \pm 0,03$
1240	$1,59 \pm 0,03$
1280	$1,62 \pm 0,04$

Os resultados apresentam também a tendência de crescimento médio de grãos com o aumento da temperatura de sinterização.

A figura 4.30 apresenta as micrografias das amostras BaMCr₂ sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

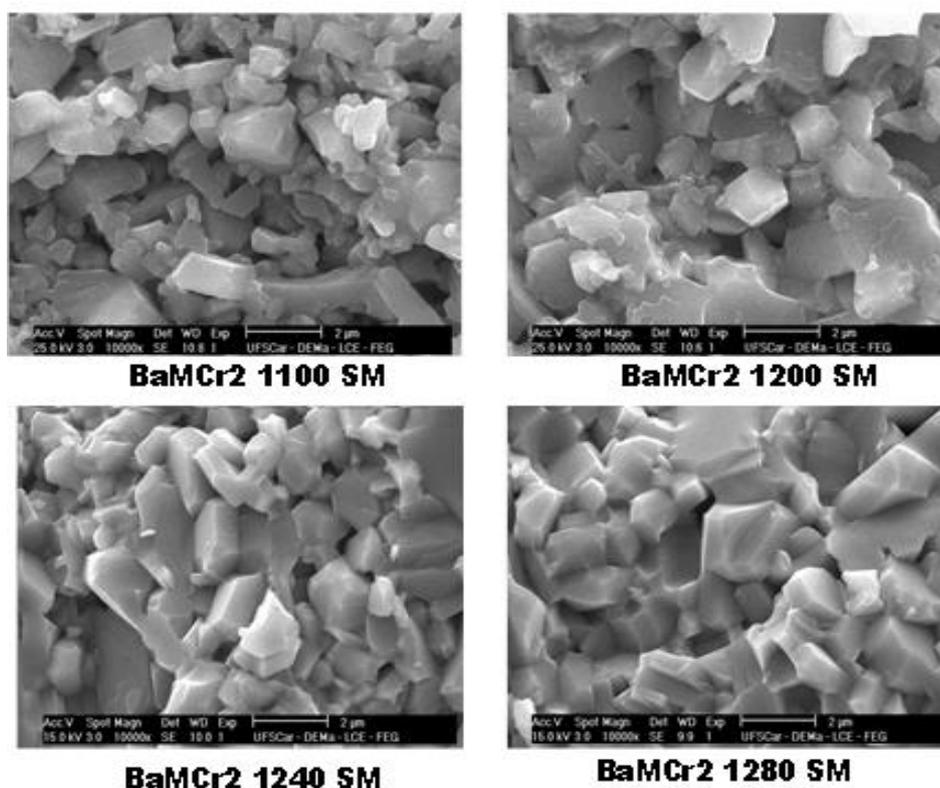


Figura 4.30 Micrografias das amostras BaMCr₂ sinterizadas por micro-ondas.

De acordo com as micrografias das amostras BaMCr2 sinterizadas por micro-ondas, pode-se observar o mesmo efeito da temperatura no crescimento de grãos e cujos valores do tamanho médio são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Variação do tamanho médio das amostras BaMCr2 sinterizadas por micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,45 \pm 0,03$
1200	$1,59 \pm 0,03$
1240	$1,68 \pm 0,03$
1280	$1,69 \pm 0,02$

A figura 4.31 apresenta as micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno de micro-ondas nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

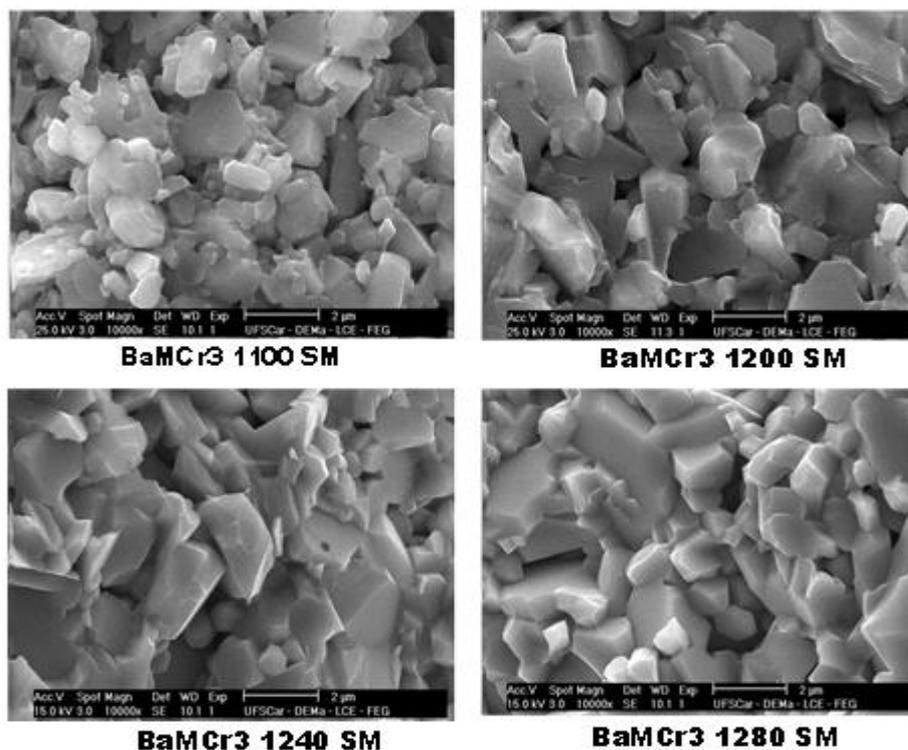


Figura 4.31 Micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas por micro-ondas.

De acordo com as micrografias das amostras BaMCr3 sinterizadas por micro-ondas e dos valores obtidos na tabela 4.9, pode-se observar o mesmo comportamento microestrutural das amostras anteriores.

Tabela 4.9 Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMCr3 sinterizadas por micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,50 \pm 0,03$
1200	$1,63 \pm 0,03$
1240	$1,71 \pm 0,02$
1280	$1,75 \pm 0,03$

A figura 4.32 apresenta as micrografias das amostras BaMCr4 sinterizadas em forno de micro-ondas nas temperaturas de 1100, 1200, 1240 e 1280°C/30min, com taxa de aquecimento de 50°C/min.

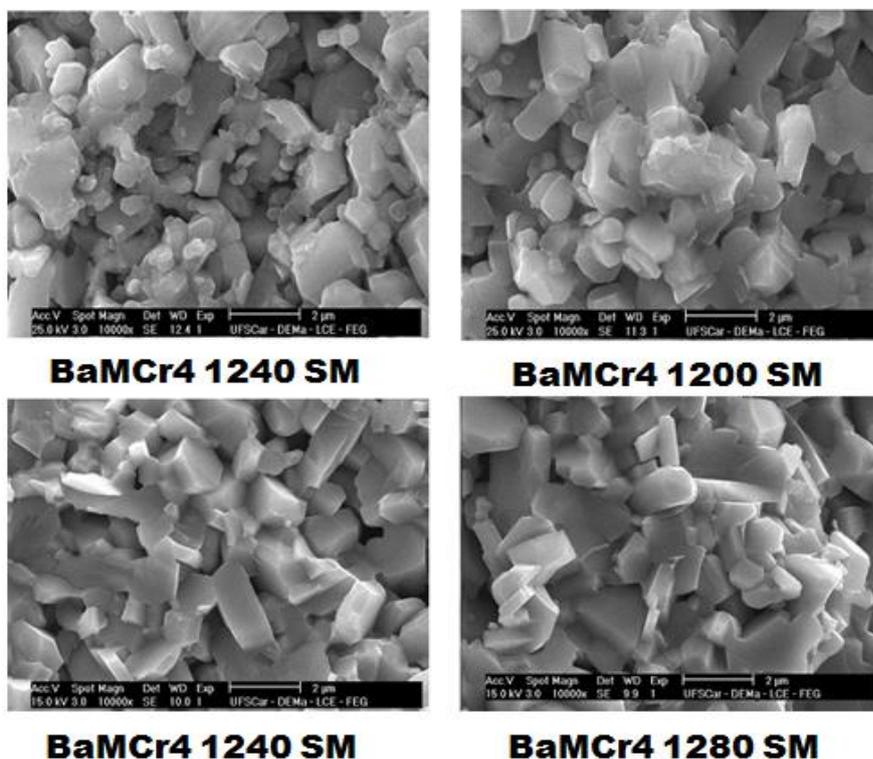


Figura 4.32 Micrografias das amostras BaMCr4 sinterizadas por micro-ondas.

De acordo com as micrografias das amostras BaMcr4, sinterizadas por micro-ondas e dos valores obtidos na tabela 4.10, pode-se observar o mesmo comportamento microestrutural das amostras anteriores.

Tabela 4.10 Variação do tamanho médio de grão das amostras BaMcr4 sinterizadas por micro-ondas.

Temperatura (°C)	Tamanho médio de grão (μm)
1100	$1,50 \pm 0,03$
1200	$1,63 \pm 0,03$
1240	$1,71 \pm 0,02$
1280	$1,75 \pm 0,03$

Da mesma forma que na sinterização convencional, as micrografias das hexaferritas de bário sem e com dopagem, mostradas nas figuras 4.29 a 4.32, e sinterizadas em forno de micro-ondas nas mesmas temperaturas por um período de trinta minutos, a uma taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, apresentaram também, de um modo geral, uma microestrutura bem heterogênea, sem uniformidade dos tamanhos dos grãos, com formato irregular, em que se observa o aumento do tamanho dos grãos em função do aumento de temperatura. Foi obtido também um maior tamanho médio de grão na maior temperatura em que se obteve a maior densidade das amostras, conforme esperado.

A fim de observar a distribuição do cromo na microestrutura da hexaferrita de bário, foi feito o mapeamento elementar em duas amostras BaMcr4 (maior percentual de cromo), sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas na maior temperatura em um microscópio eletrônico de varredura, denominado Inspect S-50, com tensão de operação de 20 kV, que faz o mapeamento dos elementos contidos no material, indicando a sua localização na microestrutura, ou seja, identifica se o cromo ficou depositado nos contornos

de grãos, na superfície do material ou se foi totalmente difundido na estrutura da hexaferrita.

