

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização
de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo

Valmir José da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

Co-Orientadora: Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira (UAEMa/UFCG)

Campina Grande - PB
Setembro - 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização
de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo**

Valmir José da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em materiais não-metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (UAEMa/UFCG)

Co-Orientadora: Profa. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira (UAEMa/UFCG)

Campina Grande - PB
Setembro – 2007



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586s

2007 Silva, Valmir José da.

Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferrita Ni-Zn dopadas com cromo / Valmir José da Silva. — Campina Grande, 2007.

94f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira.

1. Ferrita Ni-Zi-Cr. 2. Reação de Combustão. 3. Nanopartículas. 4. Sinterização. I. Título.

CDU- 661.847.2+661.874+661.875.2(043)

TÍTULO: Síntese por Reação de Combustão, Sinterização e Caracterização de Ferritas Ni-Zn Dopadas com Cromo

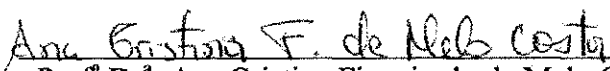
VALMIR JOSÉ DA SILVA


Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em ENGENHARIA QUÍMICA, com especialidade em Tecnologia de Materiais Não-Metálicos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Aprovado em 17 de setembro de 2007

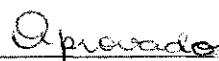
BANCA EXAMINADORA


PARECER

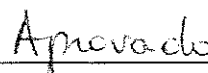

Prof^a Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
ORIENTADORA – UAEMA / UFCG

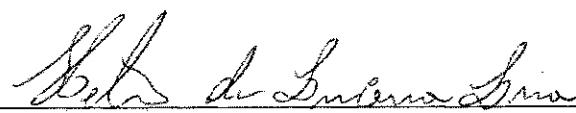



Prof^a Dr^a. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
ORIENTADORA – UAEMA / UFCG




Prof^a. Dr^a Ruth Herta G. Aliaga Kiminami
EXAMINADOR EXTERNO – DEMA / UFSCar




Dr. Prof. Hélio de Lucena Lira
EXAMINADOR EXTERNO – UAEMA / UFCG



Campina Grande – PB

Setembro 2007

AGRADECIMENTOS

A Deus que é o único soberano, que tudo criou, que dá a vida, e que me permitiu a realização de mais um objetivo.

Aos meus pais (José Braz e Josefa Alice), que me deram à vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, onde muitas vezes renunciaram os seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus. Assim, faço dessa conquista, o instrumento de gratidão por tudo quanto recebi.

À minha família de um modo geral, por ter me dado apoio nos momentos mais difíceis.

As professoras Dra. Ana Cristina F. M. Costa e Dra. Lucianna Gama pela orientação, incentivo, amizade e apoio durante todo o período do curso e no desenvolvimento deste trabalho.

A sincera amizade, companheirismo e auxílio em algumas etapas deste trabalho da Normanda, Patrícia, Débora, Adillys, Norma e Jozilene

À Profa. Dra. Ruth H. G. A. Kiminami, do DEMa-UFSCar pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A todos que operam o difratograma de raios X do Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de DRX.

Ao Professor Dr. Daniel Reynaldo Cornejo, pelos ensaios magnéticos.

Aos órgãos de fomento CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa Científica) e RENAMI (Rede de Nanotecnologia e Interfaces Nanomolecular) pelo apoio financeiro.

DEDICATÓRIA

“A Deus que sempre esteve comigo, iluminou meus caminhos e deu-me forças para que eu vencesse todas as dificuldades”.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
NOMENCLATURA.....	vii
SIMBOLO.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
CAPÍTULO I	
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II	
2. JUSTIFICATIVA.....	4
CAPÍTULO III	
3. OBJETIVOS.....	6
3.1 – Objetivo Geral.....	6
3.2 – Objetivos Específicos.....	6
CAPÍTULO IV	
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 – Ferritas.....	7
4.2 – Ferritas Ni-Zn.....	12
4.3 – Métodos de Síntese Utilizados para Preparação de Ferritas Ni-Zn.....	13
4.4 – O Cromo como Dopante Em Sistema de Ferritas.....	17
4.5 – Reação de Combustão.....	20
4.6 – Magnetismo e Materiais Magnéticos.....	23
4.7 – Origem dos Momentos Magnéticos.....	24
4.8 – Dipolos e Domínios Magnéticos.....	29
4.9 – Propriedades Magnéticas.....	31
4.10 – Magnetização e Permeabilidade Magnética.....	32
4.11 – Temperatura de Curie.....	35
CAPÍTULO V	
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1 – Materiais.....	37
5.2 – Método.....	38

5.3 – Etapa I – Síntese dos Pós de Ferrita Ni-Zn Dopadas com Cromo.....	39
5.3.1 – Temperatura e Tempo.....	41
5.4 – Etapa II – Compactação Sinterização das Amostras de Ferritas Ni-Zn-Cr.....	43
5.5 – Caracterizações dos Pós e Amostras Sinterizadas.....	43
5.5.1 – Difração de Raios X.....	43
5.5.2 – Área Superficial (BET).....	44
5.5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
5.5.4 – Caracterização Magnética.....	45
5.5.5 – Densidade Aparente.....	46
CAPÍTULO VI	
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1 – Etapa I – Pós Obtidos por Reação de Combustão.....	47
6.1.1 – Temperatura e tempo.....	47
6.1.2 – Difração de Raios X.....	49
6.1.3 – Aspectos Morfológicos.....	53
6.1.4 – Características Magnéticas.....	56
6.1.5 – Temperatura de Curie.....	60
6.2 – Parte II – Amostras Sinterizadas de Ferrita Ni-Zn-Cr.....	61
6.2.1 – Difração de Raios X.....	62
6.2.2 – Características Físicas.....	64
6.2.3 – Características Microestruturais.....	66
6.2.4 – Características Magnéticas.....	73
CAPÍTULO VII	
7. CONCLUSÕES.....	77
CAPÍTULO VIII	
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
CAPÍTULO IX	
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
CAPÍTULO X	
10. PUBLICAÇÕES.....	91

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 4.1	Distribuição eletrônica e respectivos momentos magnéticos teóricos de importantes íons.....	26
Tabela 5.1	Precursores utilizados para síntese das ferritas Ni-Zn dopadas com cromo.....	37
Tabela 5.2	Sistemas, quantidade de reagentes total e a quantidade de reagentes após a divisão por 70.....	40
Tabela 6.1	Tempo e temperatura da chama de combustão.....	49
Tabela 6.2	Características dos pós dos sistemas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ sem e com cromo obtidos por reação de combustão.....	53
Tabela 6.3	Parâmetros de histerese dos pós correspondentes ao sistema ferrita Ni-Zn dopados com cromo.....	59
Tabela 6.4	Características estruturais dos sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	63
Tabela 6.5	Características físicas das amostras FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	65
Tabela 6.6	Parâmetros de histerese dos sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	75

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 4.1	Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.....	9
Figura 4.2	Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios <i>A</i> ou <i>B</i>	11
Figura 4.3	Bússola Chinesa Antiga.....	24
Figura 4.4	Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de domínio de 180°.....	31
Figura 4.5	Movimento das paredes dos domínios.....	31
Figura 4.6	Curva representativa da magnetização, mostrando os processos dominantes na magnetização em diversas regiões da curva.....	33
Figura 4.7	Curva de Histerese.....	34
Figura 5.1	Fluxograma do processo de obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo.....	38
Figura 5.2	Fluxograma do processo de obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo sinterizadas a 1200°C.....	39
Figura 5.3	Seqüência da reação de combustão: (a) solução dos nitratos, (b) aspecto viscoso, (c) liberação dos gases, (d) reação de combustão e (e) produto (flocos porosos) resultante da combustão.....	42
Figura 6.1	Temperatura de reação em função do tempo para os sistemas ferrita Ni-Zn dopado com cromo.....	48
Figura 6.2	Difratogramas de raios X para os pós de ferrita Ni-Zn dopados com cromo.....	50
Figura 6.3	(a) Variação do tamanho de partícula (<i>T_p</i>); (b) área superficial (<i>S_A</i>) e (c) tamanho de cristalito (<i>T_c</i>) em função da concentração de cromo.....	52

Figura 6.4	Micrografia obtida por MEV do pó do sistema de ferritas dopadas com cromo. (a) FCr0,00; (b) FCr0,05; (c) FCr0,10; (d) FCr0,15 e (e) FCr0,20.....	55
Figura 6.5	Histereses Magnéticas dos pós dos sistemas ferritas Ni-Zn dopadas com cromo obtidas por reação de combustão. (a) FCr0,00; (b) FCr0,05; (c) FCr0,10; (d) FCr0,15 e (e) FCr0,20.....	57
Figura 6.6	(a) Variação da magnetização de saturação (M_s); (b) campo coercivo (H_c) e (c) área de perda (W_B) em função do campo aplicado.....	58
Figura 6.7	Variação da temperatura de Curie em função da concentração de cromo.....	60
Figura 6.8	Difratogramas de raios X para os sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	62
Figura 6.9	Curva de tendência para o tamanho de cristalito e parâmetro de rede em função da concentração de cromo para 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	63
Figura 6.10	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do sistema FCr0,05 sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1K e (b) x 10K.....	66
Figura 6.11	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr0,10 sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1K e (b) x 10K.....	67
Figura 6.12	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr0,15 sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1Ke (b) x 10K.....	68
Figura 6.13	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr0,20 sinterizado a 1200°C/2h. (a) x1 K e (b) x 10K.....	69

Figura 6.14	Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de grãos dos sistemas sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min. (a) FCr0,05, (b) FCr0,10, (c) FCr0,15 e (d) FCr0,20.....	72
Figura 6.15	Histereses Magnéticas dos sistemas: a) FCr0,05; b) FCr0,10; c) FCr0,15 e d) FCr0,20 sinterizados a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.....	73
Figura 6.16	Variação da magnetização de saturação e campo coercivo em função da concentração de cromo.....	74

NOMENCLATURA

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
AGM	Magnetômetro de gradiente alternado
D_{BET}	Diâmetro da partícula calculada a partir do BET
S_{BET}	Área superficial determinada por BET
T_{c(DRX)}	Tamanho de cristalito calculado por DRX
T_{p(BET)}	Tamanho de partícula calculada por BET
UFCEG	Universidade Federal de Campina Grande
UAEMA	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

SIMBOLOGIA

A	Sítio tetraédrico
B	Sítio octaédrico
AB	Interação de troca entre os cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos
BB	Interação de troca entre os cátions nos sítios octaédricos
Br	Densidade de fluxo remanente
D_t	Densidade teórica
E	Energia de troca
H	Campo magnético aplicado
\bar{H}	Intensidade de campo aplicado
H_c	Força ou campo coercivo
K₁	Anisotropia magnetocristalina
K	Constante de Boltzmann
J	Momento angular total
L	Número quântico magnético
m_l	Número quântico magnético secundário
m_s	Número quântico spin
M	Magnetização
\vec{M}	Vetor magnetização
M²⁺	Cátion metálico com valência +2
Mr	Magnetização remanente
Ms	Magnetização de saturação
μ_B	Magneto de Bohr
O_e	Oeste

P_H	Perda por histerese
S	Spin total
T_c	Temperatura de Curie
u.a	Unidade arbitrária
χ	Susceptibilidade magnética relativa
χ_m	Susceptibilidade magnética
μ_0	Permeabilidade do vácuo
μ_i	Permeabilidade inicial
μ_M	Momento magnético
Φ	Razão equivalente
Φ_c	Coefficiente estequiométrico
Φ_m	Razão de mistura
Φ_s	Razão estequiométrica

RESUMO

Nesta dissertação ferritas Ni-Zn dopadas com cromo de composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,10; 0,15$ e $0,20$ mol de Cr^{3+}) foram preparadas por reação de combustão usando uréia como combustível utilizando cadinhos de sílica vítrea como recipiente. O efeito do Cr^{3+} sobre as características finais dos pós e das amostras sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ foi investigado. Os pós resultantes e amostras sinterizadas foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas magnéticas. A temperatura e o tempo de chama médio foram medidos durante as sínteses e os pós foram também caracterizados por adsorção de nitrogênio (BET). As amostras sinterizadas foram também caracterizadas por medidas de densidade a verde, densidade aparente e porosidade aparente. Os resultados mostraram que todas as composições tanto para o pó quanto para as amostras sinterizadas apresentaram apenas a formação direta da fase do espinélio inverso ferritas Ni-Zn-Cr. O tamanho de cristalito para o pó variou de 22 para 23 nm. A área superficial específica para o pó variou de 43,5 para $29,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Os resultados obtidos por MEV para o pó em todas as composições estudadas, mostraram a formação de aglomerados de nanopartículas. Já para as amostras sinterizadas observou-se um aumento na porosidade aparente e no tamanho de grãos em torno de $1,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ para os sistemas FCr0,05 a FCr0,20. Por meio dos parâmetros magnéticos foi possível verificar tanto para o pó quanto para as amostras sinterizadas que todos os sistemas apresentaram um comportamento de materiais magnéticos moles. A magnetização de saturação diminuiu de 53 para $42,4 \text{ emu/g}$ e de 76 para 64 emu/g para o pó e amostras sinterizadas, respectivamente.

Palavras-chaves: Ferrita Ni-Zn-Cr, reação de combustão, nanopartículas, sinterização.

ABSTRACT

In this work Ni-Zn ferrites doped with chromium of nominal composition given by $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0.00; 0.10; 0.15$ and 0.20 mol of Cr^{3+}) were prepared for combustion reaction using urea as fuel and using as container a vitreous silica crucibles. The effect of Cr^{3+} on the characteristics powders and samples sintered at $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ with heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ were investigated. The resulting powder and sintered samples were characterized by X rays diffraction, scanning electronic microscopy (SEM) and magnetic measures. The temperature and flame average time were measured during the synthesis and the powders were characterized by adsorption with N_2 (BET). The sintered samples were also characterized by the green density measures, apparent density and apparent porosity. The results showed that both powders and sintered samples compositions presented only the formation of the inverse spinel phase Ni-Zn-Cr ferrites. The crystallite size varied for the powder from 22 to 23 nm. The specific superficial area for the powder varied from 43.5 to $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$. The results obtained by SEM for the powder in all the studied compositions, showed the formation of agglomerates of nanoparticles. Already for the samples sinterized an increase was observed in the apparent porosity and grains size around $1.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$ for the FCr0.05 and FCr0.20 systems. Through the magnetic parameters was possible to verify so much for the powder as for the sintered samples that all the systems presented a behavior of soft magnetic materials. The saturation magnetization decreased from 53 to 42.4 emu/g and 76 for 64 emu/g for the powder and sintered samples, respectively.

Keywords: Ni-Zn-Cr ferrite, combustion reaction, nanoparticles, sintering.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos ferrimagnéticos, compostos principalmente por óxido de ferro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são chamados de “ferritas”. Embora os valores de magnetização de saturação das ferritas sejam inferior à metade dos valores das ligas ferromagnéticas, as ferritas apresentam vantagens, tais como aplicabilidade em alta frequência, baixo custo, grande resistência ao calor, e alta resistência à corrosão. Em função destas vantagens o uso das ferritas comercialmente tem expandido mundialmente.

As ferritas são entre os materiais cerâmicos ferrimagnéticos os mais estudados em nível científico e tecnológico, devido às inúmeras aplicações que apresentam em função das suas propriedades eletromagnéticas em baixas e elevadas frequências de trabalho (BUENO et al., 1997 e RANE et al., 1999). O consumo mundial desses materiais envolve um investimento de milhões de dólares/ano com a sua comercialização e destacam-se pelas suas aplicações em transformadores e indutores de alta frequência utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas, aparelhos de telecomunicação, circuitos de computadores, geradores, fontes de potência, indutores e transformadores, filtros de frequência variável, supressores de ruído, em cabeça de gravação magnética, e como absorvedores de radiação eletromagnética. (TSAY et al., 2000, PARDAVI-HORVATH et al., 2000, BHISE et al., 1991 e REZENDE et al., 1991).

A aplicação na eletro-eletrônica de materiais cristalinos magnéticos moles, como ferritas, vem se incrementando constantemente. Em particular, o aumento do mercado para fontes de potência exige a produção de núcleos de ferritas de alta performance para operar em frequências cada vez maiores e com menos perdas. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências, com o intuito de miniaturizar componentes eletro-eletrônicos (TAKADADTE et al., 1998 e NIE et al., 2003). Nos últimos anos o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos, em particular os chips de computadores, vem requerendo materiais de alta performance elétrica e magnética.

O processo de produção das ferritas industrialmente é o mesmo das outras cerâmicas em geral, ou seja, o método cerâmico convencional de mistura de óxidos, e que, apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza principalmente por utilizar processos de mistura e moagem. Devido às ferritas comumente serem usadas em partes eletrônicas, existe uma restrita necessidade da curacidade de suas dimensões e da uniformidade de suas propriedades. Assim, o controle de qualidade é extremamente importante e necessário durante o seu processamento (SUGIMOTO, 1999). A preparação de pós com tamanho de partícula inferiores a 100 nm têm se tornado uma parte importante nas pesquisas das cerâmicas moderna e há uma tendência progressiva para a aplicação de métodos químicos para preparação de pós em cerâmicas eletrônicas. Apesar do custo inicialmente ser mais alto do que os pós cerâmicos preparados pela reação convencional no estado sólido de misturas mecânicas e materiais calcinados, a melhora no desempenho e reprodutibilidade obtida com os pós derivados dos métodos químicos em última instância economiza dinheiro e soma valor (ROZMAN & DROFENIK, 1995). Como alternativa para o processo cerâmico convencional, vários métodos químicos tem sido desenvolvidos visando principalmente, o controle microestrutural e das propriedades eletromagnéticas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, morfologia e tamanho médio das partículas). Entre estes métodos alternativos, a síntese por reação de combustão tem demonstrado ser um método de alto potencial para a produção de pós cerâmicos avançados. Esta técnica consiste em uma solução aquosa saturada com os sais metálicos desejados e um combustível, até que a mistura entre em ignição e uma reação de combustão alto-sustentada e bastante rápida ocorra, resultando em um pó seco, geralmente cristalino e fino (FUMO et al., 1997). Este método é caracterizado por ser um processo simples, com uma economia significativa de tempo, consumo de energia e tamanho de partícula inferior 100 nm quando comparados com os métodos convencionais (YAN et al., 1999), além de não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subseqüentes, sintetiza pós com alta pureza, homogeneidade química, e normalmente gera produtos com estrutura e composição química desejada, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água (KIMINAMI et al., 2000 e ARUNA & PATIL, 1996).