As figuras 4.33 e 4.34 apresentam os resultados desse mapeamento nas amostras BaMCr4, sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

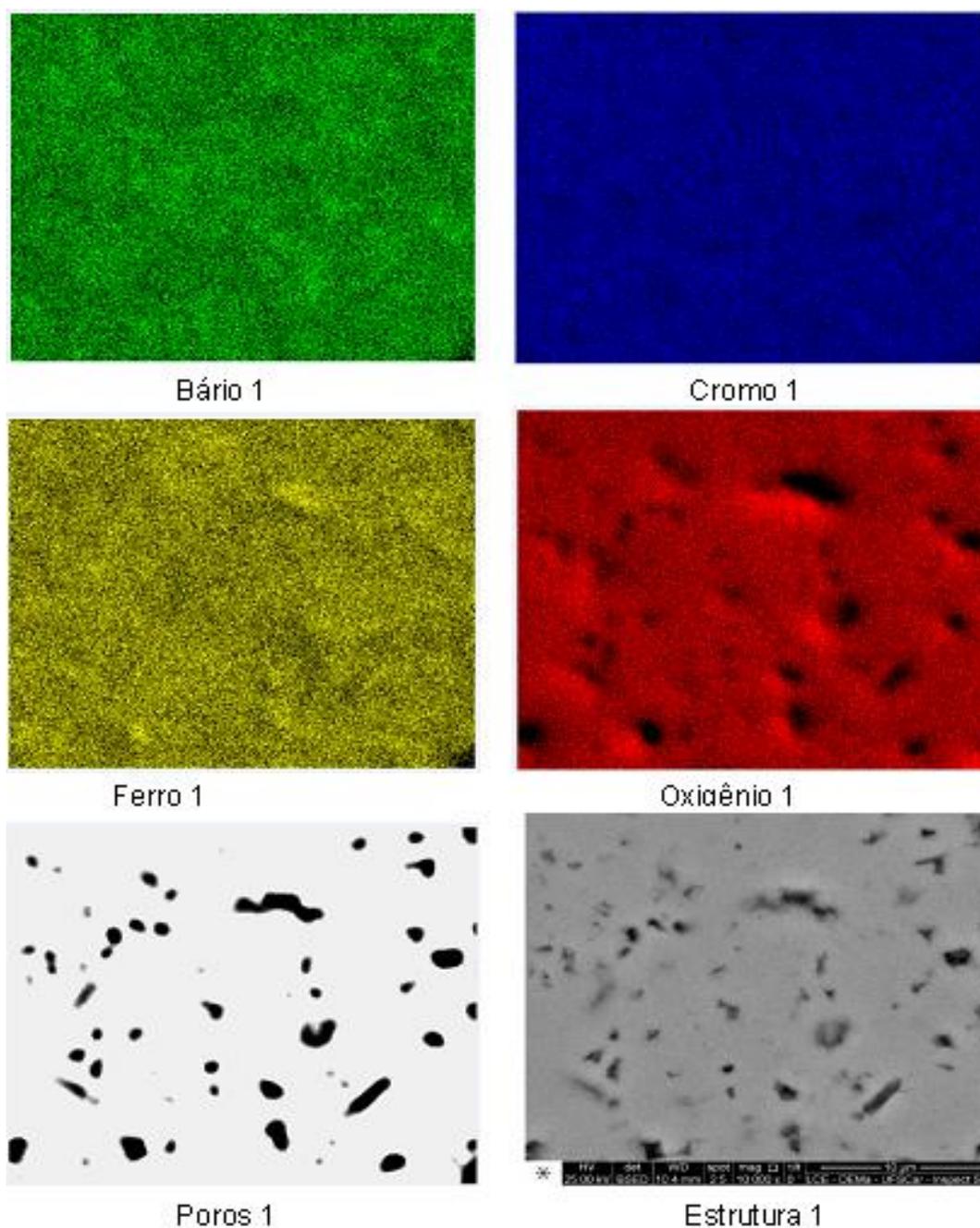


Figura 4.33 Mapeamento dos elementos constituintes da amostra BaMCr4 sinterizada em forno convencional a 1280°C/1h.

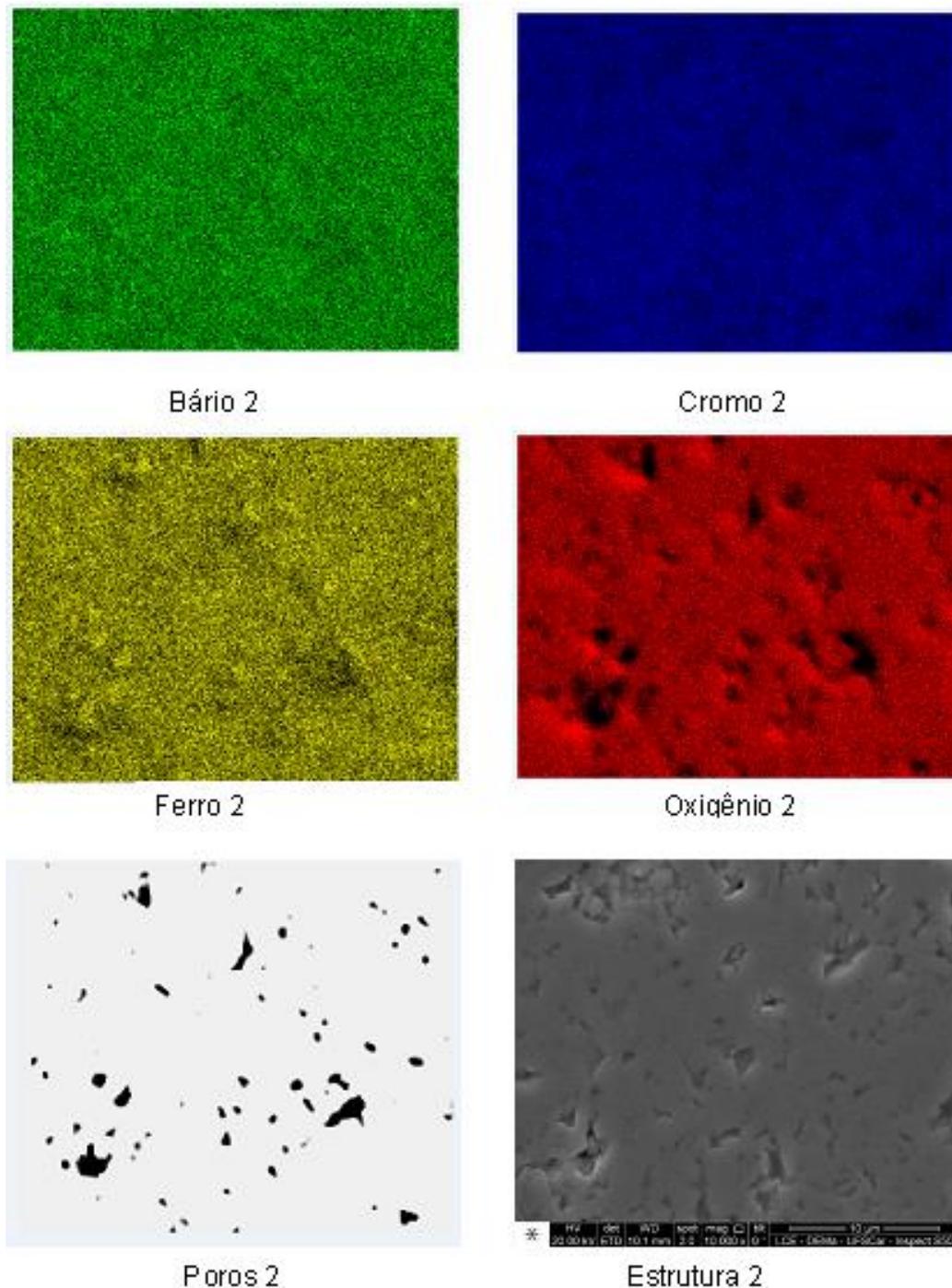


Figura 4.34 Mapeamento dos elementos constituintes da amostra BaMCr4 sinterizada em forno de micro-ondas a 1280°C/30min.

Os resultados mostram que os percentuais de cromo utilizados na dopagem das hexaferritas de bário foram totalmente difundidos de forma homogênea na estrutura, pois não tem indicações de que ficaram distribuídos

nos contornos de grãos nem na superfície das composições. Isso pode estar relacionado à facilidade que o cromo tem em substituir o ferro, por ter raio iônico menor e também pelo fato do percentual de ferro existente na composição estar um pouco abaixo da faixa especificada para a hexaferrita, conforme figura 2.3.

O controle efetivo do crescimento e da cinética de crescimento do grão no processo de sinterização das hexaferritas pode ser conseguido com a utilização de matérias-primas de alto grau de pureza, além da utilização de dopantes que funcionem como controladores do crescimento de grão. O controle da cinética de crescimento é para se evitar que os grãos cresçam com velocidades diferentes resultando em estruturas dúplex (grãos de tamanhos diferentes), o que é indesejável [59]. A figura 4.35 apresenta o gráfico de tamanho médio de grãos das amostras de hexaferritas de bário sinterizadas convencionalmente em função das temperaturas.

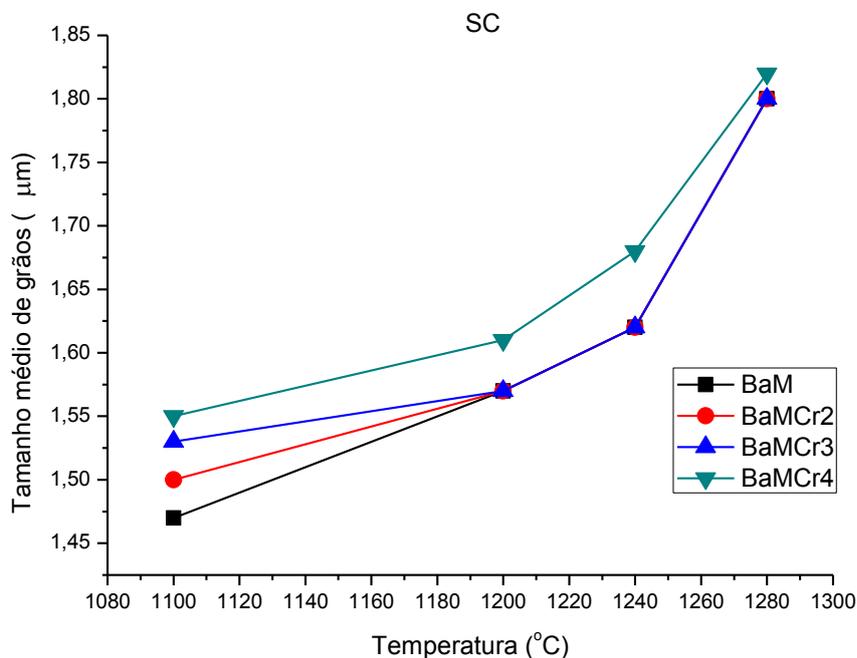


Figura 4.35 Tamanho médio de grãos x temperatura das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas em forno convencional.

Podemos observar que, na sinterização convencional, o aumento de tamanho de grãos foi de aproximadamente 1,47 a 1,81 μm e que o aumento de temperatura resultou no aumento do tamanho de grãos em todas as amostras. Na temperatura de 1100 $^{\circ}\text{C}$, quanto maior a adição de cromo, maior foi o tamanho médio dos grãos das amostras dopadas. Já as amostras BaM, BaMCr2 e BaMCr3 tiveram seus tamanhos médios de grãos praticamente iguais nas temperaturas de 1200, 1240 e 1280 $^{\circ}\text{C}$, o que evidenciou tamanhos de grãos similares ao da hexaferrita sem dopante. Entretanto, as amostras BaMCr4 apresentaram tamanho médio de grãos superiores às demais amostras, em todas as temperaturas.

Esse comportamento é apresentado na figura 4.36, onde os valores são reorganizados, e plotados no gráfico de tamanho médio de grãos em função da adição de cromo na hexaferrita.

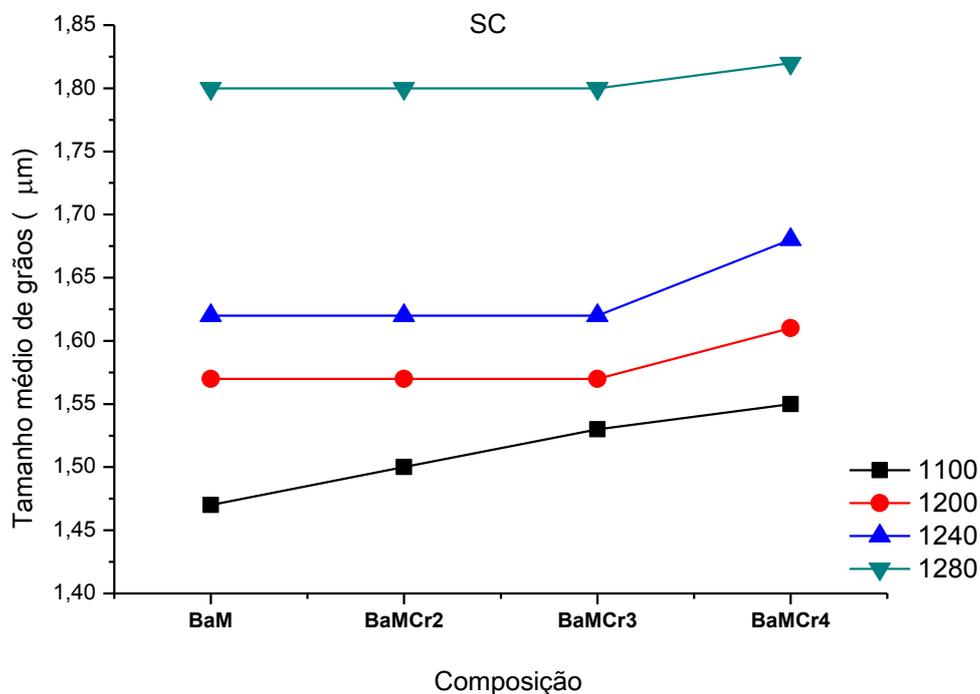


Figura 4.36 Tamanho médio de grãos x composição das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas em forno convencional.

Observa-se que o aumento do teor de cromo nas composições, na temperatura de 1100°C, apresentou um pequeno aumento, quase que linear no tamanho médio de grãos, ou seja, a adição de cromo ocasionou aumento no tamanho médio dos grãos. Já a 1200°C, as amostras de hexaferritas BaM, BaMCr2 e BaMCr3, apresentaram praticamente o mesmo tamanho médio de grão, exibindo um pequeno aumento para a amostra BaMCr4. O mesmo comportamento foi observado nas temperaturas de 1240 e 1280°C. Logo a partir de 1200°C, as amostras BaM, BaMCr2 e BaMCr3 tiveram tamanho de grãos iguais para uma mesma temperatura.

As medidas de tamanho médio de grãos das amostras de hexaferritas sem e com dopante, sinterizadas por micro-ondas, em função da temperatura estão apresentadas na figura 4.37.

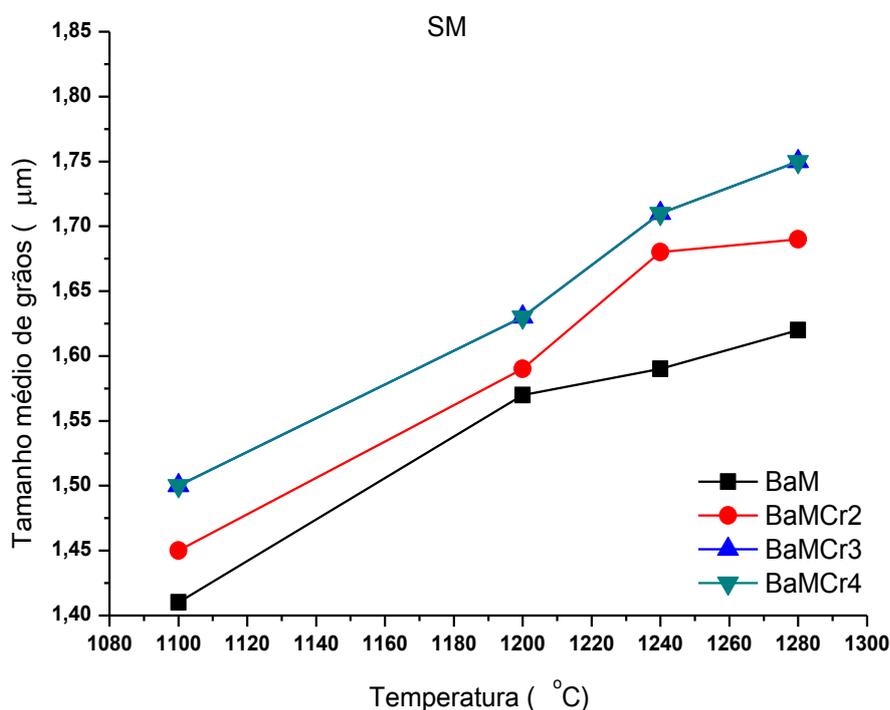


Figura 4.37 Tamanho médio de grãos x temperatura das amostras de hexaferritas de bário sem e com dopagem, sinterizadas por micro-ondas.

Observa-se que, na sinterização por micro-ondas, a variação do aumento de tamanho médio de grãos foi de aproximadamente 1,41 a 1,75 μm , e que, da mesma forma que na sinterização convencional, o aumento de temperatura resultou no aumento do tamanho médio dos grãos em todas as amostras. Observa-se também que, amostras BaMCr3 e BaMCr4 tiveram tamanho de grãos semelhantes em todas as temperaturas, e superiores às amostras BaM e BaMCr2, o que demonstra uma pequena influência do cromo no aumento do tamanho de grão durante a sinterização por micro-ondas.

Os efeitos da adição de cromo no tamanho médio de grãos das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas em forno de micro-ondas são apresentados na figura 4.38.

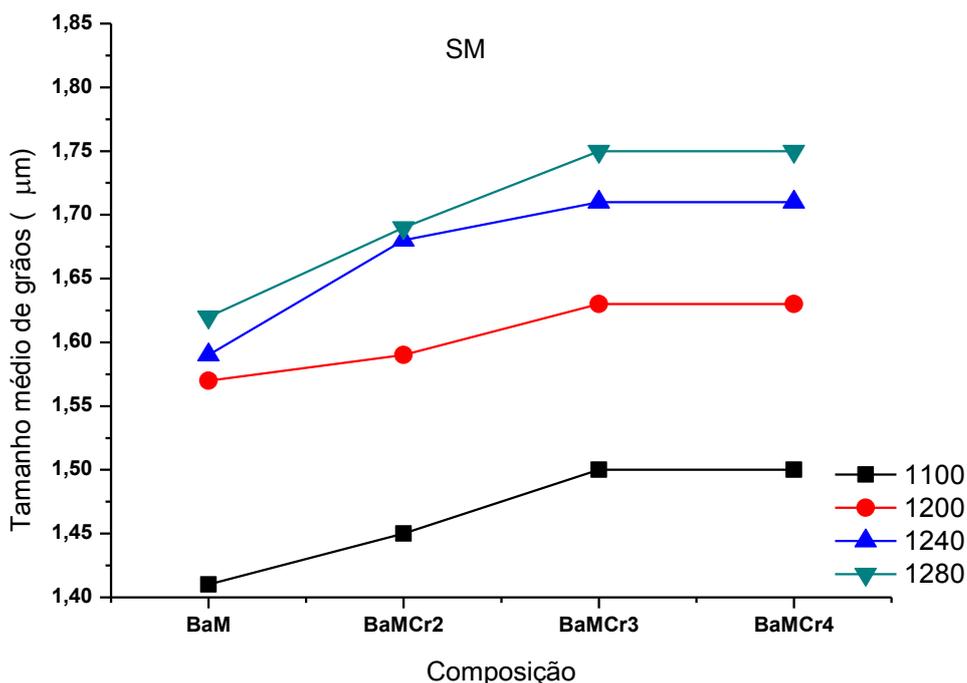


Figura 4.38 Tamanho médio de grãos x composição das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, sinterizadas por micro-ondas.

Nesta figura, observamos um pequeno aumento do tamanho médio de grãos em função do aumento do teor de cromo na hexaferrita. Vê-se que as amostras dopadas tiveram tamanho médio de grãos superiores às amostras

sem dopagem em todas as temperaturas, e que as amostras BaMCr3 e BaMCr4, tiveram tamanho médio de grãos iguais, e superiores as amostras BaM e BaMCr2, o que demonstra uma pequena influência do cromo no aumento do tamanho de grão durante a sinterização por micro-ondas. Observou-se também que a variação no aumento do tamanho médio dos grãos obtidos na sinterização por micro-ondas (1,41 a 1,75 μm), foi um pouco inferior à obtida na sinterização convencional (1,47 a 1,81 μm).

4.5 Caracterização magnética

O comportamento magnético das amostras foi analisado por meio das curvas de histerese magnéticas geradas a partir de um magnetômetro de amostra vibrante, que forneceu os resultados da variação da magnetização das amostras em função do campo magnético aplicado, ou seja, revelou os ciclos de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com cromo, em função de um campo magnético externo aplicado. A partir desses resultados, os valores de magnetização de saturação (M_s), remanência (M_r) e coercividade (H_c) foram obtidos.

Devido ao grande número de amostras e à obtenção dos melhores resultados de densidade e de tamanho médio de grãos, e também dado o fato de as melhores micrografias das amostras sinterizadas terem sido obtidas nas maiores temperaturas e, ainda, considerando a disponibilidade do magnetômetro, foram apresentadas e discutidas neste trabalho somente as amostras sinterizadas de forma convencional e em micro-ondas, nas temperaturas de 1240 e 1280°C.

As curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário, obtidas na sinterização convencional (SC) e na sinterização por micro-ondas (SM), nas temperaturas de 1240 e 1280°C, estão apresentadas na figura 4.39.

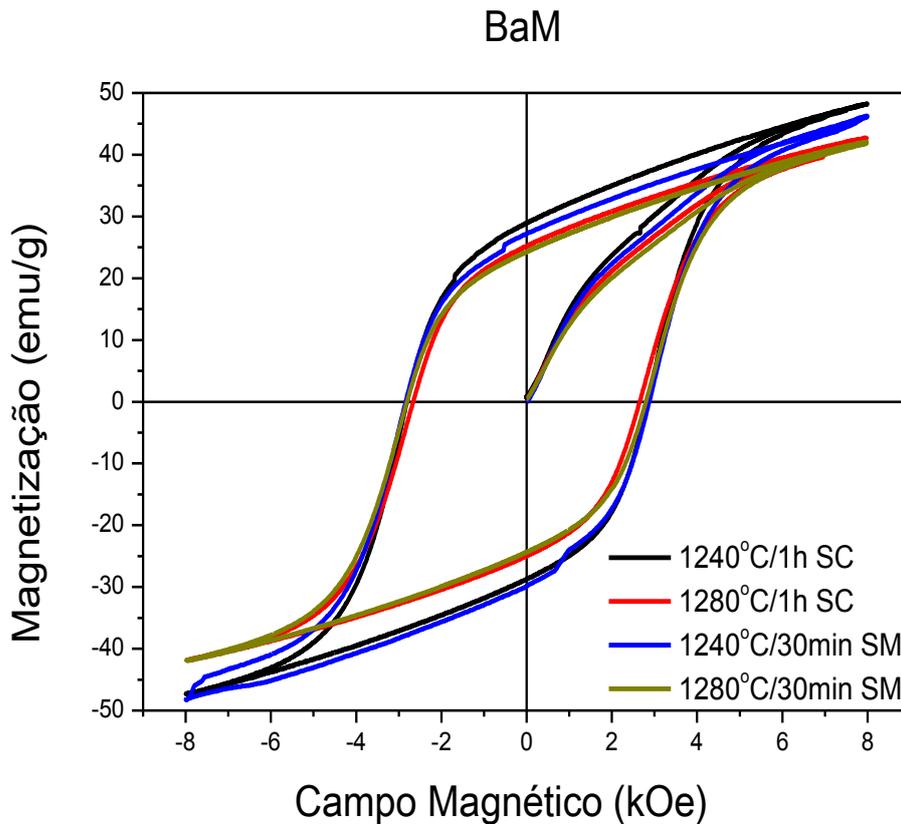


Figura 4.39 Curvas de histerese das amostras BaM sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas nas temperaturas de 1240 e 1280°C.

Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização convencional nas amostras de hexaferrita de bário resultou uma pequena diminuição da magnetização de saturação (M_s), da remanência (M_r) e da coercividade (H_c). Nas amostras sinterizadas por micro-ondas (SM), o comportamento foi o mesmo, ou seja, as propriedades magnéticas (M_s , M_r e H_c) diminuem com o aumento de temperatura. A diminuição da magnetização ocorre porque o aumento de temperatura provoca o crescimento dos grãos, reduzindo a área de contorno de grão e conduzindo à formação de domínios nos grãos. Os vários domínios dos grãos irão interagir entre si, reduzindo a magnetização. A diminuição da coercividade também está relacionada ao aumento do tamanho de grãos.

As curvas de histerese das amostras de BaMCr₂ obtidas na sinterização convencional e por micro-ondas, nas temperaturas de 1240 e 1280°C, são apresentadas na figura 4.40.

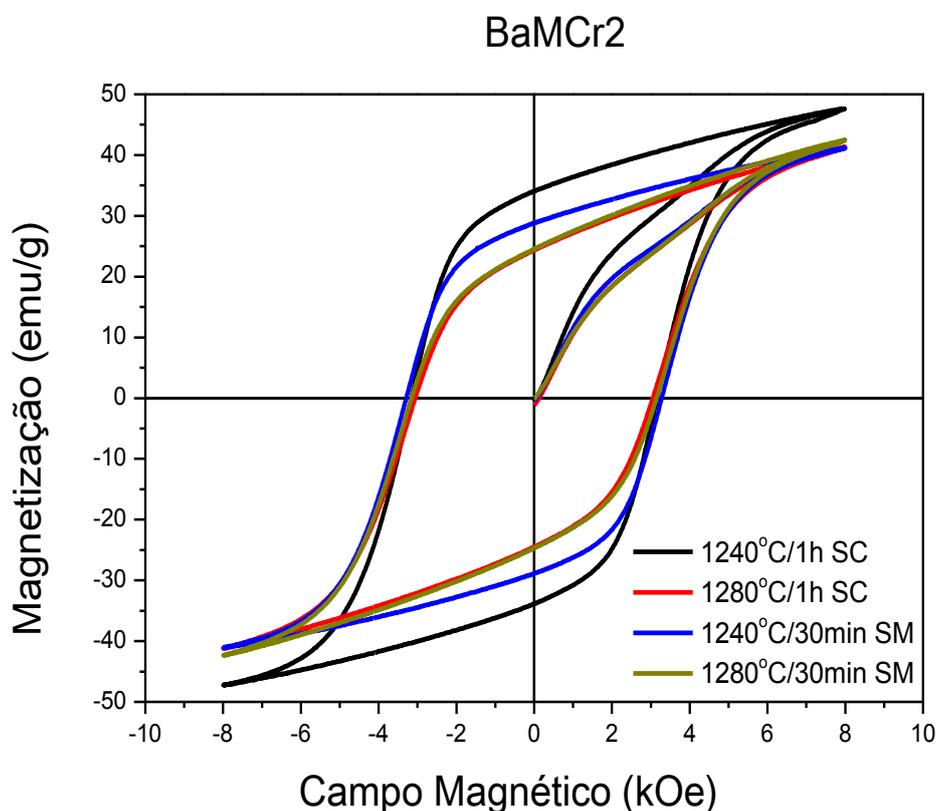


Figura 4.40 Curvas de histerese das amostras BaMCr₂ sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C.

Na sinterização convencional da amostra BaMCr₂, o aumento de temperatura resultou na diminuição das propriedades magnéticas (M_s , M_r e H_c). Já na sinterização por micro-ondas, o aumento da temperatura resultou num pequeno aumento da magnetização de saturação que está relacionado com a adição do cromo na amostra, cujo entendimento ocorre após análise das curvas de histerese em função da adição de cromo dadas a seguir. Os valores das propriedades magnéticas dessas amostras estão apresentados nas tabelas 4.11 e 4.12.

Os ciclos de histerese das amostras BaMCr3 obtidos na sinterização convencional e na sinterização por micro-ondas, nas temperaturas de 1240 e 1280°C, são apresentados na figura 4.41.

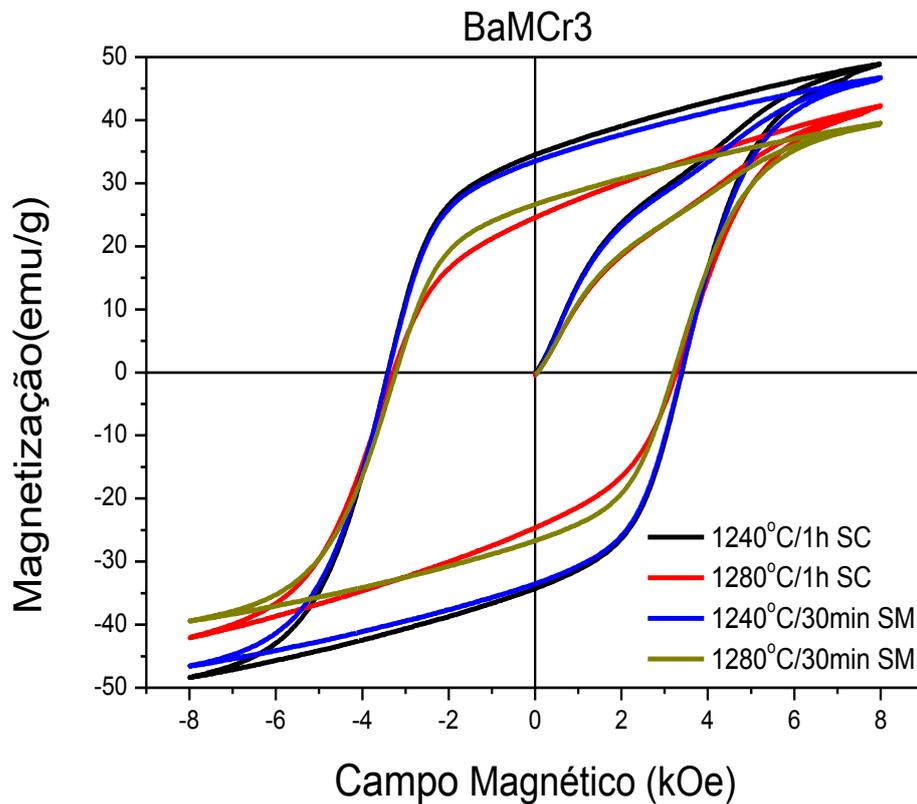


Figura 4.41 Curvas de histerese das amostras BaMCr3 sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C.

O comportamento magnético da amostra BaMCr3 é idêntico ao da amostra hexaferrita sem dopante, ou seja, o aumento de temperatura ocasiona a diminuição das propriedades magnéticas (M_s , M_r e H_c), tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas. As tabelas 4.11 e 4.12 apresentam os valores das propriedades magnéticas obtidos desses ciclos de histerese.

As curvas de histerese das amostras BaMCr4 sinterizadas em forma convencional e por micro-ondas, nas temperaturas de 1240 e 1280°C, são apresentadas na figura 4.42.

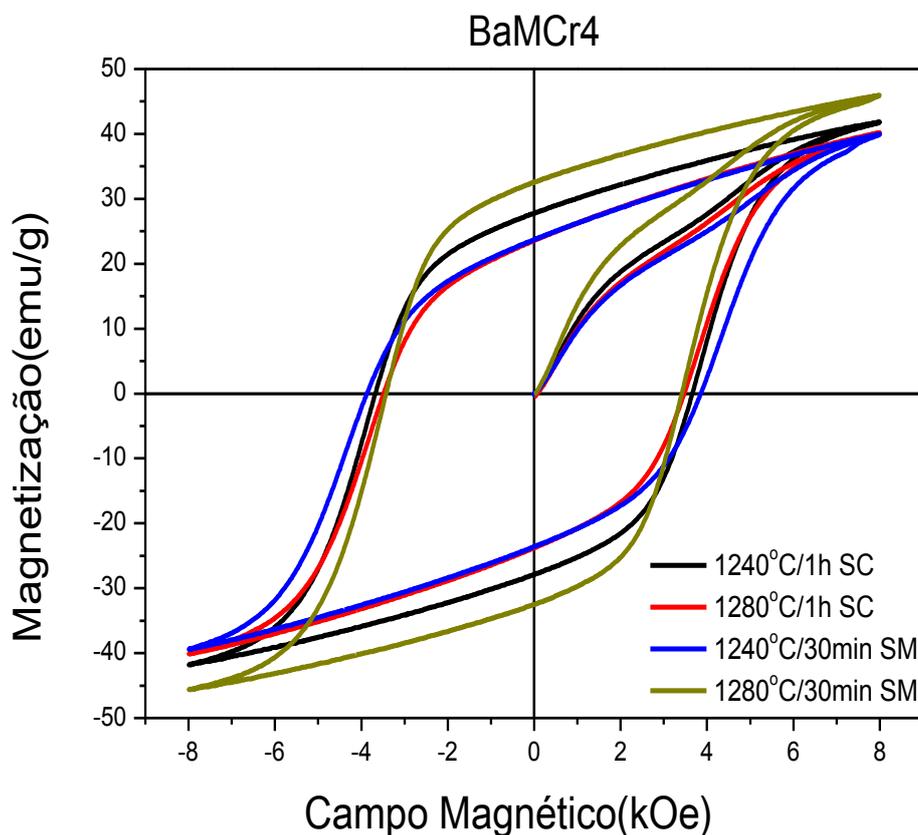


Figura 4.42 Curvas de histerese das amostras BaMCr4 sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240 e 1280°C.

Pode-se observar também que, para a amostra hexaferrita de bário dopada BaMCr4 na sinterização convencional, o aumento de temperatura também resultou na diminuição das propriedades magnéticas. Já na sinterização por micro-ondas, o aumento de temperatura resultou no aumento da magnetização de saturação e remanência, ocasionadas também devido à adição do cromo.

Por meio dos ciclos de histerese, observou-se que todas as amostras acima apresentaram a característica de material magnético duro, em função do elevado valor de coercividade, e também que tanto as amostras sinterizadas de forma convencional quanto à sinterizadas por micro-ondas não atingiram a saturação em função do baixo campo magnético externo aplicado de 8 kOe.

De um modo geral, a coercividade tende a diminuir para o aumento de temperatura em todas as composições e nos dois tipos de sinterização, convencional e por micro-ondas, isso por que, para uma mesma composição, o aumento da temperatura ocasiona a diminuição da coercividade pelo aumento da densidade e do tamanho médio dos grãos, visto que o aumento dos tamanhos dos grãos resulta na diminuição dos contornos de grãos, que são centros de aprisionamento dos momentos magnéticos, logo quanto menor contorno de grão, menor a coercividade. Já a magnetização de saturação e a remanência na sinterização convencional diminuem com o aumento de temperatura e variaram na sinterização por micro-ondas. Isso é decorrente da aleatoriedade das substituições dos íons na estrutura da hexaferrita.

As tabelas 4.11 e 4.12, a seguir, apresentam os valores das propriedades magnéticas das amostras hexaferrita de bário sem e com dopante, após sinterização convencional e por micro-ondas.

Tabela 4.11 Propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1240°C.

Prop. Magnéticas	Ms (emu/g)		Mr (emu/g)		Hc (kOe)	
	SC	SM	SC	SM	SC	SM
Sinterização						
Amostras						
BaM	48,26	46,25	28,93	27,18	2,81	2,82
BaMCr2	47,62	42,18	34,10	28,82	3,16	3,28
BaMCr3	48,88	46,71	34,46	33,49	3,41	3,40
BaMCr4	41,78	39,96	27,72	23,67	3,65	3,85

Tabela 4.12 Propriedades magnéticas das amostras de hexaferritas de bário, sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional e por micro-ondas a 1280°C.