Com base neste contexto, no qual se destaca a importância tecnológica das ferritas, e as vantagens apresentadas pelo método de síntese por reação de combustão, o objetivo desta dissertação consistiu em avaliar o efeito da dopagem do íon Cr^{3+} no

sistema ferrita Ni-Zn e caracterizar os pós preparados via síntese por reação de combustão quanto à morfologia e propriedades magnéticas. O efeito da temperatura de sinterização de 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min sobre a estrutura, microestrutura e propriedades magnéticas dessas ferritas com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ mols de Cr^{3+}), visando sua aplicação como materiais magnéticos moles e/ou como absorvedores de radiação eletromagnética também foi investigado.

CAPÍTULO II

2. JUSTIFICATIVA

As ferritas vêm despertando cada vez mais o interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Nestes equipamentos as ferritas entram como núcleo de transformadores e bobinas de ressonância, enrolamento de cabeçotes de gravação e leitura em dispositivos de memória magnética, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarja de cartões bancários, discos rígidos HD) (ZHENXING et al., 1999). Em aparelhos de radar estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores da radiação na faixa de microondas (REZENDE, 1996), além de encontrarem espaço na indústria de tintas e pigmentos cerâmicos (CANDEIA, 2004).

A indústria eletro-eletrônica em particular os chips de computadores, vem requerendo materiais de alta performance elétrica e magnética, por isso o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos vem ganhando grande atenção. Neste contexto, o desenvolvimento de pesquisas com intuito de atender ao exigido mercado das indústrias eletrônicas, tem levado a pesquisas de ferritas que melhor atendam estas especificações. Neste sentido, vários dopantes e métodos de síntese vem sendo utilizados com o intuito de melhorar as propriedades elétricas e/ou magnéticas desses materiais para atender este exigido mercado.

Diante do exposto, a motivação para realização desta dissertação se deu devido principalmente à importância comercial e tecnológica que as ferritas de Ni-Zn apresentam em nível mundial como materiais magnéticos moles ou de alta permeabilidade; a utilização deste material em aplicações como absorvedores de ondas eletromagnéticas, devido a sua elevada estabilidade térmica e química e aos altos valores de permeabilidade magnética que tem despertado o interesse de vários pesquisadores; a necessidade de se obter materiais com excelentes propriedades, que possibilitem a miniaturização de dispositivos e circuitos eletrônicos para se adaptarem às exigências da indústria eletrônica; o sucesso alcançado pelo processo de síntese por reação de combustão na preparação de sistemas de ferritas Ni-Zn pura e dopada com samário (GAMA et al., 2006), incluindo a possibilidade de associar a simplicidade da técnica com

a obtenção de partículas nanométricas, com excelente controle da pureza e homogeneidade química e por fim, o fato de que pesquisas que abordam à influência do cromo nas propriedades morfológicas e magnéticas em ferritas, especificamente as ferritas Ni-Zn serem restritas na literatura.

CAPÍTULO III

3. OBJETIVOS

3.1 – Objetivo Geral

Preparar via síntese por reação de combustão e subsequente caracterizações estrutural, morfológica e magnética pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo e avaliar o efeito da temperatura de sinterização de 1200°C/2h sobre a estrutura, microestrutura e propriedades magnéticas dessas ferritas com composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ mols de Cr^{3+}), visando sua aplicação como materiais magnéticos moles.

3.2 – Objetivos Específicos

- Sintetizar por reação de combustão as ferritas Ni-Zn pura e dopados com cromo visando à obtenção de pós nanométricos e monofásicos;
- Avaliar os parâmetros da síntese tais como: tempo e temperatura de chama de combustão;
- Avaliar a influência da substituição dos íons de Fe^{3+} por íons de Cr^{3+} na síntese e nas características finais dos pós do sistema Ni-Zn;
- Caracterizar quanto à morfologia os pós por diferentes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar o tamanho e forma das partículas e aglomerados, BET para determinação da área superficial e tamanho de partícula e, difração de raios X, para identificação de fase, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede;
- Avaliar as propriedades magnética dos pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo por meio de curvas de histerese $M_s \times H$ e através destas determinar propriedades tais como: campo coercivo, perda por histerese e magnetização ou densidade de fluxo magnético, como também a temperatura de Curie;
- Estudar o efeito da temperatura de sinterização de 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min na estrutura, microestrutura e propriedades magnéticas das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo.

CAPÍTULO IV

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 – Ferritas

Ferritas constituem uma classe de materiais cerâmicos ferrimagnéticos de alta relevância no desenvolvimento de tecnologias mais avançadas em dispositivos eletro-eletrônicos, constituída por uma mistura de óxidos metálicos, onde 70% de sua composição é formada por óxido de ferro. Suas propriedades eletromagnéticas são decorrentes da existência de íons magnéticos, cujos spins estão distribuídos opostos uns aos outros nas posições tetraédricas e octaédricas de uma rede cristalina complexa.

Esses materiais vêm contribuindo de forma decisiva na evolução tecnológica da humanidade, desde a década de 30 do século passado, quando os pesquisadores japoneses Kato e Takei (1933), apresentaram seus primeiros trabalhos com núcleo de ferritas. Este processo de evolução tecnológica das ferritas que começou por volta dos anos 30, a princípio em núcleo de bobinas e transformadores, teve continuidade com o desenvolvimento de memórias magnéticas em meados dos anos 50, onde encontrou larga aplicação comercial como fitas de gravação magnética, tanto para aplicações em áudio como em memória auxiliar (rolo de fitas) nos primeiros computadores (SIGIMOTO, 1999). Outra importante descoberta foi a divulgação da teoria do ferrimagnetismo por Néel em 1948 que proporcionou grande avanço nos estudos das ferritas. Em 1954, o pesquisador americano Hogan (1952) investigaram o comportamento das ferritas com respeito às interações com a radiação na região de microondas observando que estes materiais apresentavam a propriedade de absorver parte da radiação incidente, nesta faixa de frequência.

As ferritas são classificadas em três tipos de acordo com sua estrutura cristalina, que são: as ferritas hexagonais (ex: SrFe_2O_4 e BaFe_2O_4), as granadas (garnetes), que são materiais a base de Ytrio (ex: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e as ferritas espinélio (ex: MgFe_2O_4). Entre essas classes, a família do tipo espinélio é a mundialmente mais usada (RANA et al., 1996).

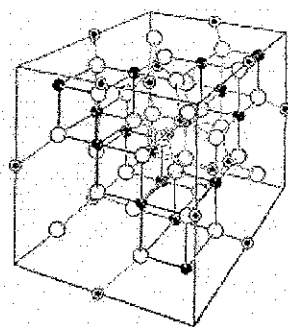
As ferritas de estrutura hexagonal são óxidos ferrimagnéticos e possuem formulação do tipo $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, e as ferritas de estrutura de granada (*garnet*) são

também ferrimagnéticas e são do tipo $Me_3Fe_5O_{12}$. As ferritas do tipo espinélio classificadas como simples possuem a fórmula $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, onde Me^{2+} é um íon metálico divalente, tal como: Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , ou Cd^{2+} . Já nas ferritas mistas, Me pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos como, por exemplo, a ferrita de manganês e zinco representada por $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, ou as ferritas de Ni-Zn, Mg-Zn, Cu-Mn-Zn e outras (GAMA, 2003).

Embora as ferritas espinélio simples apresentem boas propriedades magnéticas, as ferritas mistas são as que mais apresentam ampla utilização tecnológica. As ferritas mistas mais importantes comercialmente só foram desenvolvidas a partir da combinação com o zinco. Através do conhecimento da preferência que alguns cátions demonstram por um determinado sítio cristalográfico foi possível modificar a magnetização espontânea permitindo, deste modo, a produção de ferritas com valores de magnetização mais apropriados para uma determinada aplicação (GAMA, 2003).

As ferritas do tipo espinélio são produzidas pela reação entre a hematita (α - Fe_2O_3) com óxidos metálicos ou carbonatos, tais como: $MnCO_3$, NiO , MnO_2 , ZnO e outros (FAIRWEATHER et al., 1952). Essas ferritas são muito usadas nas aplicações magnéticas onde é necessária a excitação em frequências maiores do que dezenas de milhares de Hertz. Em 1988, o mercado mundial das ferritas do tipo espinélio era da ordem de 300 a 350.000 toneladas anuais com taxa de crescimento em torno de 7% ao ano (MICHALOWSKY, 1998).

Do ponto de vista cristalográfico, as ferritas de níquel e zinco se cristalizam na estrutura cúbica do tipo espinélio tendo forma geral AB_2O_4 e parâmetro de rede em torno de 8,44 - 8,53 Å. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada com os íons metálicos assumindo uma posição intersticial como visto na Figura 4.1 (WALDRON, 1955).



- O - Íons de Oxigênio
- ⊙ - Íons na posição octaédrica (B)
- - Íons na posição tetraédrica (A)

Figura 4.1 – Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica. Fonte: (WALDRON, 1955).

Os íons metálicos podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos: um grupo chamado de sítios tetraédricos ou sítios 8a, onde cada íon metálico encontra-se coordenado por quatro íons de oxigênio; e um grupo de sítios octaédricos ou sítios 16d, com cada íon metálico coordenado por seis íons de oxigênio. Os sítios tetraédricos serão aqui denominados, por simplicidade, de sítios *A*, enquanto os sítios octaédricos serão denominados sítios *B*, como na Figura 4.1 (WALDRON, 1955).

A célula unitária estequiométrica conterá 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio, sendo três íons metálicos para quatro íons de oxigênio. Nos interstícios entre os 32 ânions de uma célula unitária há 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos possíveis. Destes, somente 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos estão preenchidos em uma célula unitária completa (FAIRWEATHER et al., 1952).

Se todos os íons metálicos divalentes (Me^{2+}) estiverem ocupando o sítio tetraédrico, e o íon Fe^{3+} os sítios octaédricos, considerando-se as valências, esta estrutura cristalina será chamada de espinélio normal. A ferrita de zinco, $ZnFe_2O_4$, é um exemplo deste tipo de estrutura. Ela não apresenta magnetização espontânea à temperatura ambiente. As ferritas que apresentarem metade dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e metade nos sítios octaédricos, e todos os Me^{2+} nos sítios octaédricos são chamados de espinélio inverso. A ferrita de níquel, $NiFe_2O_4$, apresenta este tipo de estrutura. Já no caso da ferrita de manganês, $MnFe_2O_4$, a distribuição catiônica não é tão simples, ela apresenta uma estrutura espinélio distribuída em 80% como inversa e 20% como normal ($Mn_{0,8}Fe_{0,2}[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$) exibindo uma magnetização espontânea à temperatura ambiente. A forma de ocupação dos sítios influenciará na polarização magnética de saturação. Por razões magnéticas, os materiais comerciais costumam usar a estequiometria $MeFe_2O_4$ (CULLITY, 1972).

Para indicar a distribuição de cátions em relação aos sítios tetraédricos (*A*) e octaédricos (*B*), adota-se uma convenção de colocar entre colchetes os íons que ocupam os sítios octaédricos, com isso, a estrutura espinélio normal pode ser representada como $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$, e a estrutura espinélio inversa por $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ (CULLITY, 1972).

A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions apresentam reconhecidamente certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BONGERS et al, 1968).

A ocupação original dos sítios normal e inverso é baseada na valência iônica. Outros fatores como o tamanho do cátion, campo cristalino são de fundamental importância para a seleção dos sítios. A Figura 4.2 mostra as energias preferenciais dos sítios calculados e observados para alguns cátions na ferrita espinélio. A seqüência dos cátions na abscissa é escolhida simplesmente em termos do aumento preferencial dos sítios octaédricos observado e calculado. Considere a magnetita que tem dois íons Fe^{3+} e um íon Fe^{2+} . Observa-se que o íon Fe^{3+} tem uma preferência pelo sítio tetraédrico (inverso) muito mais forte do que o Fe^{2+} . Um dos íons Fe^{3+} ocupa o sítio *A* e força os outros dois íons (Fe^{3+} e Fe^{2+}) para os dois sítios *B* por célula unitária.

É importante notar que Zn^{2+} tem uma preferência mais forte para ocupar o sítio *A* do que os outros íons. Os dados da Figura 4.2 podem ser usados para determinar a distribuição de um determinado jogo de íons e metais de transição entre o sítio *A* (um íon) e os dois sítios *B* (dois íons) (ROBERT, 1942).

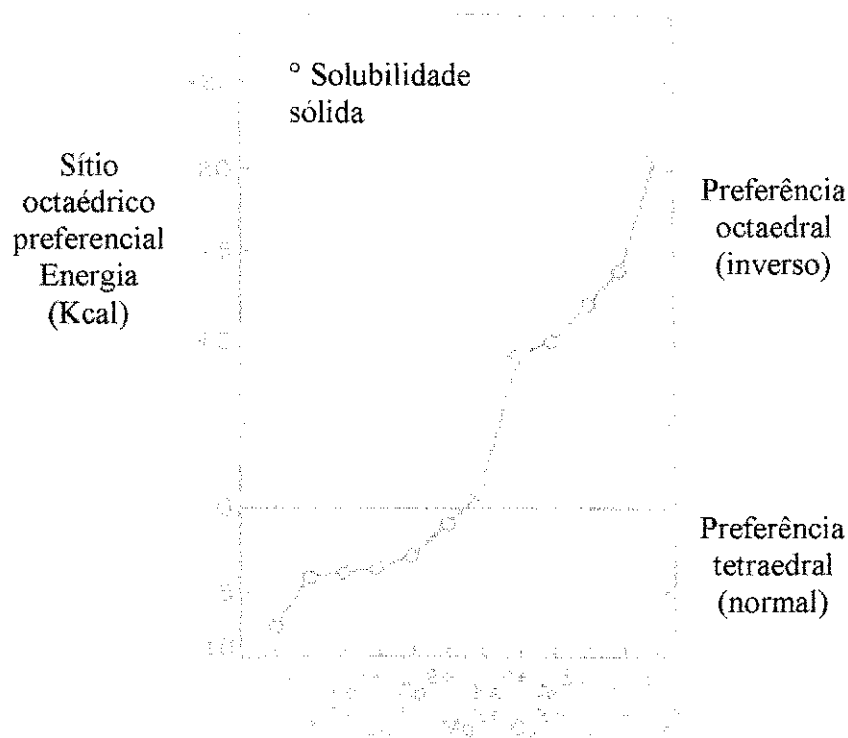


Figura 4.2 – Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios *A* ou *B*. Fonte: (ROBERT, 1942).

As ferritas vêm despertando cada vez mais o interesse nas indústrias de alta tecnologia nos ramos de telecomunicações, sistemas computacionais, aparelhos de radar além da indústria eletro-eletrônica de uma forma geral. Nestes equipamentos as ferritas entram como núcleo de transformadores e bobinas de ressonância, enrolamento de cabeçotes de gravação e leitura em dispositivos de memória magnética, recobrimento de superfície de gravação magnética (disquetes, fitas K7, tarja de cartões bancários, discos rígidos HD) (ZHENXING et al., 1999). Em aparelhos de radar estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores das radiações na faixa de microondas (REZENDE, 1996). Estes materiais destacam-se ainda na indústria de tintas e pigmentos cerâmicos (CANDEIA, 2004).

As cerâmicas magnéticas, em especial as ferritas, só atingiram esta posição de destaque entre os vários materiais magnéticos após muitos anos de pesquisa (DATE & DESHPANDE, 1996), sendo colocadas em prática há aproximadamente 50 anos. Ao longo deste período, as ferritas cerâmicas têm contribuído para o desenvolvimento da indústria e das tecnologias eletrônicas, além da melhoria da qualidade de vida da humanidade.

4.2 – Ferritas Ni-Zn

A ferrita Ni-Zn é um dos materiais mais estudados científico e tecnologicamente, principalmente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica, como dispositivo magnético de alta resistividade. Estes materiais apresentam configuração cúbica do espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, e são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe_2O_3 (RANE et al., 1999).

Segundo Bueno et al. (1997) e Albuquerque et al. (1997) a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe^{3+}) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetria diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa. Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estarem distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, o que pode ocorrer devido o aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, $ZnFe_2O_4$. Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico. O que provoca um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (BUENO et al., 1997).

As ferritas Ni-Zn apresentam excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica, baixa coercividade magnética, baixas perdas por histereses e corrente parasita para níveis de operações em altas frequências (10-500 MHz), dureza mecânica, estabilidade química e custo relativamente baixo (ANIL KUMAR, 1996, TSAY, 2000 e ISHINO & NARUMIYA, 1987).

As propriedades elétricas e magnéticas específicas desejáveis nestes materiais dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados (morfologia, tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas, grau de aglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação e microestrutura do produto final. E essas propriedades

dependem também do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (*A*) e octaédricos (*B*) na rede cristalina (ZHIYUAN et al., 2000).

4.3 – Métodos de Síntese Utilizados para Preparação de Ferritas Ni-Zn

Como consequência da importância e destaque das ferritas Ni-Zn, vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados para sua obtenção em escala laboratorial. Assim, neste item será feita uma breve revisão da literatura de trabalhos que reportam métodos de síntese para a preparação de pós de ferritas Ni-Zn com e sem a adição de dopantes.

Bhise et al. (1991) investigaram o efeito da adição do íon magnético Mg^{2+} nas ferritas Ni-Zn, com composição nominal $Zn_{0,3}Ni_{0,7+x}M_xFe_{2-2x}O_4$, preparadas pelo método de misturas de óxidos cerâmicos pré-sinterizados a 700°C e sinterizados a 1000°C por 20 horas. Todas as ferritas estudadas apresentaram a estrutura cúbica espinélio e a adição do Mn não causou mudanças significativas no parâmetro de rede. A variação no parâmetro de rede “a” encontrada foi consequência apenas do raio iônico, pois, neste sistema, o teor de Zn foi constante, enquanto o Ni e Mn variaram com a substituição de Fe. O aumento na constante de rede foi atribuído aos íons de Ni, visto que o Ni possui raio iônico maior que o Fe. O momento magnético e a temperatura de Curie inicialmente reduziram-se com a adição e 0,05% de Mn, aumentando para valores de 0,1%. Esta redução foi atribuída ao aumento da temperatura e aos íons superparamagnéticos de Fe^{3+} .

A influência de *R* íons terra rara ($R = Yb, Er, Sm, Tb, Gb, Dy$ e Ce) nas propriedades intrínsecas das ferritas Ni-Zn com composição nominal $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2R_{0,02}O_4$, obtidas pelo método clássico de mistura de óxidos, foi reportada por Rezlescu e Rezlescu (1993). Os pesquisadores observaram que a incorporação de íons terra rara na rede das ferritas Ni-Zn provocou uma considerável diminuição da temperatura de Curie, tal fato foi atribuído à diminuição das interações Fe-Fe. A magnetização de saturação específica das ferritas Ni-Zn dopadas com *R* íons terra rara apresentaram valores, para temperaturas em torno de 290 K, próximos aos valores exibidos pelas ferritas puras. Entretanto, para temperaturas mais baixas, em torno de 77K, a magnetização de saturação variou notoriamente, devido à indução do momento do Fe pelas interações R-Fe. Os maiores valores observados para magnetização de

saturação foram para as ferritas substituídas por Er e Gd. Os autores relataram ainda que foi possível a obtenção de ferritas que apresentam permeabilidade quase independente da temperatura, dentro de uma escala cuja variação esteja em torno de 1-2%, usando um íon terra rara apropriado. Dessa forma, a permeabilidade inicial aumentou com o crescimento do raio iônico do íon R. Todos os íons terras raras estudados, exceto o Ce, conduziram ao aumento da resistividade das ferritas Ni-Zn. O valor pequeno de resistividade apresentado pelo Ce foi atribuído à oscilação da valência deste íon, entre o Ce^{3+} e Ce^{4+} . Os autores verificaram, assim, que foi possível aumentar a resistividade elétrica das ferritas por meio da substituição de pequenas quantidades de Fe_2O_3 por R_2O_3 (R = íons terra rara).

O método vitrocerâmico, que consiste de uma fase cristalina crescida dentro de uma matriz vítrea, foi empregado para a obtenção de cristais de ferrita com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Os cristais de ferrita foram crescidos dentro de uma matriz de borato vítreo em dois estágios de tratamento térmico, em temperaturas variando de 873 - 953 K. Os cristalitos resultantes apresentaram dimensões variando de 15 - 29 nm. As medidas magnéticas foram realizadas em temperatura variando de 20 - 300 K. A força coerciva aumentou com a diminuição do tamanho da partícula em temperaturas mais baixas. O máximo valor da força coerciva foi de aproximadamente 334 Oe, na temperatura de 0K, observado para as amostras que contêm cristais de ferrita de diâmetro médio de 15 nm (PAL et al., 1996b).

Anil Kumar et al. (1996) também utilizaram o método de coprecipitação para a obtenção de ferritas policristalinas de $Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$. Após secagem a $80^\circ C/36h$, obtiveram partículas com tamanho de cristalito de 16 nm e magnetização de saturação de 44,2 emu/g. Após calcinação, variando de $200^\circ C/4h$ a $1200^\circ C/4h$, obtiveram tamanho de cristalito variando de 17 a 44 nm e magnetização variando de 48,9 a 67,0 emu/g.

Parvatheeswara Rao et al. (1997) investigaram a influência da substituição simultânea dos íons Sc^{3+} e Zn^{2+} na magnetização de saturação, na variação da constante de rede, na temperatura de Curie e na posição preferencial dos íons Sc^{3+} nas ferritas Ni-Zn. As ferritas Ni-Zn com e sem dopante foram obtidas pelo método de mistura de óxidos convencional. A variação na constante de rede foi explicada com base no raio iônico dos íons substituintes. O raio iônico do íon Sc^{3+} ($0,73 \text{ \AA}$) e do íon Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) é

maior que o do Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) e do Ni^{2+} ($0,70 \text{ \AA}$); portanto a adição deles tendeu a aumentar a constante de rede. A temperatura de Curie (T_c) decresceu com o aumento da concentração de Sc^{3+} . A substituição simultânea dos íons Sc^{3+} e Zn^{2+} resultou em valores relativamente altos da magnetização de saturação, o que é importante para aplicações em fontes chaveadas (interrupção no fornecimento de força – SMPS), onde alta magnetização de saturação e baixas perdas do núcleo são desejáveis.

O método de síntese citrato precursor foi utilizado por Verma (1999) e Verma et al., (2000) para a preparação de pós de ferrita Ni-Zn com composição nominal $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,35; 0,5$ e $0,6\%$ em mol). Segundo os autores, este método possibilitou a mistura em nível atômico dos íons metálicos constituintes e, como não envolveu precipitação, evitou a segregação de fases, a qual pode resultar em ferritas com composição final heterogênea. Os resultados mostraram que, por meio deste método, foi possível obter apenas a fase cúbica espinélio ferrita Ni-Zn e que o parâmetro de rede variou de acordo com o aumento da concentração de Zn^{2+} na composição da ferrita. O comportamento da ferrita Ni-Zn obtida via método precursor citrato foi posteriormente estudado por meio de medidas magnéticas e elétricas, resultando em valores satisfatórios.

Rezlescu et al. (2000) analisaram a influência dos dopantes Sb_2O_3 , Na_2O , CaO , e ZrO_2 nas propriedades da ferrita Ni-Zn que apresenta ponto de Curie (T_c) em torno de 0°C . Ferritas com fórmula química $\text{Ni}_{0,255}\text{Zn}_{0,745}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram preparadas com e sem dopantes pelo método cerâmico de mistura de óxidos. Segundo os pesquisadores, Na_2O e Sb_2O_3 favoreceram a densificação da ferrita a baixa temperatura, mas aumentaram a temperatura de Curie (T_c). O CaO melhorou a densidade e diminuiu a T_c . Todos os dopantes melhoraram a dependência da permeabilidade inicial (μ_i) com a temperatura e a resistividade elétrica. O melhor dopante utilizado foi CaO , pois resultou no melhor compromisso com relação à densidade, resistividade elétrica e forma da curva $\mu_i - T$ (permeabilidade inicial em função de temperatura).

Jacobo et al. (2002) estudaram as propriedades magnéticas das ferritas Ni-Zn, obtidas pelo método de reação por combustão dopadas com M íons terra rara ($M = \text{Ru}$, Y , Eu e Gd). Os autores verificaram que nas ferritas com composição $\text{Ni}_x\text{Zn}_x\text{M}_{0,02}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ ($x = 0,5; 0,6; \text{e } 0,7$) a adição de íons terra rara conduziu à formação de ferritas com estrutura do tipo espinélio e que apresentaram fase única. A formação da fase secundária hematita foi observada apenas quando Gd foi adicionado ao sistema. Os

pesquisadores constataram que a substituição parcial do ferro por íons terra rara modificou as propriedades intrínsecas das ferritas Ni-Zn. A substituição do Fe por Ru e Gd contribuiu para o aumento da permeabilidade das ferritas Ni-Zn analisadas. A resistividade das ferritas aumentou em todas as amostras substituídas por íons terra rara.

O método de síntese por reação de combustão foi empregado por Costa et al. (2003a) quando estudaram o efeito do Sm^{3+} no sistema ferrita Ni-Zn de composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,05; 0,075$ e $0,1$ mol % de Sm^{3+}). Os autores observaram que as amostras dopadas com samário, sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ revelaram a fase cúbica espinélio ferrita como fase majoritária, e pequenas quantidades de óxido de ferro samário como fase secundária. A adição de Sm^{3+} no sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ inibiu o crescimento de grão e aumentou a densidade final das amostras, resultando em ferritas Ni-Zn-Sm com densidade relativa em torno de 100% da densidade teórica. Observaram ainda que a elevação da concentração de Sm^{3+} aumentou o campo coercivo e as perdas por histerese, e diminuiu a magnetização e a permeabilidade das amostras, constatando que o sistema sem dopante apresentou os melhores resultados dos parâmetros de histerese para serem utilizados como dispositivos magnéticos moles.

Wu et al. (2004) estudaram os efeitos do conteúdo de SiO_2 e solução de pH (3, 5 e 7) nas propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn de composição nominal $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{100-x}(\text{SiO}_2)_x$ com $x = 5, 10$ e 20% , preparadas pelo método sol-gel auto-combustão. Os autores observaram que o aumento do conteúdo de SiO_2 resultou numa diminuição da magnetização de saturação, magnetização remanente e permeabilidade inicial, com valores variando de 26 para 2,0 emu/g, 2,89 para 0,08 emu/g e 0,03 para 0,01, respectivamente. Por outro lado o aumento do pH aumentou o tamanho de partícula, a magnetização de saturação de 10 para 23 emu/g, magnetização remanente de 1,24 para 3,26 emu/g e a permeabilidade inicial de 0,01 para 0,05. O campo coercivo por sua vez, diminuiu tanto com o aumento da concentração de SiO_2 quanto do pH, com valores de 42 para 15 G e 48 para 38 G, respectivamente.

Os métodos úmido e seco foram utilizados por Khedr et al. (2006) para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento sobre a microestrutura e propriedades magnéticas de nanocristais de ferrita níquel zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Os autores observaram que a fase ferrita na amostra preparada pelo método úmido foi formada a uma temperatura 150°C menos do que foi requerido para a ferrita preparada pelo método seco. Os autores observaram ainda que a temperatura de queima teve um efeito pronunciado no tamanho da curva de histerese, e um aumento na temperatura de 1000 para 1200°C causou um

aumento no tamanho da curva afetando assim as propriedades magnéticas como densidade remanente de fluxo magnético (Br) e densidade de saturação de fluxo magnético (Bs). As melhores propriedades magnéticas obtidas pelo aumento da temperatura de queima foram mais afetadas para as amostras preparadas pelo método seco. Já as ferritas preparadas pelo método úmido mostraram melhores propriedades magnéticas a temperaturas menores. A microestrutura das amostras preparadas pelo método úmido e compactadas a 250 kg/cm^3 e sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/6\text{h}$ mostrou uma granulometria superior na matriz sinterizada, com densidade elevada e apresentando boas propriedades magnéticas.

Parvatheeswara Rao et al. (2007) estudaram a influência do V_2O_5 na permeabilidade e poder de perdas características de ferritas Ni-Zn de composição nominal $\text{Ni}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_{4+x}\text{V}_2\text{O}_5$ com x variando de 0,0 para 1,5% em passos de 0,3%, preparadas pelo método cerâmico convencional e sinterizadas em ar a 1210°C por 4h. Os autores obtiveram a fase simples da estrutura cúbica do espinélio. O aumento da concentração de V_2O_4 mostrou por meio das micrografias a formação de estruturas de grãos finos e poucos poros. A magnetização de saturação diminuiu com o aumento da concentração de vanádio no sistema, com valores variando de 78,5 para 75,5 emu/g, e a permeabilidade relativa para frequências de 500 kHz e 1MHz. O tamanho de grão e a resistividade aumentaram com o aumento da concentração de vanádio, com valores de 4,9 para $7,8\mu\text{m}$, 307 para $600 \Omega \text{ cm}$, como também foi observado um aumento das perdas de 30,62 para $42,13 \text{ KW/m}^3$ a 500 kHz e 89,44 para $130,1 \text{ KW/m}^3$ a 1MHz.

4.4 – O Cromo como Dopante em Sistema de Ferritas

O cromo nos últimos anos vem sendo alvo de estudos por vários pesquisadores com o intuito de investigar sua influência sobre as propriedades elétricas e magnéticas, assim como a morfologia e microestrutura de sistemas de ferritas. A seguir será mostrada uma breve revisão de alguns trabalhos que relatam o efeito desse dopante em sistemas de ferritas.

Sankpal et al. (1998) estudaram a magnetização das ferritas Ni-Zn substituídas por alumínio e cromo para os sistemas de composição nominal $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,3}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$. Os autores observaram que a magnetização de saturação decresceu com a adição do Cr^{3+} . Porém, a taxa de

diminuição do magneto de Bhor (μ_B) foi menor em substituição do Cr^{3+} quando comparado com a substituição do Al^{3+} . Comportamento similar foi observado por Rao et al. citado por Sankpal (1998) quando estudou campos hiperfinos de ferritas Mn-Zn substituídas por Cr^{3+} . Os autores verificaram que a adição dos íons Cr^{3+} , os quais ocupam os sítios *B* em substituição aos íons Fe^{3+} , leva a uma redução de 3/2 no valor do spin quando comparado com 5/2 do íon Fe^{3+} . Tal substituição no sítio *B* enfraquece a interação *A-B* e diminui o campo magnético de troca ao sítio *A* do Fe^{3+} . Assim, a diminuição no μ_B com a substituição do Cr^{3+} na composição do $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ pode ser atribuído a uma diminuição da magnetização da sub-rede *B* e um enfraquecimento da interação *A-B*. Os autores observaram ainda que a adição do Cr^{3+} ou Al^{3+} resulta na diminuição do tamanho de grão (*D*), no campo coercivo e na temperatura de Curie.

Kuznetsov et al. (1998) investigaram o efeito do Cr^{3+} em ferritas de lítio obtidas via combustão auto-propagante SHS (self propagating). Os autores observaram que o aumento do teor de cromo causou uma redução do parâmetro de rede, visto que o Cr^{3+} possui menor raio atômico que o Fe^{3+} . A força coerciva aumentou e a magnetização remanente diminuiu com o aumento do teor de Cr^{3+} . Esses resultados foram atribuídos ao crescimento de “clusters” superparamagnéticos nas ferritas com o aumento do teor de Cr^{3+} .

El-Shayed (2002) avaliou o efeito da substituição de Cr^{3+} na estrutura, densidade, porosidade e tamanho de partículas das ferritas Ni-Zn preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos. Em seus estudos, observaram que o aumento do teor de Cr^{3+} nas ferritas de composição nominal $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_t\text{Fe}_{2-t}\text{O}_4$ ($t = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$) proporcionou a formação de ferritas com fase única e contribuiu para diminuição do parâmetro de rede, uma vez que o raio iônico do Cr^{3+} é menor que o raio iônico do Fe^{3+} . Além disso, El-Shayed (2003) observou que a substituição do ferro por cromo no sítio octaédrico das ferritas poderia causar uma alteração na posição ocupada pelos cátions. Isto ocasionaria a diminuição do tamanho do grão e da porosidade e, conseqüentemente, levaria ao aumento da densidade das ferritas analisadas. O efeito da adição de impurezas foi mais bem compreendido para as ferritas que apresentaram o nível de concentração correspondente a 0,25 mols de Cr^{3+} . EL-Sayed (2003) também relatou a substituição do Cr^{3+} na condutividade elétrica das ferritas de Ni-Zn, preparadas pelo método de misturas de óxidos. Em seus estudos ele observou que a condutividade diminuiu com o aumento da concentração de Cr^{3+} no sistema $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$). Os íons Cr^{3+} não

participam do processo de condução, mas limita o grau de condução bloqueando a transformação de Fe^{2+} - Fe^{3+} resultando numa diminuição da condutividade como consequência do aumento da energia de ativação (ΔE).

A influência do Cr^{3+} nas propriedades magnéticas das ferritas Li-Sb, preparadas pelo método de misturas de óxidos, foram avaliadas por Laishram e Prakash (2006). Os autores observaram que a porosidade aumentou com o aumento da concentração de Cr^{3+} e que, as amostras sem cromo apresentaram grãos mais uniformes e o tamanho de grão diminuiu com a adição de cromo. Foi observada também uma diminuição no número do magneto de Bohr na permeabilidade inicial e um aumento das perdas magnéticas.

O efeito da substituição do Cr^{3+} nas propriedades das ferritas de bário tipo-M, preparadas pelo método citrato-nitrato gel-autocombustão foi investigado por Ounnunkad e Winotai (2006). Os autores observaram que a magnetização de saturação diminuiu e a coercividade aumentou com a concentração de Cr^{3+} e que os íons de Cr^{3+} ocupam preferencialmente os sítios 2a, 12k e $4f_{v1}$ resultando numa queda drástica da magnetização de saturação e uma diminuição na temperatura de Curie. Ambos os parâmetros de rede a e c decrescem com o aumento do teor de Cr^{3+} , isto se deve ao fato de que o raio iônico do Cr^{3+} (0,64 Å) ser relativamente pequeno quando comparado com o do Fe^{3+} (0,67 Å). O tamanho médio das placas hexagonais tende a diminuir com a concentração de Cr^{3+} .

Masti et al. (2006) estudaram o efeito da substituição do Cr^{3+} nas propriedades magnéticas das ferritas de Mg-Cd, preparadas pelo método de misturas de óxidos. Os pesquisadores observaram que uma pequena quantidade de íons Cr^{3+} substituindo os íons Fe^{3+} causou uma redução da magnetização no sítio-B. Isto porque, o momento magnético do Cr^{3+} é $3\mu_B$ e o do Fe^{3+} é $5\mu_B$, resultando na diluição da magnetização nos sítios B causando a redução na magnetização de saturação (M_s) e no número do magneto de Bohr (η_B).

Portanto, de acordo com esta breve revisão da literatura sobre o uso do cromo como dopante em sistemas de ferritas podemos observar que não existem trabalhos fundamentados na área de matérias magnéticas que relatam o efeito do Cr^{3+} nas composições de ferritas Ni-Zn, obtidas pela síntese por reação de combustão, o que é o objetivo deste trabalho.

4.5 – Reação de Combustão

Nos anos recentes, a síntese por combustão como processo de preparação para a produção de pós cerâmicos multicomponentes, cristalino, muito fino e homogêneo sem decomposição e/ou etapas de calcinação intermediárias tem se destacado como um processo bastante promissor.

Este método, também conhecido como síntese autopropagante, é uma técnica de processamento por meio das quais reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. A reação exotérmica tem seu início na temperatura de ignição e gera determinada quantidade de calor que é manifestada na temperatura máxima, ou temperatura de combustão. O processo é baseado no princípio de que uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e gerando um produto final (óxido) dentro de um curto período de tempo (KIMINAMI, 2001 e COSTA et al., 2007).

Essa técnica fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, consiste em misturar os precursores (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) que contém os cátions desejados em um recipiente (por exemplo: cápsula de porcelana, cadinho de sílica vítrea, becker tipo pirex) (FREITAS et al., 2006, COSTA et al., 2004, BARROS et al., 2004 e RAVINDER et al., 2004) ou cadinho de platina (MANGALARANJA et al., 2004) com um combustível apropriado, e submeter o meio reacional à uma fonte externa de aquecimento, que pode ser, placa aquecedora, forno mufla, forno microondas ou mesmo um bico de busen.

O calor liberado pela queima do combustível deve ser o suficiente para a formação dos produtos desejados. Dentre os combustíveis mais usados podemos destacar a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina, glicina (COSTA, 2002, ZHANG & STANGLE, 1994 e ANURADHA et al., 2001), anilina, ácido cítrico, etc. (HWANG et al., 2005 e HWANG et al., 2004). O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese, deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente.

Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, geralmente uréia, de maneira rápida, exotérmica e auto-sustentável (JAIN et al., 1981 e KIMINAMI, 2001). A reação exotérmica entra geralmente em ignição a uma temperatura inferior à temperatura de formação de fase

alcançada pelo método de calcinação convencional. O resultado é usualmente um produto seco, cristalino, e geralmente com aspecto aglomerado poroso altamente friável (flocos porosos). A temperatura (temperatura de ignição e temperatura máxima da chama) e o tempo de chama da combustão são dois importantes fatores que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por combustão. A temperatura/tempo de chama de combustão varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (FUMO et al., 1997). Porém, podemos alterar estes parâmetros pelo controle das condições em que a síntese é realizada, ou seja, pelo tipo de recipiente, tipo de combustível, tipo de precursores e fonte de aquecimento externa.

Os processos de combustão podem ser caracterizados de diversas maneiras e uma delas está relacionada ao comportamento termodinâmico e à temperatura atingida pela reação. A termodinâmica permite determinar o estado e as propriedades dos gases resultantes da combustão. Esta é considerada uma importante ferramenta. Tendo em vista que o conhecimento das propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão e a determinação do seu estado imediatamente depois da reação química permitem definir os produtos finais mais prováveis das reações de combustão e os equilíbrios químicos globais que devem ser considerados (JAIN et al, 1976).

A base de síntese de pós por meio da reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes. Através das valências dos elementos presentes nos reagentes oxidantes e/ou redutores, Jain et al., (1981) observaram que, quando estas valências estão balanceadas, pode-se obter a composição estequiométrica prevista pelo cálculo termodinâmico de calor de formação e da energia de ligação dos produtos e reagentes.

No campo dos propelentes e explosivos, existem alguns métodos simples de cálculos de parâmetros termodinâmicos. A mistura de combustão é composta por um combustível (reduztor) e um oxidante, e costuma ser caracterizada por certos parâmetros, tais como razão da mistura Φ_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente Φ , coeficiente estequiométrico dos elementos Φ_e , entre outros. A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, definida pela expressão $\Phi = \Phi_s / \Phi_m$, onde Φ_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de $\Phi < 1$ a mistura é rica (excesso) em combustível;

$\Phi = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente e $\Phi > 1$ a mistura é deficiente em combustível (JAIN et al., 1981).

Para Backman, citado por Jain et al. (1981), a expressão que define Φ não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman propôs outro parâmetro, Φ_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\Phi_e = \frac{\text{(Composição em elementos oxidantes)}}{\text{(Composição em elementos redutores)}} \quad (4.1)$$

ou

$$\Phi_e = \frac{\Sigma \text{Cef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1)\Sigma \text{Cef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (4.2)$$

O coeficiente (Φ_e) considera o peso e a valência de cada elemento presente na equação química. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\Phi = \Phi_e = 1$. Então, o cálculo de Φ_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante. O coeficiente $\Phi_e < 1$ para misturas ricas (excesso) em combustível e $\Phi_e > 1$ para misturas com deficiência em combustível. Este método proposto por Backman é bastante complicado e requer a resolução e acerto de equações químicas. Jain et al. em 1981 propôs um método simples, também aplicável a sistemas com mais de dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, isto é:

$$\Phi_e = 1 = \frac{\Sigma (\text{Cef. do elemento oxidante} \times \text{valência})}{(-1)\Sigma (\text{Coef. do elemento redutor} \times \text{valência})} \quad (4.3)$$

em outras palavras, a mistura é estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como mostrado na seguinte equação:

$$\Sigma (\text{Coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{Coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (4.4)$$

Então, para esses cálculos, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO_2 , H_2O e N_2 . Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, e o nitrogênio apresenta valência zero. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman e citado por Jain et al. (1981). Jain et al. demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculada a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação. A exploração desses conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

A temperatura de chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se formam condições essas, que influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados, maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização (FUMO et al., 1997).

4.6 – Magnetismo e Materiais Magnéticos

O magnetismo é um dos campos de estudos mais antigos da ciência. Existem relatos da utilização de materiais magnéticos naturais na região da Magnésia, Ásia Menor, há mais de 3500 anos. Existiam umas pedras que eram chamadas de *magnes lapis*, que significaria Pedra da Magnésia, hoje conhecida como magnetita, ou ainda Fe_3O_4 . Na Grécia antiga, Thales de Mileto afirmava que a interação entre a magnetita, e o ferro, era conhecida desde antes de 600 anos antes de Cristo. Há evidências históricas do uso, por antigos chineses, de pedras de magnetita moldadas em uma forma ornamental de colher, como mostra a Figura 4.3. Quando colocadas sobre superfícies planas, podiam ser usadas para indicar uma direção, ou seja, as primeiras bússolas (CHEN, 1986 apud SINNECKER, 2000). Desde então, os materiais magnéticos vêm desempenhando um papel importante e contribuindo de forma vital na história das civilizações e no seu desenvolvimento tecnológico.



Figura 4.3 – Bússola Chinesa Antiga. Fonte: (SINNECKER, 2000).

O magnetismo é uma propriedade física básica de qualquer material, pode aparecer de diversas formas, e podemos classificar os materiais pela forma como estes respondem a um campo magnético aplicado, de acordo com sua susceptibilidade relativa (χ), que pode variar entre 10^{-5} até 10^6 . Deste ponto de vista teremos a seguinte classificação básica: diamagnetismo ($\chi < 1$), paramagnetismo ($\chi \geq 1$), antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e ferromagnetismo ($\chi \gg 1$) (SINNECKER, 2000).

Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante nas aplicações tecnológicas do magnetismo. Nas aplicações tradicionais, como em motores, geradores e transformadores, são utilizados como ímas permanentes e têm a propriedade de criar um campo magnético constante. Outra aplicação tradicional dos materiais magnéticos, que adquiriu grande importância nas últimas décadas é a gravação magnética usada na tecnologia da eletrônica para armazenamento não-volátil de informação e re-gravação. Ela é essencial para o funcionamento dos gravadores de som e de vídeo, de inúmeros equipamentos acionados por cartões magnéticos e tornou-se muito importante nos computadores (FOLKS & WOODWARD, 1998).

4.7 – Origem dos Momentos Magnéticos

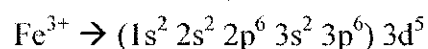
As propriedades macroscópicas dos materiais são umas conseqüências dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos originados a partir de duas fontes. A primeira está relacionada ao movimento dos elétrons em torno do núcleo atômico, que dá origem ao momento magnético orbital. Esse movimento faz com que o elétron sofra a ação de um campo magnético, resultante da transformação do campo eletrostático do referencial do núcleo para o seu referencial. A interação do momento magnético do spin com este campo dá origem à chamada interação spin-órbita. O momento magnético resultante da

associação de dois elétrons emparelhados no mesmo orbital será nulo, pois de acordo com a regra de Hund, estes elétrons terão spins invertidos. Desta forma para conhecer o momento magnético resultante em um átomo deve-se considerar apenas os elétrons desemparelhados. A segunda fonte, diz respeito ao momento magnético gerado pela rotação dos elétrons sobre seu próprio eixo, denominado de momento de spin e é de fundamental importância nas propriedades magnéticas dos materiais (REZENDE, 1996).

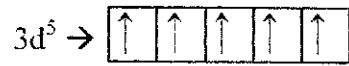
Quando um átomo ou um íon apresenta vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto se explica pelo fato de que numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de m_l (número quântico magnético) possíveis, positivos e negativos, bem como todos os valores de m_s (número quântico de spin) possíveis. Desta forma, o momentum angular total da camada fechada é nulo, acarretando, portanto, num momento magnético nulo. A maneira pela qual os elétrons externos ocupam os orbitais para formar o estado fundamental é determinada pelas condições de mínima energia. Tais condições são determinadas pelas regras de Hund, enunciadas da seguinte maneira (REZENDE, 1996).

- Os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente z do spin total, $S = \sum m_s$, sem violar o princípio de Pauli.
- Os elétrons ocupam orbitais que resultam no máximo valor de $L = \sum m_l$, consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.
- O valor do número quântico de magnitude do momentum angular total é $J = |L - S|$ quando a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta, e $J = |L + S|$ quando tem mais da metade do número de elétrons.

Para calcular o momento magnético de átomos ou íons isolados, é necessário aplicar a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental. No entanto, deve-se em primeiro lugar verificar na distribuição eletrônica destes, a quantidade de elétrons desemparelhados. Como exemplo analise as distribuições do Fe^{3+} e Ni^{2+} , respectivamente:

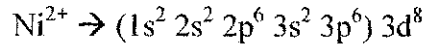


Os orbitais entre parênteses possuem resultante magnética nula, uma vez que, os elétrons contidos nestes orbitais estão todos emparelhados. Portanto, o momento magnético será originado pelo orbital $3d^5$. Logo, os elétrons neste orbital serão distribuídos da seguinte forma (HUHEEY, 1981):



De acordo com esta distribuição observamos cinco elétrons desemparelhados, cuja magnetização de saturação intrínseca desse íon será de $5\mu_B$, onde μ_B é a unidade magnética de Bohr denominada de magnéton de Bohr (μ_B).

Por analogia, vejamos a distribuição do Ni^{2+} :



A partir da distribuição observa-se que apenas dois elétrons estão desemparelhados. Logo a resultante magnética será $2\mu_B$ (LEE, 1997).

A Tabela 4.1 abaixo apresenta a distribuição eletrônica de alguns íons importantes, bem como seu respectivo momento magnético.

Tabela 4.1 – Distribuição eletrônica e respectivo momento magnético teórico de importantes íons.

Íon	Configuração	Distribuição Eletrônica	Momento Mag. Teórico (μ_B)	Somatório dos Spins ($\sum m_s$)
Fe^{3+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^5 4s^2$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$5\mu_B$	$5/2$
Ni^{2+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^8 4s^2$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$2\mu_B$	1
Zn^{2+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^{10} 4s^2$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$0\mu_B$	0
Cr^{3+}	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^3 4s^2$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \\ \hline \end{array}$	$3\mu_B$	$3/2$

Na estrutura cristalina do espinélio, os íons magnéticos localizados em sítios octaédricos se orientam na direção oposta aos íons situados em sítios tetraédricos. Da mesma forma que os momentos magnéticos dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos são cancelados, os momentos magnéticos de íons que ocupam sítios tetraédricos também sofrem uma influência inversa dos íons magnéticos situados em sítios octaédricos. Desta forma, para conhecer o momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, deve-se verificar a diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que ocupam sítios octaédricos e o somatório dos

momentos magnéticos de íons que se situam em sítios tetraédricos (HUHEEY,1981). Isto pode ser explicado mais claramente, tomando como exemplo o sistema NiFe_2O_4 que se apresenta preferencialmente como espinélio invertido, ou seja, os íons Ni^{2+} ocupam sítios octaédricos (*B*). Com esta formação os íons Fe^{3+} ficarão simetricamente distribuídos nos sítios (*A*) e (*B*), ou seja, metade dos íons Fe^{3+} ocupa sítios tetraédricos e a outra metade ocupará sítios octaédricos. Assim, o momento magnético resultante dos íons Fe^{3+} , na célula unitária, será cancelado. Desta forma, para que seja determinada a magnetização resultante da célula unitária deve-se verificar apenas o somatório dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} . Observando a distribuição eletrônica destes íons, verifica-se que os mesmos possuem momento magnético igual a $2\mu_B$. Partindo-se do princípio que a célula unitária de um espinélio contém oito fórmulas mínimas, então, a resultante magnética por célula unitária para a ferrita pura NiFe_2O_4 será de $8 \times 2\mu_B = 16\mu_B$ (McCURRIE, 1994).

Costa (2002) quando investigou através da síntese por reação de combustão o efeito da substituição do níquel por zinco nas características dos pós do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,3; 0,5$ e $0,7$ mol de Zn^{2+} , na sinterização e nas propriedades magnéticas, observou que o sistema com $0,5$ mol ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) apresentou os melhores resultados dos parâmetros magnéticos, ou seja, menor campo coercivo, maior densidade de fluxo máxima, maior permeabilidade máxima e menor perda por histerese. No caso específico das amostras do sistema com $0,7$ mol, após atingir o ponto de densidade de fluxo máxima, observou-se uma progressiva e rápida diminuição da densidade de fluxo máxima e, conseqüentemente, nos demais parâmetros de histerese (H_c , B_r , P_H). A redução foi atribuída ao fenômeno conhecido por “*spin cating*” que foi explicado por Bercoff e Bertorello (2000) da seguinte forma: nas ferritas mistas Ni-Zn, o íon Zn^{2+} tem preferência pelo sítio *A* e o íon Ni^{2+} tem preferência pelo sítio *B* na rede cúbica espinélio. Quando a concentração de íons Fe^{3+} na sub-rede *A* é diluída pela substituição de baixa concentração de íons diamagnéticos (como Zn^{2+} , por exemplo), a magnetização total aumenta. Contudo, para altos níveis de adição, uma diminuição na magnetização ocorre. A razão para isso, é que baixa concentração de íons Zn^{2+} conduz a uma diminuição no número de spins ocupando a sub-rede *A* causando um aumento na magnetização total. Quando a concentração de íons de Zn^{2+} aumenta as interações de troca *AB* (acoplamento magnético das sub-redes *A* e *B*) são enfraquecidas e os spins *B* não permanecem muito tempo rigidamente seguros, paralelos aos poucos spins *A* que permanecem. A diminuição no momento da sub-rede *B*, interpretada como o

afastamento do spin da colinearidade, causa o efeito conhecido como *canting*. Assim, com base nas regras de Hund e considerando apenas o momento do spin, Costa (2002) calculou o momento magnético teórico total da rede espinélio usando a fórmula $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ para os casos onde $x = 0,3$; $0,5$ e $0,7$ em mol de íons Zn^{2+} , cujos valores foram:

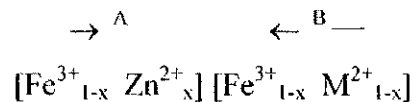
$$x = 0,3 \rightarrow \mu_M 35,2 \mu_B$$

$$x = 0,5 \rightarrow \mu_M 48,0 \mu_B$$

$$x = 0,7 \rightarrow \mu_M 60,8 \mu_B$$

Portanto, de acordo com os valores experimentais que estão em concordância com os teóricos, segundo a autora, o aumento da concentração de Zn^{2+} resultou em melhores valores dos parâmetros de histerese, com exceção para o sistema com $0,7$ em mol, devido ao fenômeno *canting* observado nas amostras.

Para uma ferrita mista onde uma fração “x” dos íons M^{2+} é substituída por íons Zn^{2+} , a fórmula e estrutura magnética podem ser escritas da seguinte maneira:



De forma que o momento magnético por célula unitária é:

$$\begin{aligned} \mu &= [5(1+x) + n(1-x) - 5(1-x)] \mu_B \\ &= [(10-n)x + n] \mu_B, \quad \text{desde que } x < 0,35. \end{aligned}$$

Onde n é o número de spins desemparelhados dos íons M^{2+} (McCURRIE, 1994).

No caso específico da substituição do Cr^{3+} por Fe^{3+} , o qual foi o propósito desta dissertação, foi desenvolvido um estudo com o intuito de investigar o efeito da substituição do íon Cr^{3+} por Fe^{3+} nos sítios octaédricos das ferritas Ni-Zn. Os momentos magnéticos teóricos calculados a partir das regras de Hund considerando apenas o momento do spin correspondentes ao sistema de composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ para $x = 0,00$; $0,05$; $0,10$; $0,15$ e $0,20$ em mol de Cr^{3+} que foram obtidos por reação de combustão, estão relacionados abaixo:

- $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \rightarrow 48,0 \mu_B$
- $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,95}Cr_{0,05}O_4 \rightarrow 47,2 \mu_B$
- $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,90}Cr_{0,10}O_4 \rightarrow 46,4 \mu_B$

- $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_4 \rightarrow 45,6 \mu_B$
- $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_4 \rightarrow 44,8 \mu_B$

De posse dos valores correspondentes aos sistemas acima descritos, pode-se observar que à medida que a concentração de cromo aumenta, o momento magnético diminui. Portanto, os melhores valores dos parâmetros magnéticos, ou seja, menor campo coercivo, maior densidade de fluxo máxima, maior permeabilidade máxima e menor perda por histerese, são observados para menores concentrações de cromo, com destaque para o sistema com 0,05 em mols de Cr^{3+} .

4.8 – Dipolos e Domínios Magnéticos

O comportamento dos materiais magnéticos em um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. A permeabilidade magnética é uma medida da facilidade de alinhamento dos momentos magnéticos intrínsecos destes materiais à direção do campo externo aplicado (CALLISTER, 2002).

Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular orbital e no spin dos elétrons dos íons ou átomos que formam a matéria, portanto depende da distribuição eletrônica dos átomos e moléculas. A grandeza macroscópica do estado magnético de um material é o vetor magnetização representado por \vec{M} , e é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (4.5)$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos i nos quais há dipolos de momento $\vec{\mu}_i$, no interior de um volume (V) suficientemente grande.

Os fenômenos magnéticos podem ser expressos por duas grandezas: o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor intensidade de campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} , é relacionado com a corrente que cria o campo (corrente de condução), \vec{B} , depende tanto da corrente de condução, quanto da magnetização do meio, ou seja, das correntes de Ampère (assim, B é a resposta a um campo externo (H) aplicado em um material magnético). A relação \vec{B} e \vec{H} é dada pela equação (SI),

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (4.5)$$

sendo $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ a permeabilidade magnética no vácuo.

A resposta do material a um campo magnético aplicado \vec{H} , caracterizada pelo comportamento \vec{M} , é representado pela susceptibilidade magnética χ_m do meio, que para meios de resposta linear homogêneos e isotrópicos χ_m é independente de H (caso contrário a susceptibilidade magnética seria um tensor não diagonal).

Como $\vec{M} = \chi \vec{H}$, ou seja, meio de resposta linear e $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu \vec{H}$ então.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (4.6)$$

onde μ é a permeabilidade magnética.

E a relação entre μ e χ .

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (4.7)$$

que é a permeabilidade magnética do material.