Prop. Magnéticas	Ms (emu/g)		Mr (emu/g)		Hc (kOe)	
	SC	SM	SC	SM	SC	SM
sinterização						
Amostras						
BaM	42,56	42,04	25,2	24,3	2,65	2,80
BaMCr2	41,31	42,48	24,39	24,56	3,06	3,16
BaMCr3	42,25	40,00	24,58	26,63	3,28	3,29
BaMCr4	40,18	45,95	23,57	32,59	3,47	3,42

Das tabelas acima, pode-se observar que na temperatura de 1240°C, a magnetização de saturação e a remanência das amostras sinterizadas convencionalmente foram superiores às amostras sinterizadas por micro-ondas, enquanto a coercividade foi inferior. Na temperatura de 1280°C, observa-se uma diminuição das propriedades magnéticas (M_s , M_r e H_c), e que nesta temperatura os valores de magnetização de saturação já são bem próximos para os dois tipos de sinterização. Na sinterização por micro-ondas a 1280°C, as amostras BaMCr₂ e BaMCr₄, obtiveram magnetização de saturação superior à obtida pelas mesmas amostras sinterizadas por micro-ondas na temperatura de 1240°C, e superior também, à obtida por essas amostras sinterizadas convencionalmente a 1280°C. E que, para as duas temperaturas, a adição de cromo na hexaferrita ocasionou o aumento da coercividade, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas.

Os ciclos de histerese foram então reorganizados a fim de observar a influência da adição de cromo na hexaferrita para uma mesma temperatura. A figura 4.43 apresenta as curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopagem, em função da adição de óxido de cromo para a temperatura de 1240°C/1h, sinterizadas em forno convencional.

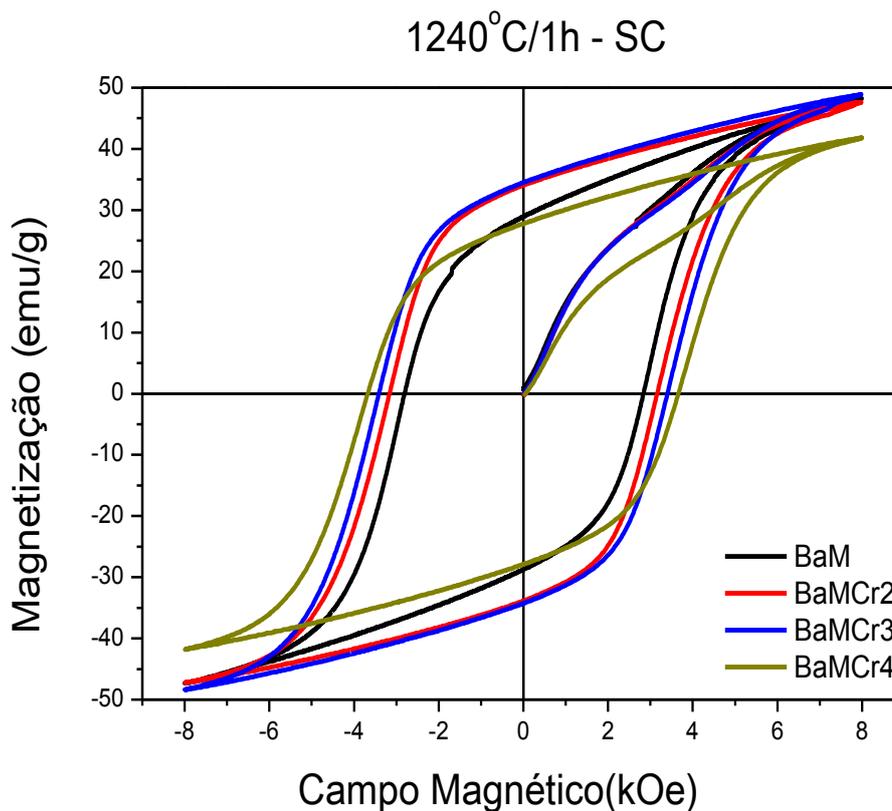


Figura 4.43 Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional a 1240°C/1h.

Observa-se que nas amostras de hexaferrita dopadas BaMCr2 e BaMCr4, a magnetização de saturação diminuiu com relação à amostra BaM, enquanto que a hexaferrita dopada BaMCr3, obteve um ganho da magnetização de saturação. De acordo com a literatura [46,47,48,52,53,54,55], o efeito da adição de cromo na hexaferrita de bário, para as propriedades magnéticas, tende a diminuir a magnetização de saturação e aumentar a coercividade. A magnetização de saturação da hexaferrita está relacionada com a substituição dos íons Fe^{3+} ($5\mu_B$) pelos íons Cr^{3+} ($3\mu_B$), nos sítios octaedrais 12k e 2a (spin up) e 4f₂ (spin down) na estrutura cristalina da hexaferrita, e a preferência pela ocupação dos sítios 12k e 2a, resulta na diminuição da magnetização de saturação. Mas, segundo Fang et al. [56], a ocupação desses sítios é aleatória; logo, o aumento da magnetização de saturação para um baixo teor de dopagem pode ser interpretado pela quantidade de íons Cr^{3+} que entram nos sítios 4f₂ ser maior do que à dos que entram nos sítios 12k e 2a, resultando no aumento do momento magnético da

rede. A magnetização de saturação também foi influenciada pela microestrutura, pois, diminuindo a densidade do corpo das ferritas pela adição de cromo nas amostras, aumentou o número de poros e diminuiu a contribuição rotacional dos spins. Como poros atuam como centros de fixação para os elétrons spins, isso resultou na diminuição de magnetização. Já a coercividade (H_c) aumentou quase que linearmente com o aumento da adição de cromo nas composições, o que pode estar relacionado ao aumento campo anisotrópico magnetocristalino, em conformidade com a equação 2.1.

A figura 4.44 apresenta as curvas de histerese de amostras de hexaferrita de bário em função da dopagem para a temperatura de $1280^\circ\text{C}/1\text{h}$ sinterizadas convencionalmente.

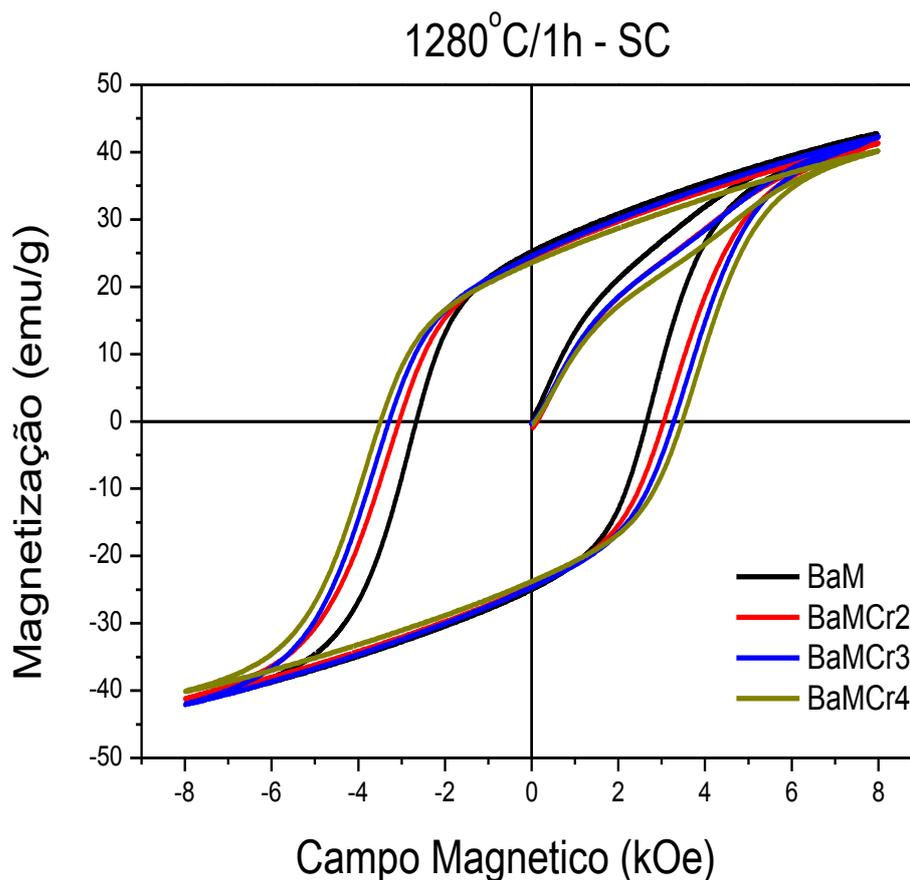


Figura 4.44 Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopante, sinterizadas em forno convencional a $1280^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Os valores de magnetização de saturação diminuíram com relação à temperatura, mas já são praticamente iguais com relação à dopagem, onde podemos observar um ganho de magnetização na amostra BaMCr3, mas ainda inferior à amostra sem dopagem. O comportamento da coercividade é idêntico ao anterior, ou seja, aumenta em função da adição de cromo na composição.

As curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário em função da dopagem e sinterizadas na temperatura de 1240°C/30min em forno de micro-ondas estão apresentadas na figura 4.45.

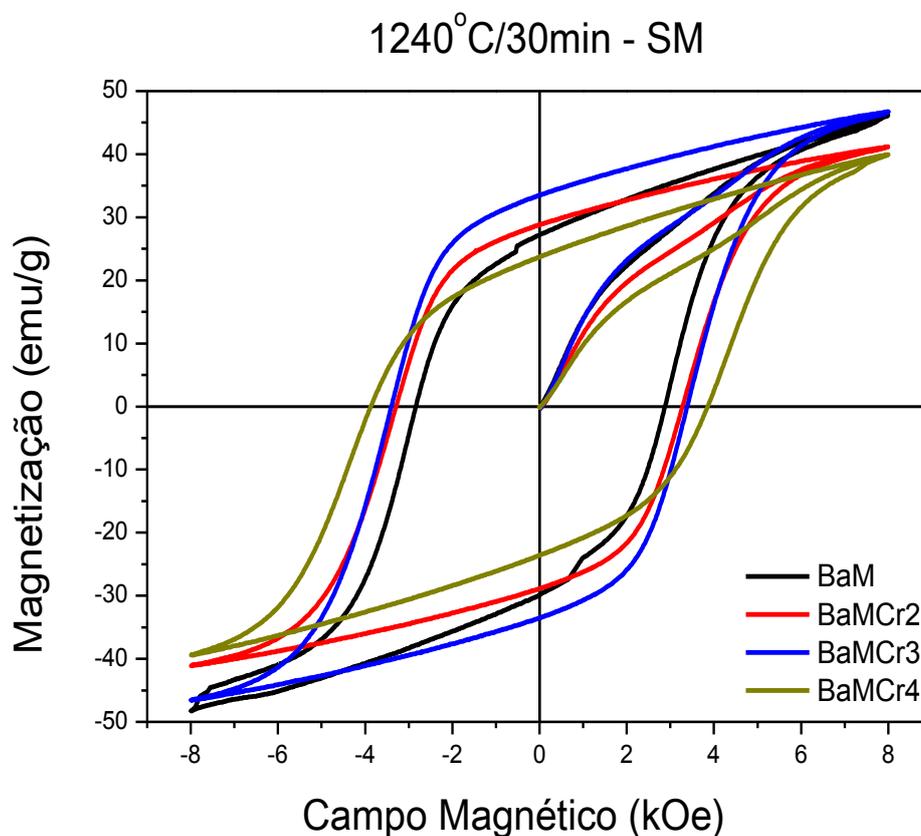


Figura 4.45 Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopante, sinterizadas em forno de micro-ondas a 1240°C/30min.

Nesta figura, observa-se bem a influência desta faixa de dopagem e da sinterização por micro-ondas na magnetização de saturação das amostras, pois nesta temperatura a magnetização da amostra de hexaferrita dopada

BaMCr3 (46,71 emu/g), foi superior à magnetização da hexaferrita sem dopagem (46,25 emu/g), conforme a tabela 4.11. Isso confirma que o aumento da magnetização por saturação para um baixo teor de dopagem, pode ser interpretado pela quantidade de íons Cr^{3+} que substituem os íons Fe^{3+} nos sítios $4f_2$ da estrutura, ser maior do que nos sítios 12k e 2a, resultando no aumento do momento magnético da rede e, conseqüentemente, da magnetização de saturação. A coercividade também aumenta com a adição de cromo nas composições, conforme comportamentos anteriores.

As curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário em função da dopagem e sinterizadas na temperatura de $1280^\circ\text{C}/30\text{min}$ em forno de micro-ondas são apresentadas na figura 4.46.

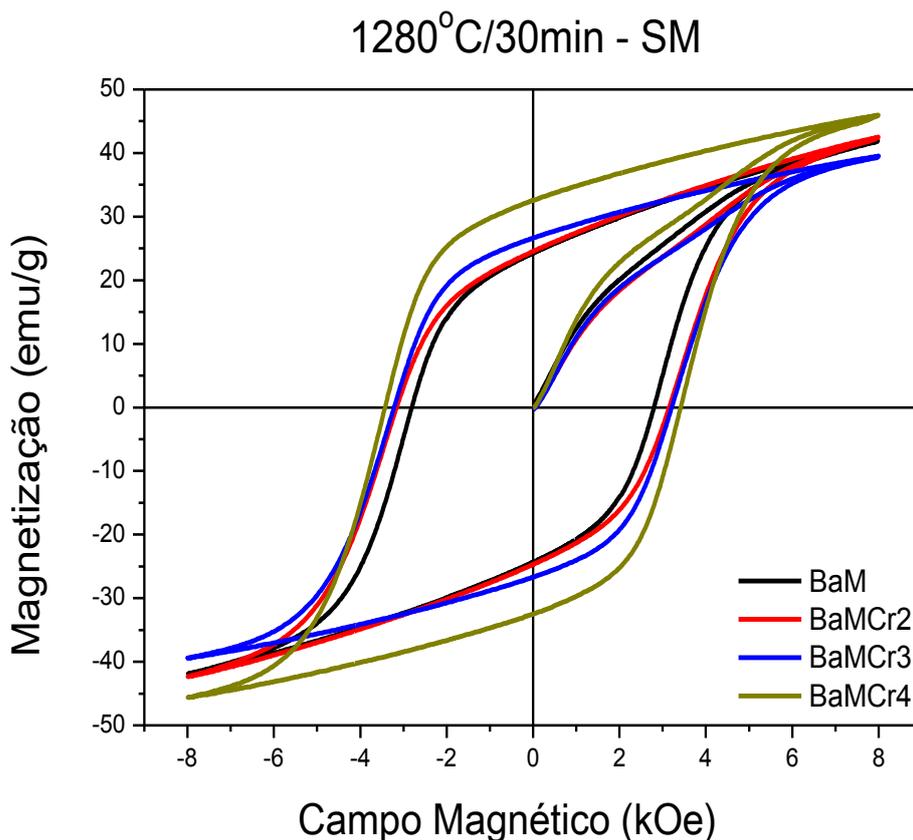


Figura 4.46 Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário, sem e com dopante, sinterização em forno de micro-ondas a $1280^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Das curvas de histerese acima, observa-se que a sinterização por micro-ondas na temperatura de 1280°C apresenta um comportamento parecido ao da figura 4.45, sendo que a maior magnetização de saturação ocorreu para a amostra BaMCr4 (45,95 emu/g), que também foi superior à hexaferrita sem dopante (42,04 emu/g), conforme tabela 4.12. A justificativa para o ocorrido com a magnetização de saturação é a mesma da sinterização por micro-ondas na temperatura de 1240°C/30min para a BaMCr3. A coercividade dessas amostras também teve o mesmo comportamento das amostras anteriores, ou seja, a adição de cromo resultou no aumento de coercividade.

Dos ciclos de histerese das amostras de hexaferrita sem e com dopante, sinterizadas em fornos convencional e de micro-ondas, observou-se que o aumento da temperatura de sinterização de 1240°C para 1280°C, ocasionou a diminuição da coercividade para todas as amostras, conforme tabela 4.11 e 4.12. Isso está relacionado ao aumento de temperatura resultar no aumento de tamanho de grão, o que faz com que a coercividade venha diminuir, conforme esperado. A coercividade das amostras sinterizadas em micro-ondas foi ligeiramente superior à das sinterizadas em fornos convencionais na temperatura de 1240°C. Já na temperatura de 1280°C a coercividade das amostras sinterizadas por micro-ondas foi superior nas amostras de hexaferrita pura e dopadas BaMCr2 e BaMCr3 e inferior na BaMCr4, o que pode estar relacionado com elevado aumento da magnetização de saturação, o que fez reduzir a coercividade, de acordo com a eq. 2.1.

As figuras 4.47 e 4.48 apresentam o comportamento da coercividade e tamanho médio de grãos, em função da dopagem de amostras sinterizadas convencionalmente nas temperaturas de 1240°C e 1280°C/1h.

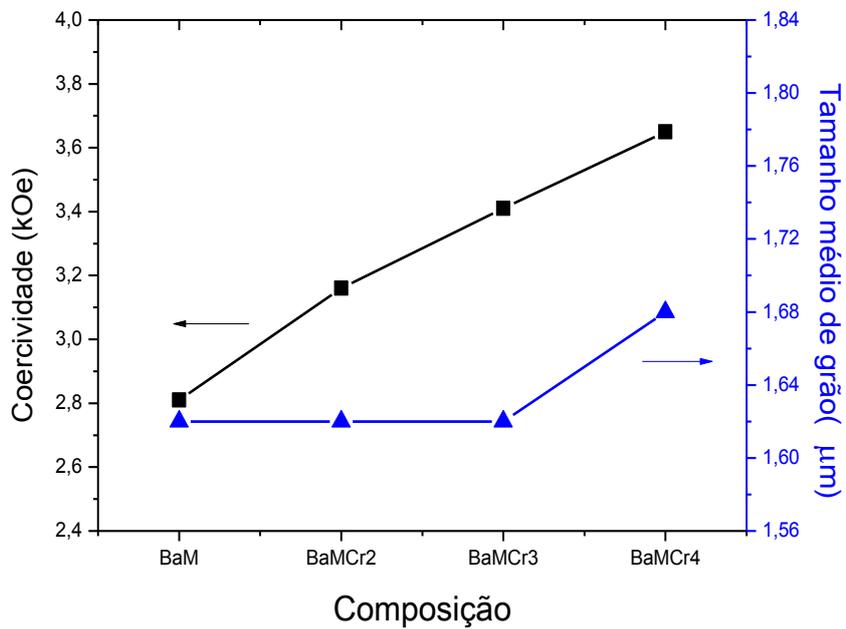


Figura 4.47 Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno convencional a 1240°C/1h.

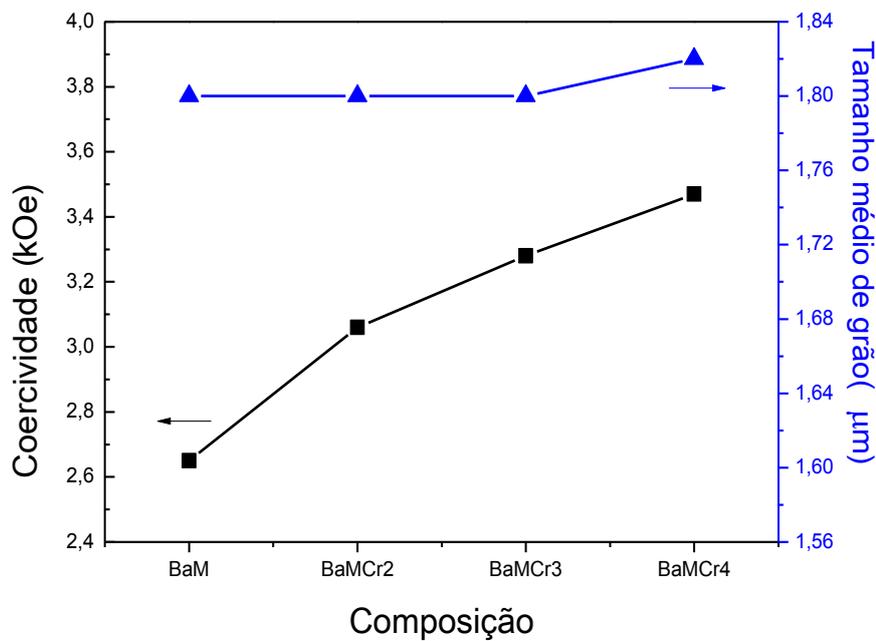


Figura 4.48 Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas em forno convencional a 1280°C/1h.

Observa-se que o aumento da temperatura na sinterização convencional resultou no aumento da densidade e do tamanho de grãos em todas as amostras, ocasionando a diminuição da coercividade. Já o aumento do conteúdo de cromo nas composições faz elevar a coercividade nas duas temperaturas, mantendo os tamanhos de grãos praticamente constantes, ou seja, a adição de cromo, apesar de ocasionar diminuição da densidade, não exerceu uma influência significativa no crescimento do tamanho médio dos grãos das amostras. Logo, o efeito do aumento de temperatura se sobrepõe ao da variação do conteúdo de cromo adotada, com relação ao tamanho médio dos grãos das amostras, na sinterização convencional.

As figuras 4.49 e 4.50 apresentam o comportamento da coercividade e do tamanho médio de grãos em função da dopagem das amostras sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 1240°C e 1280°C/30min.

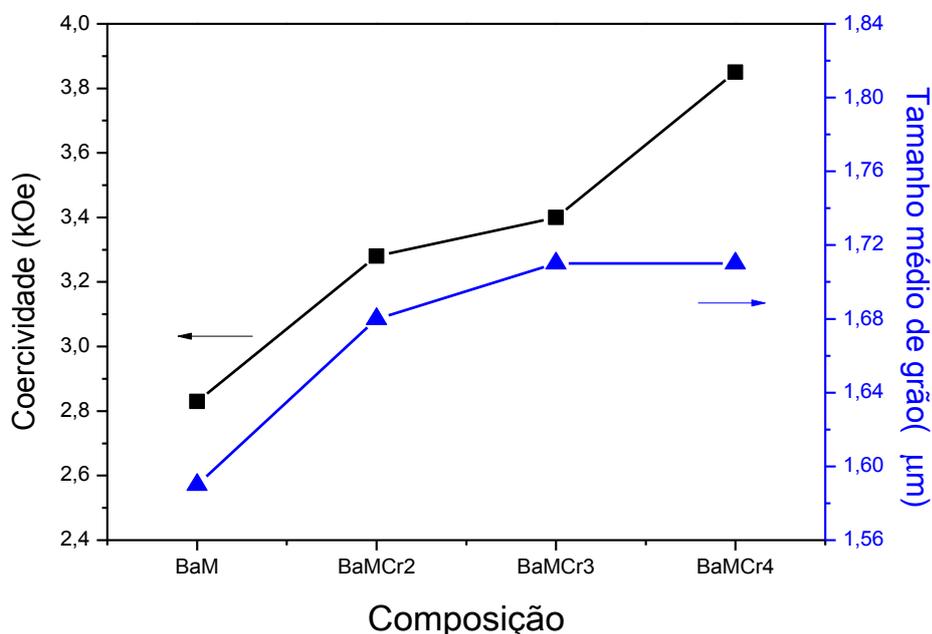


Figura 4.49 Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas por micro-ondas a 1240°C/30min.