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontre a temperatura abaixo da temperatura de Curie é composto por regiões de pequeno volume onde os momentos magnéticos tendem a se alinhar na mesma direção devido à energia de intercâmbio. Tais regiões são denominadas domínios magnéticos, e formam-se espontaneamente para diminuir a energia do sistema. Quando o material ferrimagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante (H), ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. As principais contribuições para a energia mínima do sistema são: a energia magnética; a energia Zeeman, devido à interação dos momentos com um campo aplicado externamente; a energia de intercâmbio; e a energia de anisotropia cristalina. Esta última é uma contribuição da interação entre os momentos orbitais e o campo elétrico cristalino, que tende a fazer os momentos se alinharem ao longo de um dos eixos cristalinos (REZENDE, 1996).

A forma e o tamanho dos domínios são determinados pela condição de menor energia, a fronteira entre os domínios não é brusca, pois caso contrário haveria uma energia de interação muito grande entre as diferentes orientações, por isso na fronteira existe a formação de uma camada onde a orientação dos momentos magnéticos varia gradualmente, minimizando a energia de interação necessária para manter tal configuração. A esta fronteira chamamos de parede de domínio ou parede de Bloch. A

Figura 4.4 ilustra uma parede de 180°, separando dois domínios cujas magnetizações têm sentidos opostos (McCURRIE, 1994).

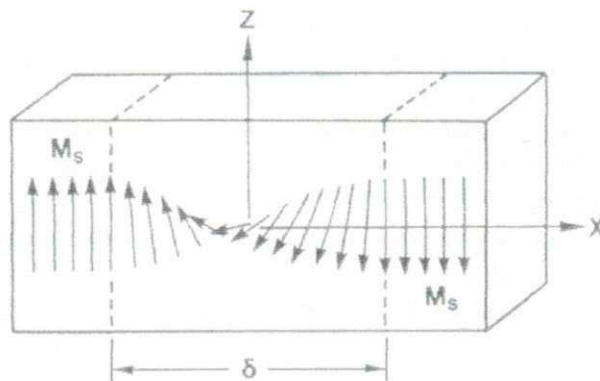


Figura 4.4 – Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de domínio de 180°. Fonte: (McCURRIE, 1994).

Essas paredes de domínios se movimentam quando a amostra está sob a ação de um campo externo. Se partirmos da condição campo igual a zero e começarmos a aumentar o campo numa dada direção, as paredes vão se deslocando, ou seja, irão prevalecer as regiões que possuem uma maior componente da magnetização no sentido oposto ao campo externo aplicado. Dependendo do módulo da intensidade do campo externo, alguns domínios deixarão de existir, e quando for grande o suficiente restará um único domínio magnético, um mono-domínio, como ilustrado na Figura abaixo (RIBEIRO, 2000).

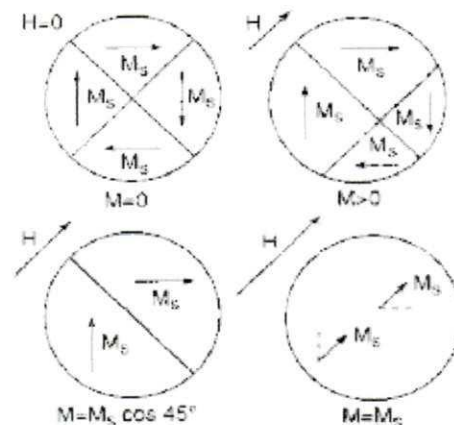


Figura 4.5 - Movimento das paredes dos domínios. Fonte: (RIBEIRO, 2000).

4.9 – Propriedades Magnéticas

No estudo das propriedades magnéticas dos materiais ferrimagnéticos denominados magnéticos moles ou permeáveis, é importante conhecer os fatores que afetam o movimento das paredes dos domínios magnéticos, pois este é o mecanismo que atua no processo de magnetização e permeabilidade. A estrutura dos domínios magnéticos e as propriedades magnéticas são dependentes das características do pó (morfologia, estado de agregação, tamanho e distribuição de partícula), da composição e das variáveis de processamento (pressão de compactação, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização).

As propriedades magnéticas podem ser classificadas como intrínsecas e extrínsecas. As propriedades intrínsecas são aquelas que dependem fortemente 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 (permeabilidade inicial (μ_i), força coerciva (H_c) e perdas magnéticas, etc.). A relação entre os parâmetros intrínsecos com a composição química e estrutura cristalina das ferritas está totalmente bem definida, já os parâmetros extrínsecos não está ainda muito claro. É necessário, por exemplo, primeiro conhecer as várias relações entre uma propriedade e as diferentes microestruturas, e segundo otimizar cada microestrutura levando em conta as propriedades desejadas (JAIN et al., 1976).

4.10 – Magnetização e Permeabilidade Magnética

Um dos mecanismos de magnetização atuantes nas ferritas é o deslocamento reversível das paredes dos domínios magnéticos. A magnetização aumenta pela facilidade do deslocamento reversível da parede desses domínios em direção do campo magnético aplicado. Para ocorrer este deslocamento, é necessário que a energia do campo externo aplicado seja maior que a energia de fixação da parede. Assim, quanto mais fácil o deslocamento, maior será a permeabilidade (CHEN, 1986).

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado, como ilustrado na Figura 4.6, é determinada pelo comportamento dos domínios. A curva corresponde a um material inicialmente desmagnetizado, chamado virgem. Para pequenos valores de campo, o aumento inicial da magnetização se deve ao

deslocamento reversível da parede de domínios. Se o campo for retirado, os domínios voltam à configuração inicial. Com um aumento maior do campo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes, porém esses deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições no material. Finalmente, com valores mais elevados de campo, ocorre a rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo o material.

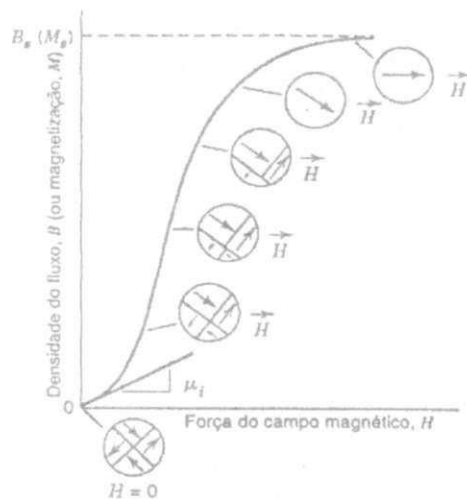


Figura 4.6 – Curva representativa da magnetização, mostrando os processos dominantes na magnetização em diversas regiões da curva. Fonte: (CALLISTER 2002).

A Figura 4.7 mostra o comportamento da magnetização M com a variação do campo H após o material ter sido saturado. Quando H diminui M não retorna pela mesma curva do material virgem, por causa das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Em consequência, mesmo com $H = 0$, há um valor finito de M , chamada magnetização remanente, M_r . Ela resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis. Se H aumenta no sentido oposto, M diminui gradualmente e somente com um valor $H = -H_c$, chamado campo coercivo (ou coercitivo), a magnetização é anulada. A curva da Figura 8, chamada curva (ou ciclo) de histerese do material, mostra a variação de M em um ciclo completo de variação de H . A forma da curva de histerese é determinante no tipo de aplicação de um material magnético (REZENDE, 1996). O campo coercivo ou coercitividade (H_c) é o campo magnético necessário para levar a magnetização residual a zero, convencionalmente medido no segundo quadrante da curva de histerese. A coercividade é um ótimo indicador da área do laço de histerese de um material (CULLITY, 1972). A

força coerciva H_c é o campo inverso necessário para fazer a indução B se anular; a remanência B_r é o valor de B para $H = 0$; a indução de saturação B_s é definida como o valor limite de $(B - H)$ para valores de H elevados. A magnetização de saturação M_s é dada por $B = \mu_0(H + M)$, onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo (KITTEL, 1976).

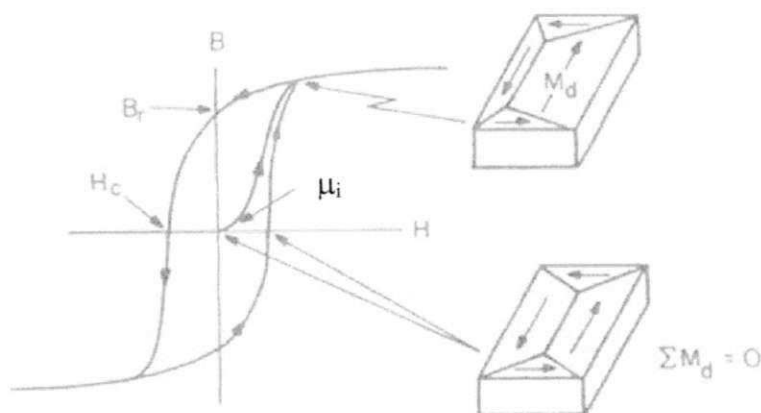


Figura 4.7 – Curva de Histerese. Fonte: (ROBERT, 1942).

Os materiais magnéticos moles, por exemplo, ferritas Ni-Zn que são materiais facilmente magnetizáveis pela aplicação de um campo externo e facilmente desmagnetizáveis com a retirada do campo, devem ter campo coercivo muito pequeno e, portanto, um ciclo de histerese estreito (REZENDE, 1996).

A permeabilidade magnética (μ) expressa a resposta da indução magnética (B) sob a ação de um campo magnético aplicado (H) e varia ao longo da curva de magnetização (CAHN & HAASEN, 1983). Basicamente, dois processos contribuem com a permeabilidade: rotação da magnetização nos domínios e deslocamento da parede de domínios.

A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese. Este é um, entre os vários métodos possíveis para determinar o valor das perdas magnéticas. Após a magnetização inicial o material passa a manter uma magnetização remanente (M_r), mesmo quando o campo externo (H) volta à zero. O campo necessário para reduzir a magnetização remanente (M_r) a zero novamente é o campo coercitivo (H_c). Pode-se calcular esse campo coercitivo a partir da curva de histerese magnética (LELIS, 2003).

De acordo com o comportamento das curvas de histerese, os materiais ferrimagnéticos são classificados como “duros” ou “moles”. Os materiais ferrimagnéticos

que apresentam largas curvas de histerese, com altos valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c) são chamadas de ferritas duras (hard). Estes materiais encontram amplas aplicações em dispositivos de memória magnéticas como disquetes e HD de computadores e tarja de cartões bancários. Por outro lado, materiais ferrimagnéticos onde o ciclo de histerese é estreito, ou seja, apresentam baixos valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c), são chamados ferritas moles (soft). Ferritas com estas propriedades são bastante usadas em dispositivos que necessitam trabalhar com altas frequências como aparelhos de comunicação, radares, chips de computadores, absorvedores de radiação eletromagnética, etc. (McCURRIE, 1994).

4.11 – Temperatura de Curie

A temperatura de curie é a temperatura acima da qual desaparece a magnetização espontânea de um material ferromagnético ou ferrimagnético, ou seja, uma substância passa de ferri ou ferromagnética para paramagnética (CHIKAZUMI, 1997 e HECK, 1967). É a temperatura onde a agitação térmica vence a ordenação dos momentos magnéticos dos átomos ou íons, e está diretamente ligada à energia de troca de elétrons, através da seguinte equação (CULLITY, 1972):

$$E_{\text{troca}} = 0,34 K T_c$$

Onde: K é a constante de Boltzmann;

T_c é a temperatura de Curie.

A temperatura de Curie não depende da microestrutura, mas é bastante sensível a variação da composição química. É um indicador indireto dos valores da interação de supertroca presentes num material: ela indica a intensidade de energia térmica necessária para vencer a energia de supertroca. A energia de supertroca não depende dos valores dos momentos magnéticos atômicos dos íons envolvidos, mas sim das interações dos sítios BB e AB . Por outro lado, o valor da saturação magnética de uma ferrita, a zero Kelvin, dependerá dos momentos magnéticos atômicos dos íons, dos sítios que eles ocupam e também dos sinais das interações BB e AB .

A transformação de Curie não ocorre abruptamente numa certa temperatura. O material vai tendo sua polarização de saturação paulatinamente reduzida num certo intervalo de temperatura. Assemelha-se a uma reação de ordenação. Apesar disso, é

comum usar-se a expressão “temperatura de Curie”, o que exige, entretanto, a definição de um método e de um critério. Pode-se determinar a temperatura de Curie pela variação da polarização magnética com a temperatura (valor que depende fortemente da intensidade do campo magnetizante aplicado) ou, pela variação da permeabilidade inicial sob excitação alternada, baseando-se na existência do efeito Hopkinson (HECK, 1967).

A temperatura de Curie é uma das propriedades magnéticas mais importantes. Ela estabelece um limite máximo de temperatura de utilização, e é um indicador indireto de outras características magnéticas mais difíceis de medir. Quanto menor a temperatura de Curie menor o valor da constante de anisotropia magnetocristalina (K_1), a uma dada temperatura, o que leva a um aumento da permeabilidade magnética do material (DATE & DESHPANDE, 1996).

CAPÍTULO V

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento desta dissertação, o mesmo foi desenvolvido em duas etapas. A primeira etapa consistiu na síntese e caracterização dos pós quanto à morfologia e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo preparadas via síntese por reação de combustão. A segunda etapa consistiu na conformação de pastilhas com prensagem uniaxial de 385 MPa e sinterização a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min dos pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. Essa condição de processamento utilizada nesta pesquisa foi escolhida com base nos resultados obtidos por Costa (2002) e Costa et al. (2003) quando estudaram a influência da temperatura de sinterização sobre a microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn preparadas por reação de combustão. Os autores reportaram que a temperatura de 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min foi a condição mais apropriada para obtenção de uma microestrutura homogênea e propriedades magnéticas satisfatórias quando comparáveis aos valores teóricos reportados para as ferritas Ni-Zn.

5.1 – Materiais

A Tabela 5.1 apresenta os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ferritas.

Tabela 5.1 – Precursores utilizados para síntese das ferritas Ni-Zn dopadas com cromo.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Nitrato de cromo nonohidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Merck
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	PA	Synth

A Figura 5.2 apresenta o fluxograma empregado nesta dissertação para a obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo sinterizadas a 1200°C.

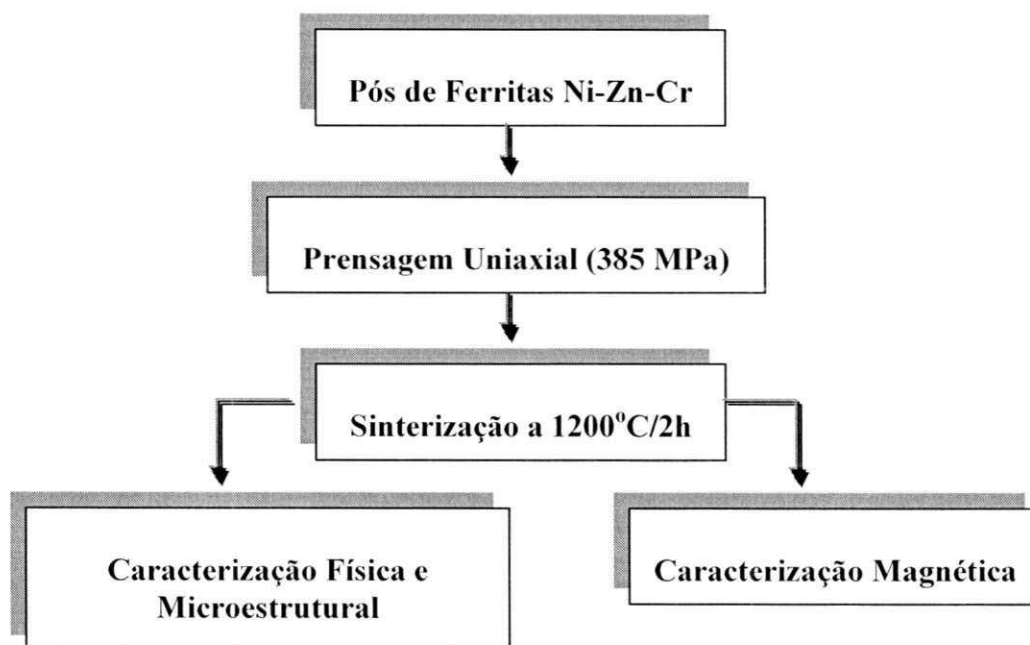


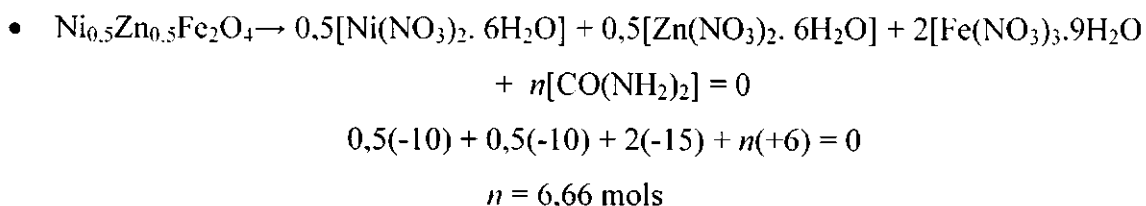
Figura 5.2 – Fluxograma do processo de obtenção das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo sinterizadas a 1200°C.

5.3 – Etapa I – Síntese dos Pós de Ferrita Ni-Zn Dopadas com Cromo

O processo de síntese por reação de combustão envolveu uma mistura contendo sais de íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor. Todas as reações foram realizadas em um cadinho de sílica vítrea como recipiente. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de níquel - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de zinco - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de ferro - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de cromo - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e uréia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Synth).

As combinações entre esses reagentes foram realizadas de modo a definir os sistemas em função das suas respectivas quantidades molares. O seguinte sistema foi preparado:

O cálculo da quantidade de uréia para todos os sistemas avaliados foi feito utilizando o somatório das valências dos reagentes. Como exemplo observemos o cálculo para o sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (FCr0,00).



Onde n é a quantidade de uréia em mols que desejamos encontrar e 6 corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$. Nos demais sistemas o cálculo foi semelhante, resultando na mesma quantidade em mol de uréia.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia e dos reagentes, multiplicou-se a quantidade (em mols), dos mesmos, pelos seus respectivos pesos moleculares.

- Para a Uréia:

$$n \times PM = 6,66 \text{ mols} \times 60,06 \text{ g/mol} = 399,999 \approx 400 \text{ g}$$

- Para os nitratos:

$$\text{Nitrato de Níquel} = 0,5 \text{ mols} \times PM = 0,5 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 145,405 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Zinco} = 0,5 \text{ mols} \times PM = 0,5 \text{ mol} \times 297,46 \text{ g/mol} = 148,730 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de Ferro} = 2,0 \text{ mols} \times PM = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

O cálculo da quantidade em gramas dos demais sistemas foi realizado de forma semelhante. Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do cadinho de sílica vítrea ser de 200 ml, os valores de reagentes total (uréia e nitratos) foram divididos por 70, antes de serem misturados no cadinho. A Tabela 5.2 mostra os sistemas estudados, os códigos, a quantidade de reagentes total e a quantidade de reagentes após a divisão por 70.