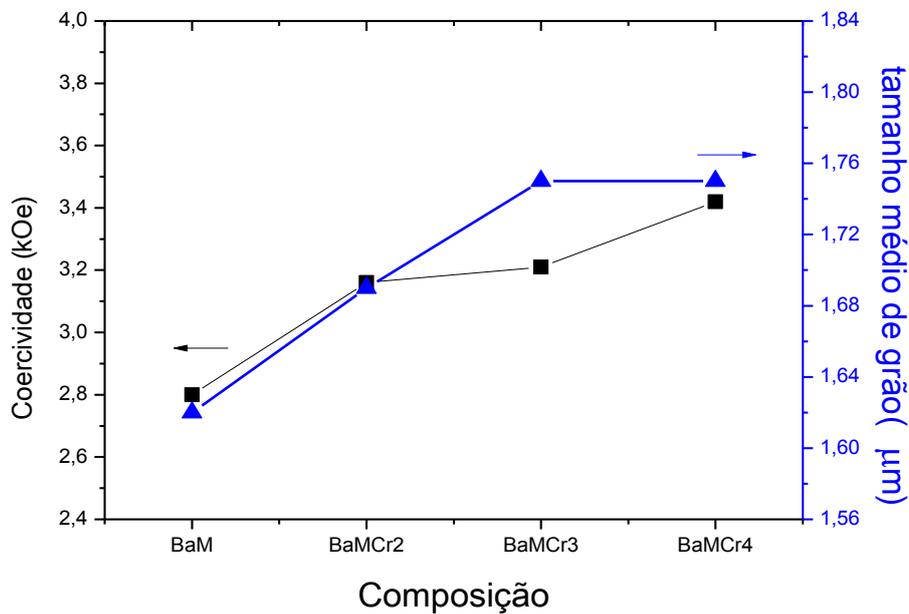


Figura 4.50 Coercividade e tamanho médio de grão em função da dopagem das amostras sinterizadas por micro-ondas a 1280°C/30min.

Na sinterização por micro-ondas, observa-se que o aumento de temperatura também fez aumentar a densidade e o tamanho médio dos grãos. Os valores de tamanho médio de grãos na sinterização por micro-ondas foram um pouco inferiores aos da sinterização convencional, o que pode ser atribuído, ao tipo de sinterização, ao fato das hexaferritas absorverem às micro-ondas e ao menor tempo de exposição das amostras em altas temperaturas, para atingir densidades similares.

A coercividade aumentou de acordo com o percentual de dopagem nas amostras, ou seja, para um maior teor de cromo na composição, maior foi o valor da coercividade, o que está em concordância com os dados obtidos por Nourbakhsh e Ounnunkad [52,55]. A melhoria na coercividade pode ser atribuída ao aumento da anisotropia magnetocristalina com elevação do conteúdo de cromo nas composições. Essa melhoria da coercividade das amostras para o aumento de teor de cromo, também pode ser atribuído à diminuição da densidade do corpo, o que faz crescer o número de poros, resultando no aumento do campo desmagnetizante.

A magnetização de saturação apresenta mudanças no comportamento magnético conforme o tipo de tratamento térmico a que forem submetidas as amostras. Na sinterização convencional, o aumento de temperatura ocasionou a diminuição da magnetização de saturação para todas as amostras. Essa diminuição está relacionada ao aumento do tamanho de grão que reduz a área de contorno de grão, com a formação de grãos com multidomínios, diminuindo a energia de supertroca magnética entre eles, e conseqüentemente a magnetização. Além disso, a magnetização de saturação foi influenciada pela microestrutura e densidade das ferritas, pois a adição de cromo fez diminuir a densidade do corpo, aumentando o número de poros e diminuindo a contribuição rotacional dos spins. Como os poros atuam como centros de aprisionamento para os elétrons spins, isso resulta na diminuição de magnetização [80].

Na temperatura de 1240°C, a adição de cromo à hexaferrita BaMCr₃, proporcionou melhorias nas propriedades magnéticas, visto que as propriedades (M_s , M_r e H_c) foram superiores às da hexaferrita sem dopante, tanto na sinterização convencional quanto na sinterização por micro-ondas.

A sinterização por micro-ondas apresentou algumas mudanças no comportamento magnético das amostras com relação à magnetização de saturação. As amostras de hexaferrita de bário BaM e BaMCr₃ tiveram diminuição da magnetização com o aumento da temperatura; já as amostras de hexaferrita de bário BaMCr₂ e BaMCr₄ tiveram um aumento da magnetização de saturação para o mesmo aumento de temperatura. Das tabelas 4.11 e 4.12, pode-se observar que a sinterização por micro-ondas na temperatura de 1240°C/30min, a amostra BaMCr₃ obteve o magnetização de saturação superior à da amostra sem dopagem (BaM), enquanto a amostra dopada BaMCr₄ a magnetização de saturação caiu acentuadamente. Já na sinterização por micro-ondas na temperatura de 1280°C/30min, a amostra de hexaferrita dopada BaMCr₄, obteve uma magnetização de saturação superior às amostras de hexaferrita sem dopagem (BaM-SM, BaM-SC) e a dopada BaMCr₄-SC na mesma temperatura e superior também às amostras dopadas

BaMCr4-SC e BaMCr4-SM sinterizadas a 1240°C. O aumento da magnetização está relacionado a uma substituição maior dos íons Fe^{3+} por íons Cr^{3+} nos sítios $4f_2$ de spin down da estrutura da hexaferrita, conforme descrito anteriormente. Isso demonstra que a sinterização por micro-ondas pode obter melhores propriedades magnéticas para a hexaferrita de bário dopada com baixos teores de cromo, do que a sinterização convencional.

Constatou-se também que os valores das propriedades magnéticas obtidas nesta tese ficaram inferiores aos valores teóricos da hexaferrita de bário, e também da maioria dos exemplos citados na revisão de literatura. Acontece que as propriedades magnéticas são função do campo magnético externo, que deve ser aplicado até a saturação das amostras para formar o ciclo de histerese, e que, nos exemplos da revisão variaram de 14 a 20 kOe, enquanto os nossos valores foram retirados de um campo magnético externo aplicado de 8 kOe, que não chegou a saturar as amostras. Dhage et al. [56] que também investigaram a influência do cromo nas propriedades magnéticas da hexaferrita de bário, sintetizada pelo método de autocombustão sol-gel, utilizando um campo magnético externo de 9 kOe, que também não chegaram à saturação das amostras, apresentaram para a mesma faixa de dopagem, propriedades inferiores às obtidas neste trabalho, como pode ser constatado pelas tabelas 2.6, 4.11 e 4.12.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de investigar a sinterização por micro-ondas da hexaferrita de bário, sem e com adição de cromo, e os efeitos da sinterização e da dopagem na microestrutura e propriedades magnéticas, pôde-se concluir que:

A sinterização por micro-ondas proporcionou microestruturas típicas da hexaferrita de bário com crescimento de grãos inferior quando comparada às amostras sinterizadas convencionalmente. O tempo de queima das amostras por micro-ondas foi de aproximadamente 80% inferior ao tempo gasto na sinterização convencional.

A densidade das amostras aumentou com a elevação da temperatura, mas diminuiu com a adição de cromo nas composições.

A quantidade de cromo utilizada na dopagem foi totalmente solúvel na rede da hexaferrita, visto não ter sido observado nenhum indício de segregamento no contorno de grão.

Na temperatura de 1280°C, a amostra BaMCr₄ sinterizada por micro-ondas, obteve elevados valores de magnetização de saturação e remanência, sendo superiores aos valores das demais amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas nessa temperatura, o que pode ser atribuído a uma maior substituição dos íons Fe³⁺ por íons Cr³⁺ nos sítios octaédricos 4f₂ do que nos sítios 12k e 2a da rede. Já a coercividade foi ligeiramente inferior, o que é atribuído a uma diminuição do campo anisotrópico magnetocristalino, ou ao elevado ganho na magnetização de saturação.

Os sistemas estudados de hexaferritas de bário com óxido de cromo e sinterizados por micro-ondas, apresentaram características magnéticas diferenciadas, de acordo com a quantidade de óxido de cromo utilizado, permitindo o uso desses sistemas, como materiais magnéticos duros, com ciclos de magnetização relativamente largos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Síntese e processamento de hexaferritas pelo método por reação por combustão com sinterização por micro-ondas, investigando-se o seu efeito nas propriedades magnéticas.
- ✓ Variar parâmetros da síntese e processamento de hexaferritas e avaliar seus efeitos nas propriedades.
- ✓ Fazer novos comparativos entre a sinterização convencional e por micro-ondas para outras hexaferritas.
- ✓ Processamento de hexaferritas para uso como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (Mare).
- ✓ Desenvolver e caracterizar Mare's para aplicação como filmes finos para várias faixas do espectro de frequências.

7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- [1] **Materiais Avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de gestão e Estudos Estratégicos. ISBN 978-85-60755-25-7, 360p., 2010.
- [2] CABRAL, A. J. O. **Síntese de hexaferrita de bário com cobalto - titânio por moagem quimicamente assistida seguida de calcinação**. Rio de Janeiro: 2005. 164p. Tese (Doutorado em Engenharia metalúrgica e de Materiais), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- [3] YASUDA, M. T. **Estudo da influência de íons de Titânio e Cobalto nas propriedades magnéticas e absorvedoras de ondas eletromagnéticas de hexaferrita de Bário**. São Paulo: 2008. 226p Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [4] GARCIA JUNIOR, E. S., **Síntese de hexaferrita de bário por interdispersão ultrassônica de precipitados químicos**. Rio de Janeiro: 2009. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [5] COLAN, V. A. L., **Perdas em ferritas de manganês zinco: O papel da sinterização e de parâmetros estruturais**. São Paulo: 2010. 194p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- [6] GOLDMAN A. **Modern Ferrite Technology**, Springer Science Business Media Inc. Pittsburgh, USA, p.438, 2006.

- [7] COSTA, A. C. F. M., **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferrita Ni-Zn**. São Paulo: 2002. 221p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, SP, 2002.
- [8] PEREIRA, F. M. M., **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ($Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$) para uso em dispositivos eletrônicos**. Ceará: 2009. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Inorgânica), Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [9] MOLAEI, M. J., ATAIE, A., RAYGAN S., et al. Magnetic Property enhancement and characterization of nano-structured barium ferrite by Mechano-thermal treatment. **Materials Characterization**, 63, p.83-89, 2012.
- [10] GALVÃO, S. B., **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método Pechini**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- [11] JANASI, S. R., **Ferrita de bário:Preparação de fases dopadas com cobalto, titânio e estanho**. 1997. (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 1997.
- [12] MALKINSKI, L., **Advanced Magnetic Materials**. InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, ISBN 978-953-51-0637-1, 2012.
- [13] YING LIU, DREW, M.G. YUE LIU. Optimizing the methods of synthesis for barium hexagonal ferrite - An experimental and theoretical study: **Materials Chemistry and Physics** 134, p.266-272, 2012.