Tabela 5.2 – Sistemas, quantidade de reagentes totais e a quantidade de reagentes após a divisão por 70.

Sistemas	Códigos	Quantidade de Reagentes Totais (g)	Quantidade de Reagentes após divisão por 70 (g)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	FCr0,00	1502,491	21,464
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_4$	FCr0,05	1502,307	21,461
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_4$	FCr0,10	1502,115	21,459
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,85}\text{Cr}_{0,15}\text{O}_4$	FCr0,15	1501,922	21,456
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,80}\text{Cr}_{0,20}\text{O}_4$	FCr0,20	1501,730	21,453

A proporção da mistura inicial foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1, com base na estequiométrica preestabelecida dos íons metálicos para formar a fase de interesse, usando-se os conceitos da química dos propelentes (JAIN et al., 1981). A quantidade de uréia utilizada foi baseada no valor teórico pré-estabelecido, de tal modo que o coeficiente estequiométrico obtido foi $\Phi_e=1$, denominando-se a reação de estequiométrica (6 mols de uréia). Carbono, hidrogênio, níquel, zinco, ferro e cromo foram considerados elementos redutores com as valências de 4^+ , 1^+ , 2^+ , 2^+ , 3^+ e 3^+ , respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de -2 e a valência do nitrogênio foi considerada 0 (zero). A valência total calculada dos nitratos metálicos por soma aritmética a partir das valências dos reagentes oxidantes e redutores foi -40 (menos quarenta), o que significa que os nitratos foram fortemente oxidados.

As soluções foram misturadas em um cadinho de sílica vítrea e submetidas ao aquecimento direto em placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os pós resultantes apresentaram aspecto de flocos porosos não volumosos de coloração marrom. Em seguida foram transferidos para uma mufla pré-aquecida a 500°C , na qual permaneceu por 10 minutos para a eliminação de voláteis (oriundos da decomposição da uréia e nitratos) que ainda poderiam estar presentes.

5.3.1 – Temperatura e Tempo

A temperatura da reação de combustão foi determinada por um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 $\pm 2^\circ\text{C}$). O tempo de combustão foi medido por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi determinada em um intervalo de tempo (quatro pontos de medida) de um minuto entre cada medida, para uma média de quatro amostras de cada sistema. O início da medida de temperatura foi realizado quando a mistura dos reagentes começou a ferver e o final da medida da temperatura se deu no momento quando atingiu a temperatura máxima da chama de combustão. O intervalo de tempo total desde o início da reação até a temperatura máxima da chama de combustão ocorreu em torno de 4 minutos. Para cada sistema foram realizadas quatro reações durante as quais foi obtida a leitura experimentalmente

da temperatura e tempo da chama de combustão. A partir dos valores experimentais foi determinada a média para a temperatura e tempo da chama de combustão.

A Figura 5.3 mostra a seqüência da reação de combustão, cujo tempo total durou em torno de 4 minutos.

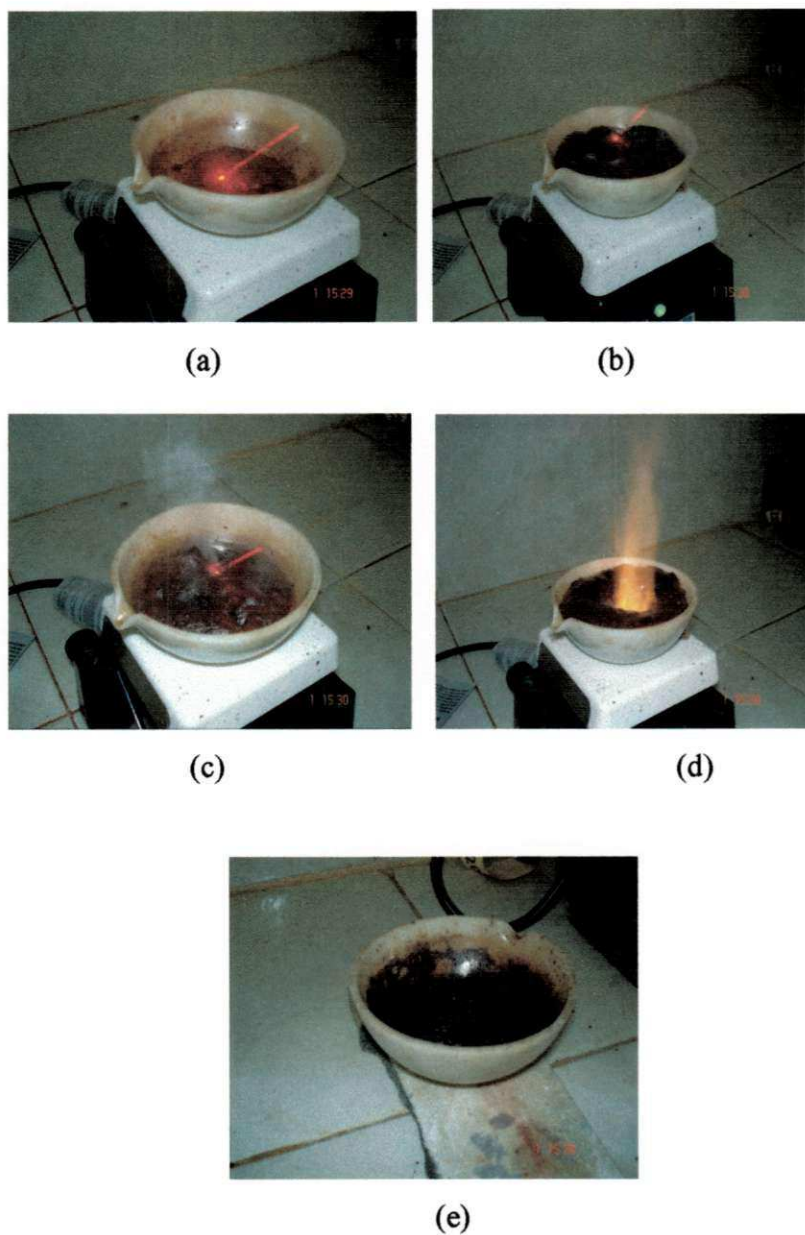


Figura 5.3 – Seqüência da reação de combustão: (a) solução dos nitratos, (b) aspecto viscoso, (c) liberação dos gases, (d) reação de combustão e (e) produto (flocos porosos) resultante da combustão.

Os pós obtidos por reação de combustão foram desaglomerados em peneira de malha 325 (abertura 45 μm) e em seguida submetidos para caracterização dos pós e compactação de amostras.

5.4 – Etapa II – Compactação e Sinterização das Amostras de Ferritas Ni-Zn-Cr

Os pós foram conformados por prensagem uniaxial de 385 MPa em amostras na forma de pastilhas de 9,8 mm de diâmetro e aproximadamente 3,0 mm de altura. A escolha deste valor de prensagem se deu com base nos estudos realizados por Costa (2002) e (Costa et al., 2003) quando obtiveram amostras de ferritas Ni-Zn pura compactadas por prensagem uniaxial para avaliação dos parâmetros microestruturais e magnéticos. As amostras em forma de pastilhas foram sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min em um forno Lindberg/Blue M, modelo BF51524C 1700°C do laboratório de Engenharia de Materiais do DEMa/UFCG.

5.5 – Caracterizações dos Pós e Amostras Sinterizadas

A caracterização dos pós resultantes da reação de combustão e das amostras sinterizadas foi feita por meio de análise estrutural, morfológica e magnética. A caracterização estrutural do pó e das amostras sinterizadas foi realizada por difração de raios X, para identificação das fases presentes, determinação do tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetro de rede. A caracterização morfológica do pó foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a forma e tipo de aglomerados, adsorção de nitrogênio por BET para determinação da área superficial específica e tamanho médio das partículas. As amostras sinterizadas foram avaliadas quanto à microestrutura para observar a forma, distribuição e tamanho médio de grão. A caracterização magnética dos pós e das amostras sinterizadas consistiu na determinação dos parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação e campo remanente) através da curva ou laço de histerese.

5.5.1 – Difração de Raios X

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização, parâmetro de rede e o tamanho de cristalito dos pós e das amostras sinterizadas a 1200°C, foram

caracterizadas por difratometria de raios X (difratômetro de raios X - SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente). A varredura para a obtenção dos difratogramas foi obtida na faixa de 10 a 75 graus. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir das linhas principais de alargamento de raios X (d_{111}); (d_{220}); (d_{311}); (d_{222}); (d_{400}); (d_{422}); (d_{333}) e (d_{440}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (KLUNG, 1962). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu no banco de dados JCPDF. A cristalinidade foi obtida por meio do programa (Pmgr) da Shimadzu cristallinity utilizando o coeficiente de correção de Lorentz. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas Fullproff (LOUER, 1993). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. Foi usado material na forma de pó de quatro reações e uma amostra sinterizada para este ensaio para cada sistema estudado.

5.5.2 – Área Superficial (BET)

A determinação da área superficial dos pós foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos pós obtidos da reação de combustão. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós é possível obter as características de suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área de superfície específica. Foi utilizado um equipamento modelo GEMINI – 2730 (Micromerictis) do DEMa/UFSCar. Esta técnica também foi utilizada para determinar o tamanho médio de partículas por meio da seguinte equação:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t \times S_{\text{BET}}} \quad (5.1)$$

Onde:

D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t = densidade teórica (g/cm^3);

$$S_{\text{BET}} = \text{área superficial (m}^2\text{/g)}.$$

5.5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos pós e microestruturais das amostras sinterizadas a 1200°C de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura. Para serem analisados, os pós foram dispersos com ultra-som em acetona e depositados sobre o porta-amostra previamente polidos com alumina. Para análise das amostras estas foram polidas e em seguida feito o ataque térmico na temperatura de 1100°C para revelar os contornos dos grãos. Posteriormente, foram colados sobre o porta-amostra para análise. Os porta-amostra contendo os pós e as amostras na forma de pastilhas foram recobertos com uma película de ouro, e feito o contato metálico com prata que atuou como meio condutor. Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar. Foi usado material na forma de pó de quatro reações para este ensaio para cada sistema estudado.

5.5.4 – Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos dos pós e das amostras sinterizadas a 1200°C das ferritas (coercividade, magnetização de saturação e campo remanente) foram obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram determinadas pela área da curva $M_s \times H$. Os ciclos de histerese magnética dos pós e das amostras sinterizadas foram obtidos utilizando um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), desenvolvido pelo Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Recife- PE.

Os valores da temperatura de Curie (T_c) foram determinados colocando cada amostra num forno resistivo montado num magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e medindo a magnetização no campo fixado (em torno de 3 kOe). Foi usado material na forma de pó de quatro reações e uma amostra sinterizada para este ensaio para cada sistema estudado.

5.5.5 – Densidade Aparente

A densidade das amostras após sinterização a 1200°C foi determinada através de medidas de densidade aparente (D_a). As medidas foram determinadas pelo método de imersão, valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Utilizou-se uma balança de precisão de quatro dígitos, na qual foi acoplado um sistema de medida de massa imersa. A seguinte relação foi empregada:

$$D_a = \frac{ms}{(mu - mi)} D \quad (5.2)$$

Onde, ms foi a massa seca da amostra (g), mu foi a massa úmida da amostra (g) após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas, mi foi a massa da amostra (g) imersa em água e D foi a densidade (g/cm^3) da água na temperatura em que foi realizada a medida. Através deste método, foi possível calcular a porosidade aparente (pa) a partir da equação:

$$pa = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \times 100\% \quad (5.3)$$

Sendo D_t a densidade teórica que é igual a $5,361 \text{ g/cm}^3$. Este valor foi obtido no banco de dados JCPDS (52-0278) padrão de raios X para ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Para estas medidas foram utilizados resultados médios de quatro amostras de cada sistema para cada temperatura utilizada. Foram usadas quatro amostras sinterizada para este ensaio para cada sistema estudado.

CAPÍTULO VI

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foram mencionados na metodologia os resultados serão apresentados e discutidos em duas etapas. Na primeira etapa serão discutidos os resultados referentes aos pós resultantes da síntese por reação de combustão e na segunda etapa os resultados das amostras sinterizadas a 1200°C.

6.1 – Etapa I – Pós Obtidos por Reação de Combustão

6.1.1 – Temperatura e tempo

O tempo e a temperatura da chama de combustão são parâmetros importantes que controlam a formação de fase durante o processo de síntese por reação de combustão. A condição de temperatura/tempo ótima varia de material para material e é determinada primariamente pela transição de fase intrínseca, que é característica de cada sistema (ZANG & STANGLE, 1994). Uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós. Porém estes parâmetros podem ser melhorados por meio de variações nas condições da síntese, tais como o tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações de combustão (COSTA et al., 2004).

A Figura 6.1 exhibe os resultados da temperatura de reação em função do tempo de reação medido de 1 em 1 minuto, num intervalo de 4 minutos de reação, para todos os sistemas ferrita Ni-Zn dopadas com cromo utilizando um cadinho de sílica vítrea como recipiente.

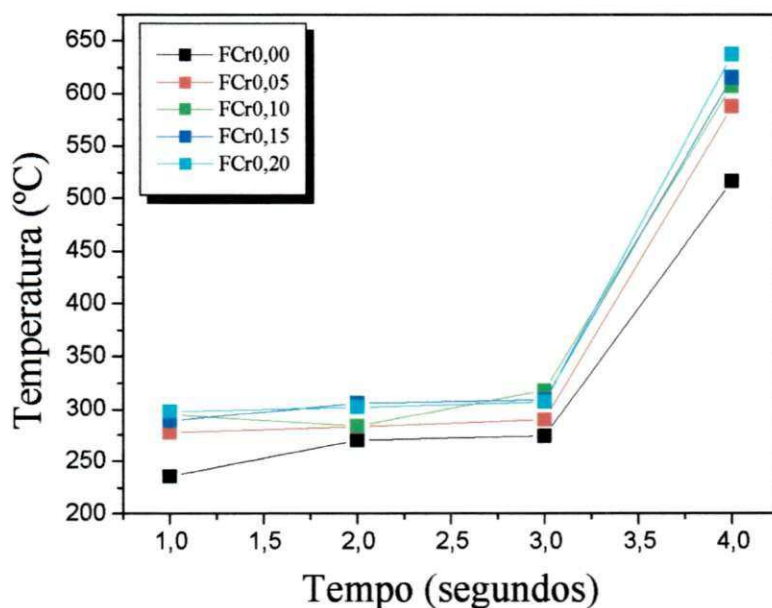


Figura 6.1 – Temperatura de reação em função do tempo para os sistemas ferrita Ni-Zn dopados com cromo.

Experimentalmente, a medida da temperatura foi realizada num intervalo de (quatro pontos de medida) um minuto entre cada medida. A última medida foi registrada como o ponto no tempo em torno de 4 minutos de reação. Porém, a temperatura máxima de cada reação registrada no pirômetro pode ter ocorrido um pouco antes e/ou após os 4 minutos de reação. O início da medida da temperatura foi determinado e o final da medida da temperatura foi registrado no momento da temperatura máxima da chama de combustão, visto que o pirômetro registra apenas o maior valor de temperatura alcançada. O intervalo de tempo total desde o início da reação até a temperatura máxima da chama de combustão ocorreu em torno de 4 minutos, podendo ter sido um pouco antes ou depois a este tempo para todos os sistemas avaliados.

Todos os sistemas, de uma forma geral, apresentam o mesmo comportamento, ou seja, um aumento crescente quase que exponencial da temperatura que ocorre desde a dissolução dos nitratos e combustível (início da fervura) até a liberação dos gases, com o aumento da viscosidade (observada visualmente) por volta de 3 minutos de reação. Após aproximadamente 3 minutos de reação observamos uma liberação mais intensa dos gases para todos os sistemas até atingir a ignição, procedendo com a combustão. Por limitação do equipamento, o qual não permite se verificar a leitura da temperatura da reação de forma on-line, à temperatura máxima alcançada da chama foi

obtida adotando o tempo em torno de 4 minutos. Podemos observar que em torno de 3 minutos de reação a temperatura do sistema sem cromo foi sempre inferior à temperatura dos demais sistemas dopados com cromo. Porém, a temperatura máxima de combustão aumentou de acordo com o aumento da concentração de cromo.

A Tabela 6.1 mostra os resultados dos parâmetros (tempo e temperatura médio da chama de combustão) referentes à síntese por reação de combustão para o sistema de composição nominal $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (para $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$ mols de Cr^{3+}).

Tabela 6.1 – Tempo e temperatura da chama de combustão.

Sistemas	Temperatura (máx) Média da Chama de Combustão (°C)	Tempo Médio da chama de Combustão (segundos)	Desvio Padrão (%)
FCr0,00	538	15	1,7
FCr0,05	588	9	0,9
FCr0,10	608	9	2,0
FCr0,15	616	8	1,3
FCr0,20	638	8	1,5

De acordo com os dados da Tabela 6.1 podemos observar que a adição de Cr^{3+} no sistema causou de uma forma geral uma redução considerável no tempo da chama de combustão, de 15 segundos para 8 segundos e um aumento crescente da temperatura da chama máxima de combustão de 538 para 638°C quando comparamos o sistema FCr0,00 com o sistema FCr0,20. O menor tempo da chama de combustão foi de 8,10 segundos observado para o sistema FCr0,20 que apresentou a temperatura mais elevada correspondente a 638°C. Este comportamento está coerente, uma vez que, quanto maior a quantidade de calor gerado pelo sistema durante a combustão mais rápida será a reação.

6.1.2 – Difração de Raios X

A Figura 6.2 apresenta os difratogramas de raios X para os pós dos sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 obtidos por reação de combustão.