- [14] ALBANESE, G., DERIU, A. Magnetic Properties of Al, Ga, SC, In Substituted Barium Ferrites: A Comparative Analysis, **CERAMURGIA INTERNATIONAL**, Italy, 5, p.3-10, 1979.
- [15] LIU, Y., DREW, M. G. B., LIU, Y. Preparation and magnetic properties of barium ferrites substituted with manganese, cobalt, and tin. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 323(7), p.945–953, 2011.
- [16] LAALITHA S.I., SUNGHO K., YANG-KI H., JI-HOON P., STEVEN C. Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn–Sn pair substitution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 348. P.75–81, 2013.
- [17] FANG, Q. Q., BAO, H. W., FANG, D. M., WANG, J. Z., LI, X. G. The effect of Zn – Nb, substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 278, p.122–126, 2004.
- [18] KUZNETSOV M. V., BARQUIN L. F., PANKHURST Q. A., PARKIN I. P. Self-propagation high-temperature synthesis of barium – chromium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 6$). **J. Phys. D: Appl. Phys.** 32, p.2590–2598, 1999.
- [19] MACHADO, C. F. C., **Ferritas de bário: síntese, caracterização física e aplicação**. Paraná 2008. P.81. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Maringá – PR, 2008.
- [20] <http://www.google.com.br/ferritebário/imagem>. Acessado em 14/09/2012.
- [21] ALAMOLHODA, S., SEYYED EBRAHIMIA, BADIEIB, S. A., A study on the formation of strontium hexaferrite nanopowder by a sol–gel auto-combustion method in the presence of surfactant. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 303, p.69–72, 2006.

- [22] PINHO, L. C. A. B., **Materiais Magnéticos e suas aplicações**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.
- [23] GARCIA, R. M., RUIZ, E. R., RAMS, E. E., SANCHEZ, R. M. Effect of precursor milling on magnetic and structural properties of BaFe₁₂O₁₉ M-ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 223, p.133-137, 2001.
- [24] IQBAL, M. J., ASHIQ, M.N. Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, p.1720-1726, 2010.
- [25] YONGFEI, W., QIAOLING, L., CUNRUI, Z., HONGXIA, J., Review, Preparation and magnetic properties of different morphology, nano-SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, 467, p.284–287, 2009.
- [26] XIANGYUAN L., WANG, LEONG-MING G., SER-CHOON. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 195, p.452-459, 1999.
- [27] GHASEMI, A., MORIZATO A., Structural and electromagnetic characteristics of substituted strontium hexaferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2007
- [28] WANG, J. F., PONTON, C. B., HARRIS, I. R. A study of Pr-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, 403(3), p.104–109, 2005.

- [29] LUO, H.A., RAI, B. K., MISHRA, J.P., S.R. LIU. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324, p.2602-2608, 2012
- [30] COSTA, A.C.F.M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A., Ferritas de Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica*, 49, p.133-140, 2003.
- [31] MASOUDPANAH, S. M., EBRAHIMI, S. A. S., Structure and magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films synthesized by the Pechini method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 342, p.128–133, 2013.
- [32] ARELARO, A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas**. São Paulo: 2008, 89p. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física – Departamento de física dos Materiais e Mecânica. Universidade de São Paulo, 2008.
- [33] EL-SAYED, A. M. Electrical conductivity of nickel – zinc and Cr substituted nickel – zinc ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, 82, p.583–587, 2003.
- [34] SURIG, C., HEMPEL, K.A., SAUER, Ch. Influence of stoichiometry on hexaferrite structure. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 157/158, p.268 -269, 1996.
- [35] NIKKHAH-MOSHAIE, R., SEYYED EBRAHIMI, S. A., ATAIE. A. Influence of stoichiometry on phase constitution, thermal behavior and magnetic properties of Ba-hexaferrite particles prepared via SHS. **Materials Science and Engineering**, 473 (1-2), p.244–248, 2008.

- [36] NIKKHAH-MOSHAIE, R., ATAIE, A., EBRAHIMI, S. S. Processing of nano-structured barium hexaferrite by self-propagating high temperature synthesis (SHS) using nitrate precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, 429 (1-2), p.324–328, 2007.
- [37] PILLAI, V., KUMAR, P., MANU, S.M., Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite synthesized using microemulsion processing. **Elsevier Science Publishers**. 80, p.69-75, 1993.
- [38] DHO, J., LEE, E. K., PARK, J. Y., HUR, N. H. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 285(1-2), p.164–168, 2005.
- [39] YAMAUCHI, T., TSUKAHARA, Y., SAKATA, T., MORI, H., CHIKATA, T., KATOH, S., WADA, Y. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, p.8–11, 2009.
- [40] YANG, Q., ZHANG, H., LIU, Y., WEN, Q. Microstructure and magnetic properties of microwave sintered M-type barium ferrite for application in LTCC devices. **Materials Letters**, 63(3-4), p.406–408, 2009.
- [41] KANAGESAN, S., JESURANI, S., SIVAKUMAR, M., THIRUPATHI, C., KALAIVANI, T. Effect of Microwave Calcinations on Barium Hexaferrite Synthesized via Sol-Gel Combustion. **Journal of Scientific Research**, 3(3), p.451-456, 2011.
- [42] KANAGESAN, S., JESURANI, S., VELMURUGAN, S., PRABU, S., KALAIVANI, T. Study of morphological and magnetic properties of microwave sintered barium strontium hexaferrite. **Journal Materials Science: Materials in Eletronics**, 23, p.1511-1514, 2012.

- [43] HESSIEN, M. M., RASHAD, M. M., EL-BARAWY, K. Controlling the composition and magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, p.336–343, 2008.
- [44] WANG, J. F., PONTON, C. B., HARRIS, I. R. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 234, p.233-240, 2001.
- [45] IQBAL, M. J., ASHIQ, M. N., HERNANDEZ-GOMEZ, P., MARIA, J. Magnetic, physical and electrical properties of Zr–Ni substituted co-precipitated strontium hexaferrite nanoparticles. **Scripta Materialia**, 57, p.1093–1096, 2007.
- [46] ASHIQ, M. N., IQBAL M.J., IFTIKHAR H.G. Effect of Al-Cr doping on the structural, magnetic and dielectric properties of strontium hexaferrite nanomaterials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 323, p.259-263, 2011.
- [47] IHSAN, A., ISLAM, M.U., AWAN M.S., AHMAD M. Effects of Ga-Cr substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) synthesized by sol-gel auto combustion route. **Journal of Alloys Compounds**, 547, p.118-125, 2013.
- [48] GADALLA. A.M., SHUTZ, H. E., HENNICKE, H. W. Effect of some additions on the sinterability and magnetic properties of barium hexaferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 1, p.241 – 250, 1976.
- [49] KIM, C., SUNG, A., SUNG Y., SON, J. H. Magnetic properties of Cr^{3+} substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders grown by a sol-gel method - **IEEE Transactions on Magnetics**, 35, p.3160 -3162, 1999.

- [50] QIU, J., GU, M., SHEN, H. Microwave absorption properties of Al-and Cr-substituted M-type barium hexaferrite. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 295(3), p.263–268, 2005.
- [51] QIU, J., WANG, M. G. Effect of Cr substitution on microwave absorption of BaFe₁₂O₁₉. **Materials letters**, 60, p.2728 -1732, 2006.
- [52] NOURBAKHS, A. A.; NOURBAKHS, M.; NOURBAKHS, M.; SHAYGAN, M.; MACKENZIE, K. The Effect of Nano-Sized SrFe₁₂O₁₉ additions on the magnetic properties of chromium-doped strontium hexaferrite ceramics. **J. Mater. Sci: Mater Eletron**, 22, p.1297-1302, 2011.
- [53] JAUHAR, S., SINGH, J., CHANDRA, K., BANSAL, S., SINGHAL, S. Structural, morphological, magnetic and optical properties of chromium substituted strontium ferrites, SrCr_xFe_{12-x}O₁₉ (x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5) annealed with potassium halides. **Powder Technology**, 212 (1), p.193–197, 2011.
- [54] DHAGE, V. N., MANE, M. L., BABREKAR, M. K., KALE, C. M., JADHAV, K. M. Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ powder prepared by sol – gel auto combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, p.4394–4398, 2011;
- [55] OUNNUNKAD, S., WINOTAI, P. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate – citrate gel-autocombustion process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 301, p.292–300, 2006.
- [56] FANG, Q., CHENG, H., HUANG, K., WANG, J., LI, R., JIAO, Y. Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 294(3), p.281–286, 2005.

- [57] CASTRO, W. S., CORRÊA, R. R., de OLIVEIRA, A. J. A., KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese por reação por combustão de Nanopós de hexaferrita de estrôncio dopada com cromo. **Cerâmica** 60, p.254 - 258, 2014.
- [58] PULLAR, R. C., Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, **Materials Progress Science** 57, p.1191–1334, 2012
- [59] SOTTOMAIOR, J. C. S., SANTOS, L. F. (n.d.). **Cerâmica Magnética: Ferrites e Ferrimagnetismo**, p.3–6. Disponível em: www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/Julio&Laurindo.pdf. Acessado em 18/10/2012.
- [60] <https://www.google.com.br/search?q=espectro+eletromagnético+imagens&biw=1366&bih>. Acessado em 15.10.2013.
- [61] OGHBAEI, M., MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, **Materials, Journal of Alloys and Compounds**, 494, p.175–189, 2010.
- [62] SORESCU, M., DIAMANDESCU, L, PEELAMEDU, R., ROY, R., YADOJI, P. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 279, p.195-201, 2004.
- [63] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A., CARLOS, S. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, 53, p.1–10, 2007.
- [64] ZHANYONG, W, LIUMING, Z, HUICHUN Q., YULI, Z, YONGZHENG, F., MINGLIN, J, Microwave-assisted synthesis of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, p. 2782–2785, 2010.

- [65] YADOJI P., PEELAMEDU R., AGRAWAL, D., ROYA, R. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering**, B98, p.269–278, 2003.
- [66] DAS, S., MUKHOPADHYAY, A. K., DATTA, S., BASU, D. Prospects of microwave processing: An overview, Indian Academy of Sciences. **Bull. Mater. Sci.**, 32, 1, p.1-13, 2009.
- [67] USHA CHANDRA Microwave Heating. Intech Web, Janeza Trdine, Rijeza, Croácia. 2011. ISBN 978-953-307-573-0. 2011.
- [68] CHATTERJEE, A., BASAK, T., AYAPPA, K. G. Analysis of Microwave Sintering of Ceramics October, **AIChE Journal - Índia**, 44, 10, p.2302-2311, 1998.
- [69] KATS J. D. Microwave sintering of ceramics. **Annu. Rev. Materials Science**, 22. p.153-170, 1992.
- [70] SOUTO, P. M., **Efeito de aditivos na densificação e microestrutura da mulita sinterizada convencionalmente com alta taxa de aquecimento e por micro-ondas**. São Paulo: 2009, p.211. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, SP, 2009.
- [71] MENEZES, R. R., KIMINAMI, R.H.G.A., Microwave sintering of alumina–zircônia, **Journal of Materials Processing Technology**, 203, p.513–517, 2008.
- [72] MENEZES, R.R., SOUTO, P.M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas. **Cerâmica** 53, p.108-115, 2007.

- [73] [https://www.google.com.br/forno de micro-ondas/imagem](https://www.google.com.br/forno%20de%20micro-ondas/imagem). Acessado em 18/02/2014
- [74] MENEZES, R.R., SOUTO P. M., KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies, **Journal of Materials Processing Technology**, 190, p.223–229,2007.
- [75] MENEZES, R.R., SOUTO P. M., KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. **Cerâmica**, 53, p. 218-226, 2007.
- [76] <https://www.google.com.br/susceptor/imagem>. Acessado em 15/12/2013
- [77] ZHAO, C., VLEUGELS, J. GROFFILS, C., LUYPAERT, P. J. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. **Acta materialia**, 48, p.3795–3801, (2000).
- [78] MENEZES, R. R. **Desenvolvimento de susceptores para sinterização de cerâmicas em micro-ondas**. São Paulo: 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos – SP, 2005.
- [79] FU Y-P., LIN C-H., PAN K-Y. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced combustion process and some of their properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 364, p.221–224, 2004.
- [80] GABAL, M. A., AL ANGARI, Y.M. Effect of chromium íon substitution on the electromagnetic properties of nickel ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, 118, p.153-160, 2009.