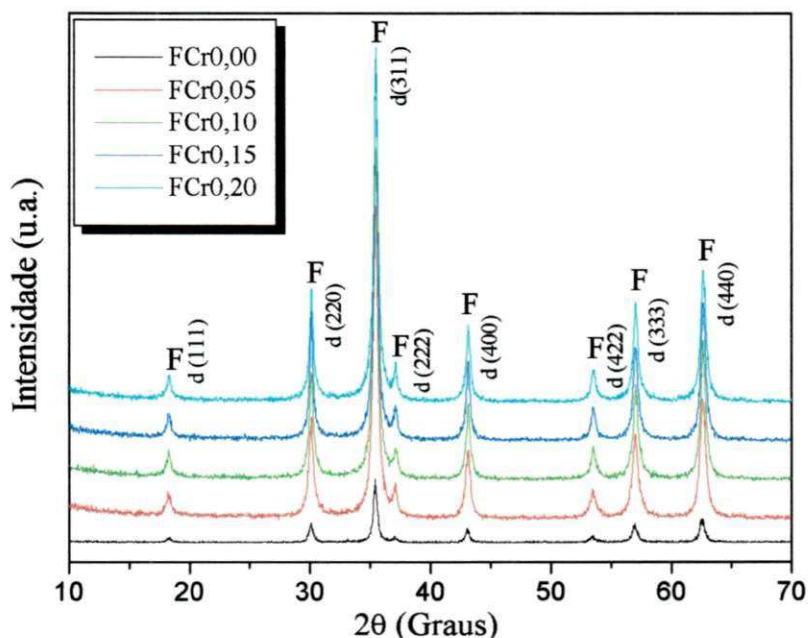


Figura 6.2 – Difractogramas de raios X para os pós de ferrita Ni-Zn dopados com cromo.

Os resultados de raios X obtidos mostram que todas as composições desses pós apresentaram apenas a formação da fase cristalina ferrita espinélio inverso (JCPDS 52-0278), sem que houvesse necessidade de serem submetidas a uma calcinação posterior e sem que fosse observada a presença de nenhuma fase secundária, especificamente, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como já relatada por outros pesquisadores (COSTA, 2002, e SURESH, 1994). Verificou-se ainda que o aumento do teor de cromo no sistema ocasionou uma crescente elevação na intensidade dos picos característicos da fase ferrita Ni-Zn, indicando, assim, que os pós tornaram-se mais cristalinos à medida que se aumentou o teor de cromo nos sistemas. Além disso, podemos verificar que todos difratogramas apresentaram um considerável alargamento, representando a natureza nanométrica das partículas desses pós, e que o aumento da adição do cromo aumentou o grau de cristalinidade, aumentando o tamanho da partícula. Este comportamento pode estar relacionado com o aumento da temperatura da chama de combustão, pois quanto maior a temperatura maior é a energia de ativação o qual favorece o crescimento dessas partículas, acarretando numa completa formação de fase e uma elevada cristalinidade, cujos valores corresponderam a 52,95; 74,21; 77,44; 79,55 e 76,50% para os sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 respectivamente.

A obtenção da fase ferrita Ni-Zn sem presença de fases secundárias, como também com considerável alargamento dos picos de difração basais dos difratogramas de raios X, o que caracteriza as partículas como nanométricas foi reportada por outros autores, como por exemplo, podemos citar: o trabalho de Wu et al. (2006) quando estudaram as ferritas NiZn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopada com SiO_2) obtidas pelo método sol-gel auto-combustão usando diferentes combustíveis (glicina, hidrazina e ácido cítrico), Costa et al. (2003b) quando estudaram a ferrita Ni-Zn de composição nominal ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) preparadas por reação de combustão, usando uréia como combustível e Chyi-Ching Hwang et al. (2005) quando estudaram a ferrita Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) preparadas pela reação de combustão em ar usando glicina e nitratos metálicos. Isto mostra que o processo de síntese por reação de combustão é adequado para a preparação desses materiais monofásicos e nanométricos.

Os parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas foram: 8,380; 8,387; 8,377; 8,380 e 8,381 Å, para os sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20, respectivamente. Podemos constatar que a célula unitária permaneceu com simetria cúbica e que a substituição do íon Fe^{3+} por Cr^{3+} , afetou levemente o parâmetro de rede causando uma pequena redução, o que podemos dizer que permaneceu praticamente constante, pois os resultados são semelhantes ao valor teórico estimado para a ferrita Ni-Zn-Cr (JCPDF 52-0278) que é em torno de 8,383 Å. Isto pode ser explicado pela semelhança do raio iônico do Cr^{3+} que é 0,63 Å com o raio iônico do Fe^{3+} que é 0,64 Å.

A Figura 6.3 mostra as características dos pós de ferrita Ni-Zn dopadas com cromo, tamanho de partícula calculado a partir do BET, área superficial e tamanho de cristalito, em função da concentração de cromo, determinados usando a equação Scherrer (KLUNG, 1962).

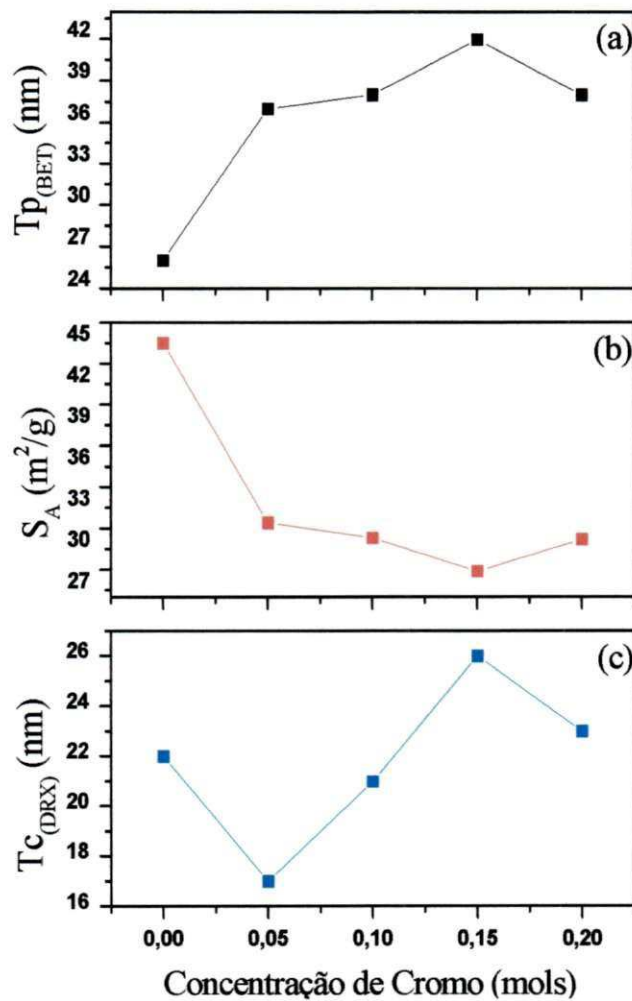


Figura 6.3 – (a) Variação do tamanho de partícula (T_p); (b) área superficial (S_A) e (c) tamanho de cristalito (T_c) em função da concentração de cromo.

Observamos de uma forma geral, que o aumento da concentração de cromo no sistema ferrita Ni-Zn resultou no aumento do tamanho de cristalito e do tamanho das partículas dos pós, conseqüentemente, na diminuição da respectiva área superficial. Os resultados obtidos para a relação entre os valores do tamanho de partícula calculado por BET e tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer - $T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$ - foi superior a 1, indicando, assim, que as partículas dos sistemas em estudo são policristalinas e se aglomeram facilmente devido a alta tensão superficial. O aumento no teor de cromo tendeu a elevar os valores da relação $T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$, o que pode ser um indicativo do aumento no estado de aglomeração, ou seja, durante a síntese a temperatura da combustão foi suficientemente alta para formar aglomerados, mais

densos e menos fofos. Exceção foi observado para o sistema FCr0,05 que apresentou uma relação superior a 2, indicando que o pó deste sistema tendeu a formar aglomerados menores e mais densos quando comparado aos outros sistemas em estudo. Os valores detalhados desses parâmetros morfológicos e estruturais estão mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Características dos pós dos sistemas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ sem e com cromo obtidos por reação de combustão.

Sistemas	Área Superficial (BET) (m^2/g)	Tamanho de Partícula (BET) (nm)	Tamanho de cristalito (nm)	$T_{p(BET)}/T_{c(DRX)}$
FCr0,00	43,5	26	22	1,18
FCr0,05	30,4	37	17	2,18
FCr0,10	29,3	38	21	1,81
FCr0,15	26,9	42	26	1,62
FCr0,20	29,2	38	23	1,65

$$D_t = 5,361 \text{ g/cm}^3 \text{ (Ficha JCPDF 52-0278)}$$

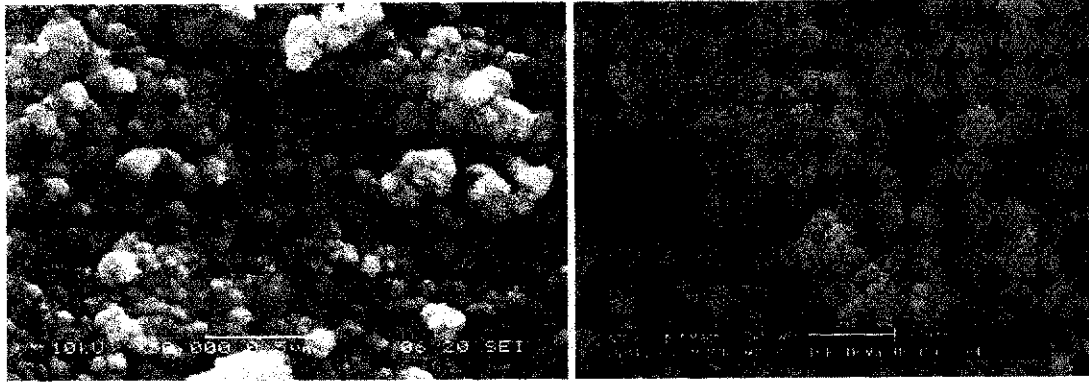
Como podemos observar na Tabela 6.2, o tamanho de cristalito variou de 22 nm para o sistema FCr0,00 para 23 nm para o sistema FCr0,20. Comparando estes valores com os relatados por Zhenxing et al. (1999) e Zhenxing et al. (2000) quando estudaram a ferrita NiCuZn obtidas pelo método sol-gel auto-combustão, onde os valores variaram de 42 a 52 nm, respectivamente, podemos dizer que o tamanho de cristalito obtido por reação de combustão foi aproximadamente 47,6 e 56% inferior ao obtido pelo método sol-gel auto-combustão para preparação de ferritas. Porém são semelhantes aos valores de tamanho de cristalito reportado por Costa (2002) e Cunha (2004) quando usaram o método de reação de combustão para obtenção de ferritas dopadas com samário e cobre, que foi em torno de 22 nm e 23-28 nm, respectivamente.

6.1.3 – Aspectos Morfológicos

As Figuras 6.4a, 6.4b, 6.4c, 6.4d e 6.4e exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós do sistema FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20, respectivamente. Por meio das micrografias, observamos que as partículas de todos os sistemas avaliados, são muito pequenas, o que acarretou na

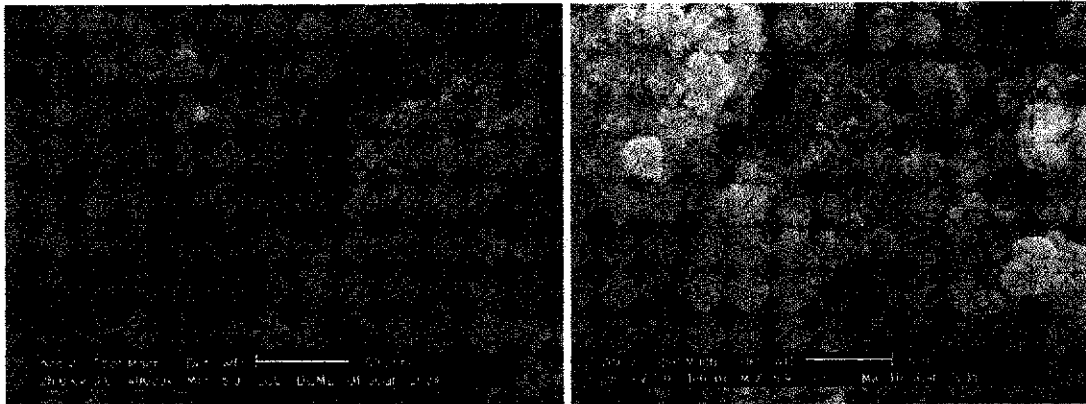
formação de aglomerados moles (constituídos por ligações fracas de Van der Waals) de partículas nanométricas. Conforme foi relatado anteriormente, o aumento da concentração do cromo na ferrita Ni-Zn, resultou em pós com tendência a maior tamanho de partícula e menor área superficial. A redução da área superficial nesses pós indicou que as partículas foram maiores, e por serem menos reativas (menor força motriz para aglomeração), tendem a ocasionar uma leve redução no estado de aglomeração. Este comportamento pode ser observado por meio das micrografias ilustradas na Figura 6.4, onde observamos de uma forma geral, que o aumento da concentração de cromo tendeu a diminuir o estado de aglomeração, ou seja, diminuiu o tamanho dos aglomerados constituídos de nanopartículas.

A Figura 6.4a mostra a formação de um grande aglomerado constituído de partículas menores que 100 nm. Podemos observar que as partículas apresentam forma aproximadamente esférica. As Figuras 6.4b, 6.4c e 6.4d mostram a formação aglomerados menores com aparência porosa constituídos de partículas também menores que 100 nm. Por meio da Figura 6.4c observamos que o estado de aglomeração reduziu bastante e que os aglomerados são menores, mais densos, de aspecto menos poroso e com uma distribuição mais estreita no tamanho quando comparado com os outros sistemas em estudo. Estas características morfológicas podem ser explicadas pela temperatura de combustão, a qual tendeu a aumentar com a elevação da concentração de cromo no sistema. Maior temperatura fornece maior força motriz para o crescimento das partículas e aumento do estado de aglomeração das mesmas. Portanto é de se esperar aglomerados mais densos para maiores temperaturas de combustão.



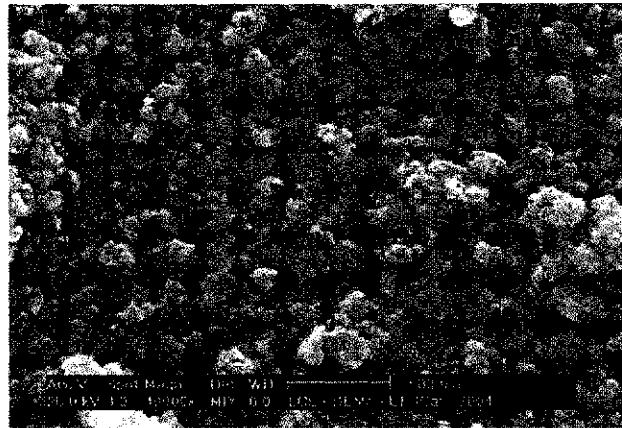
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 6.4 – Micrografia obtida por MEV do pó do sistema de ferritas dopadas com cromo. (a) FCr0,00; (b) FCr0,05; (c) FCr0,10; (d) FCr0,15 e (e) FCr0,20.

6.1.4 – Características Magnéticas

A Figura 6.5 exibe a dependência da magnetização (σ) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para os pós correspondentes aos sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20. Por meio das curvas foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r ou σ_r) e magnetização de saturação (M_s ou σ_s). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função $\sigma = \sigma_s(1 - \alpha/H)$, onde σ é a magnetização, σ_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado. Podemos observar que todos os sistemas apresentaram ciclo $\sigma \times H$ estreito, com comportamento de material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização).

A Figura 6.5a mostra uma maior área do laço de histerese com valor de 179,45 W_B (emu/g x kOe) quando comparado com os outros sistemas, por exemplo, F0,20 (Figura 6.5e) que foi de 12,69 W_B (emu/g x kOe), o que corresponde a uma redução de 93%. Isto mostra que a adição do cromo tendeu a diminuir a área do laço de histerese, ou seja, diminui as perdas por histerese e tornando o material com característica mais mole.

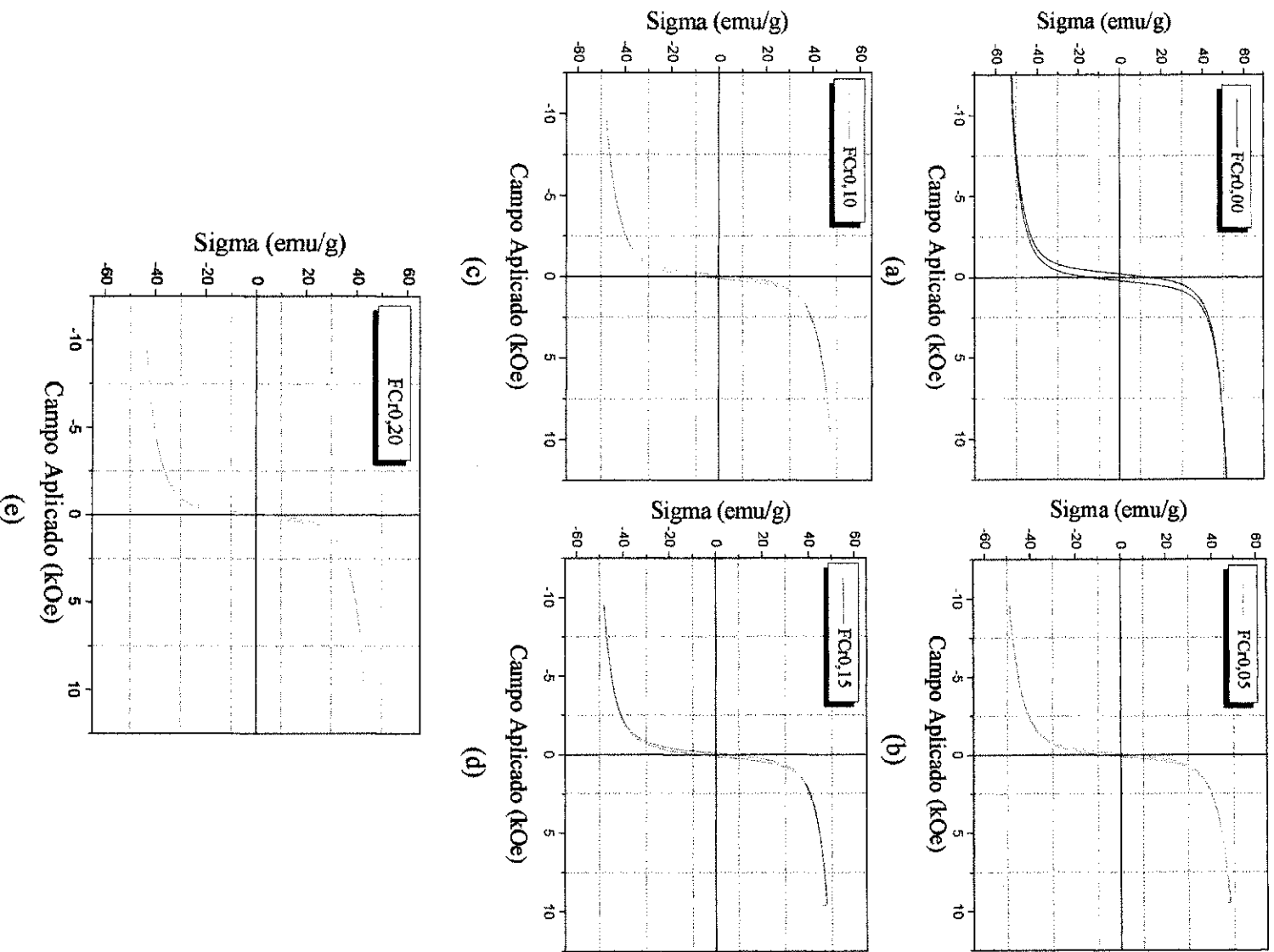


Figura 6.5 – Histereses Magnéticas dos pós dos sistemas ferritas Ni-Zn dopadas com cromo obtidas por reação de combustão. (a) FCr_{0,00}; (b) FCr_{0,05}; (c) FCr_{0,10}; (d) FCr_{0,15} e (e) FCr_{0,20}.

A Figura 6.6 mostra o comportamento da magnetização de saturação (M_s ou σ_s), campo coercitivo (H_c) e área do laço de histerese (W_B) em função da concentração de cromo no sistema ferrita Ni-Zn,

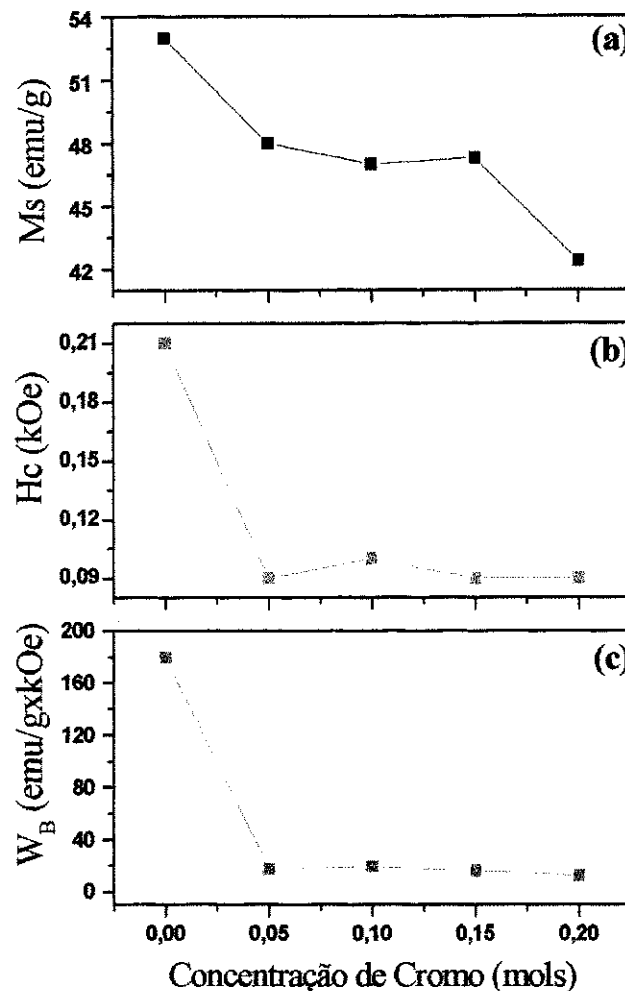


Figura 6.6 – (a) Variação da magnetização de saturação (M_s); (b) campo coercivo (H_c) e (c) área de perda (W_B) em função do campo aplicado.

Analisando as Figura 6.6 podemos observar que a magnetização de saturação, o campo coercivo e as perdas calculadas pela área do laço de histerese diminuíram com o aumento da concentração de cromo no sistema com valores variando de 53,0 para 42,4 emu/g, 0,21 para 0,09 kOe, e 179,45 para 12,69 W_B (emu/g x kOe) que correspondem a uma redução desses parâmetros de 20, 57 e 93% respectivamente, quando comparamos os sistemas FCr0,00 com o sistema FCr0,20 mostrando que houve uma redução significativa das perdas magnéticas com a adição do cromo. A redução de 20% na magnetização já era esperada, pois de acordo com a magnetização intrínseca teórica

calculada para a rede do espinélio inverso, os valores de magnetização para o sistema F0,00 é $48,0 \mu_B$ e para o sistema F0,20 é $44,8 \mu_B$, o que equivale uma redução 6,7%, considerando a temperatura de 0°C (273K). A redução observada experimentalmente foi mais pronunciada devido os ensaios serem realizados a temperatura de 300K (27°C). Isto faz com que a agitação molecular cause mudanças na orientação dos spins. Diante disso, podemos dizer que a dopagem com cromo é efetiva, visto que ocorre uma redução bastante significativa nas perdas com pequena redução na magnetização. Os valores detalhados desses parâmetros estão descritos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Parâmetros de histerese dos pós correspondentes ao sistema ferrita Ni-Zn dopados com cromo.

Sistemas	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	M_r/M_s	W_B (emu/g x kOe)
FCr0,00	53,0	14,5	0,21	0,27	179,45
FCr0,05	48,0	6,87	0,09	0,14	17,69
FCr0,10	47,0	6,69	0,10	0,14	19,50
FCr0,15	47,3	7,50	0,09	0,16	16,33
FCr0,20	42,4	6,71	0,09	0,16	12,69

Fazendo uma análise entre os resultados morfológicos e magnéticos deveria ocorrer um aumento nos parâmetros magnéticos, pois a adição do cromo tendeu a aumentar o tamanho de partícula e o tamanho de cristal. Como maior partícula apresenta uma maior área de domínio, deveria ter ocorrido um aumento da magnetização, o que não foi observado nos resultados obtidos neste trabalho. Portanto, neste caso os fatores intrínsecos (como composição química e energia de intercâmbio entre os íons nas posições tetraedrais (NC = 4) e octaedrais (NC = 6)) prevaleceram em relação aos extrínsecos (método de obtenção).

6.1.5 – Temperatura de Curie

Como já mencionado no item 4.11, a temperatura de Curie é a temperatura acima da qual desaparece a magnetização espontânea de um material ferri ou ferromagnético para paramagnético (CHIKAZUMI, 1997 e HECK, 1967), pois acima desta temperatura a ativação térmica aumenta a agitação interna causando o desalinhamento dos spins. Em outras palavras, a partir da temperatura de Curie o material perde a característica de alinhamento espontâneo dos spins.

A Figura 6.7 mostra a tendência da variação da temperatura de Curie em função da concentração em mols de cromo.

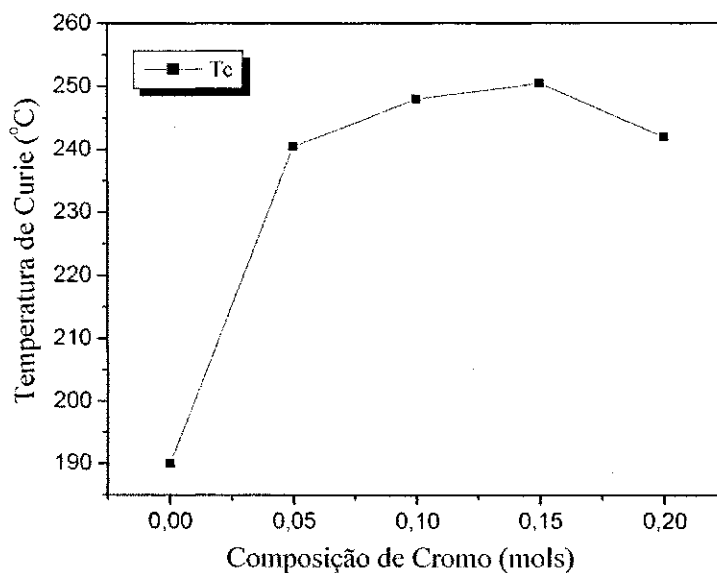


Figura 6.7 – Variação da temperatura de Curie em função da concentração de cromo.

Por meio da Figura 6.7 podemos observar que a temperatura de Curie apresentou uma tendência crescente com a elevação da concentração de cromo no sistema, até a concentração de 0,15 (sistema FCr_{0,15}). A partir desse ponto há uma queda na temperatura.

Neél (1948), reportou que a interação magnética entre os cátions nos sítios A (tetraédricos) e nos sítios B (octaédricos) – interação AB – é forte e negativa, e as interações entre os íons do mesmo sub – reticulado (interações AA ou BB) são relativamente fracas. Segundo Date e Deshpande (1996) a interação AB aumenta à medida que a distância interatômica diminui.

Gama et al. (2003) quando estudaram o efeito das propriedades Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de Curie de ferritas do tipo $(\text{Mn} + \text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+8}$, observou que a temperatura de Curie de ferritas de manganês e zinco aumentou com o aumento do teor de óxido de ferro quando o teor de óxido de zinco foi constante, e diminuiu quando aumentou o teor de óxido de zinco, para teor de óxido de ferro constante. Segundo os autores o aumento na temperatura de Curie das amostras de manganês e zinco obtidas com o aumento do teor de óxido de ferro pode estar ligado à diferença de raio iônico entre o íon Fe^{2+} e Mn^{2+} . Como o raio iônico no sítio A (número de coordenação igual a quatro) do Fe^{2+} é 0,063 nm e o do Mn^{2+} é 0,066 nm, a substituição do segundo pelo primeiro diminui a distância interatômica na interação AB, o que tornaria mais forte a interação e, portanto, uma maior temperatura de Curie. Quando o teor de óxido de zinco é aumentado, visto que o íon Zn^{2+} não é magnético e apresenta preferência pela ocupação do sítio A (tetraédrico), na temperatura ambiente, com o aumento desse cátion ocorre um deslocamento dos íons magnéticos para o sítio B (octaédrico) e a interação AB diminui, fazendo com que a temperatura de Curie também diminua.

Neste trabalho podemos observar que a temperatura de Curie se elevou até a concentração de 0,15 mols de Cr^{3+} , a partir desse ponto observamos uma diminuição deste parâmetro. Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma. À medida que se elevou a concentração de íons de Cr^{3+} em substituição aos íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos ocorreu um aumento da interação de troca AB devido à diminuição da distância interatômica, pois na temperatura ambiente o íon Cr^{3+} possui raio iônico 0,63 Å menor que o do Fe^{3+} que é igual a 0,64 Å. Para concentração de Cr^{3+} de 0,20 mols, provavelmente o íon Cr^{3+} forçou íons magnéticos de Ni^{2+} e/ou Fe^{3+} para posição tetraédrica, causando assim um rearranjo na distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Como na posição tetraédrica se encontra localizado íons não-magnéticos de Zn, isto possivelmente contribuiu para o enfraquecimento das interações de troca AB e conseqüentemente causou a diminuição da temperatura de Curie.

6.2 – Parte II – Amostras Sinterizadas de Ferritas Ni-Zn-Cr

Nesta segunda etapa do trabalho nosso objetivo foi avaliar as características estruturais, microestruturais e magnéticas apenas das amostras de ferritas dopadas com cromo obtidas a partir dos pós sintetizados por reação de combustão. Os resultados do sistema de ferrita Ni-Zn pura não foram analisados, visto que os mesmos já terem sido

estudados e reportados por Diniz et al (2006) quando estudaram este sistema por reação de combustão em pós de ferritas Ni-Zn pura e dopada com samário submetido à calcinação a 800, 1000 e 1200°C/2h.

6.2.1 – Difração de Raios X

A Figura 6.8 apresenta os difratogramas de raios X para os sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

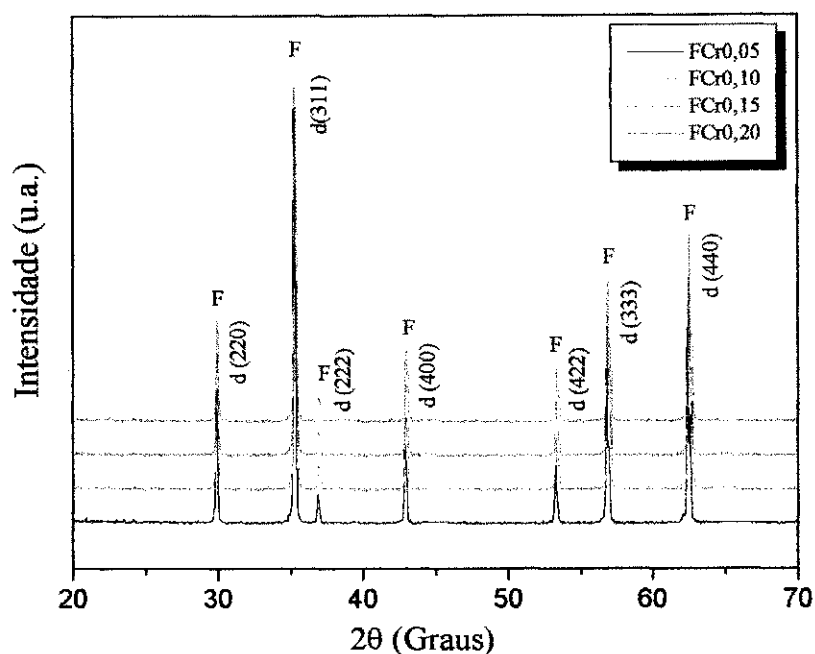


Figura 6.8 – Difratogramas de raios X para os sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os resultados por difração de raios X mostram que para todos os sistemas estudados houve a formação da fase cristalina cúbica do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn-Cr (ficha JCPDF 52-0278). De acordo com o limite de detecção dos raios X que é de 5%, não foi observada a presença de outras fases secundárias, especificamente a hematita (α -Fe₂O₃), como já relatada por outros pesquisadores em sistemas de ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão e dopadas com samário e cobre (COSTA, 2002 e TORQUATO, 2006). Observamos ainda que o aumento do teor de Cr³⁺ no sistema causou uma crescente elevação na intensidade dos picos característicos da fase ferrita Ni-Zn-Cr, indicando assim, que o tamanho de cristal aumentou à medida que se

elevou a concentração de Cr^{3+} no sistema. A formação apenas da estrutura cúbica do espinélio também foi observada por El-Sayed (2002) quando estudou o efeito do cromo nas ferritas Ni-Zn de composição nominal $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_t\text{Fe}_{2-t}\text{O}_4$ (com $t = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ e $0,25$) preparadas pelo método cerâmico usual de misturas de óxidos e sinterizadas a 1250°C em atmosfera estática de ar.

A Tabela 6.4 mostra os resultados de cristalinidade e parâmetro de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras de ferritas Ni-Zn-Cr sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 6.4 – Características estruturais dos sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sistemas	Cristalinidade (%)	Parâmetro de rede (Å)
FCr0,05	97	8,389
FCr0,10	95	8,388
FCr0,15	96	8,384
FCr0,20	98	8,381

Parâmetro de rede teórico $a = b = c = 8,383$ (ficha JCPDF 52-0278)

A Figura 6.9 mostra os pontos experimentais do parâmetro de rede em função da concentração de cromo nos sistemas.

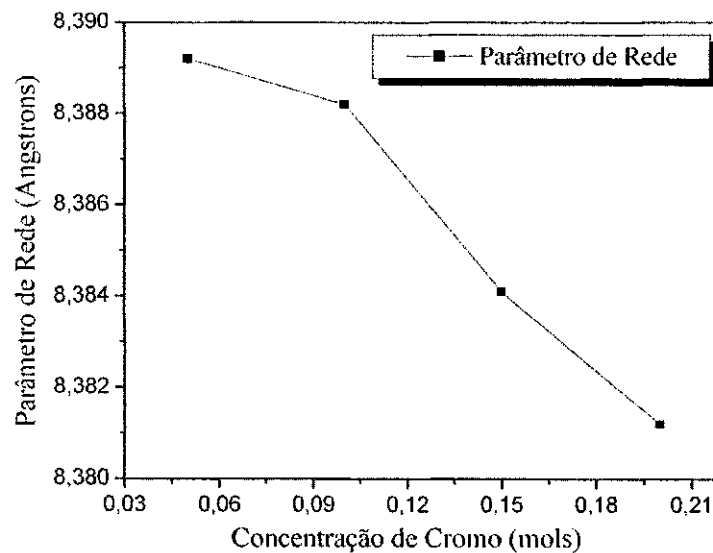


Figura 6.9 – Parâmetro de rede em função da concentração de cromo para as amostras sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Por meio da tabela podemos observar que houve um aumento da cristalinidade em torno de 1% quando comparamos o sistema FCr_{0,05} com o sistema FCr_{0,20}. Quanto ao parâmetro de rede como observado na Figura 6.9, é possível observar que há uma tendência quase que linear na diminuição com o aumento da concentração de cromo. Em ferritas dopadas com cromo, os íons de Cr³⁺ são conhecidos por ter preferência pelos sítios octaédricos (sítios B) (GILL, 1985 apud EL-SAYED, 2002) os quais substituem os íons Fe³⁺ em sítios octaédricos locais. A variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de Cr³⁺ pode ser explicada com base nos raios iônicos dos íons de impureza (dopantes). Se o raio iônico do íon de impureza for menor do que o íon deslocado, os parâmetros de rede diminuem. Portanto, como o raio iônico do Cr³⁺ (0,63 Å) é levemente menor do que o raio iônico do Fe³⁺ (0,64 Å) podem ocorrer leves distorções nos sítios octaédricos (B) da rede espinélio, resultantes das tensões internas, ocasionando assim, alterações no parâmetro de rede. Comparando o sistema com FCr_{0,05} com o sistema FCr_{0,20} observamos uma redução apenas de 0,09% e quando comparamos o sistema FCr_{0,20} com o valor teórico observamos uma redução apenas de 0,02%.

Estes resultados estão de acordo com os reportados por Mona Mouallem-Bahout et al. (2005) quando estudaram a ferrita espinélio Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (0 < x < 1) preparada pelo método citrato precursor e sinterizada a 800°C. Os autores observaram que à medida que aumentaram o teor de níquel no sistema houve uma diminuição no parâmetro de rede de 8,439 para 8,359 Å. Os autores atribuíram este comportamento ao raio iônico do Ni²⁺ (0,69 Å) ser menor em comparação ao do Zn²⁺ (0,74 Å). Torquato (2006) quando investigou o efeito da temperatura de sinterização de 1000 e 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min sob a microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre observou que para ambas as temperaturas de sinterização o parâmetro de rede apresentou um comportamento crescente. Segundo o autor, este fato foi justificado porque o raio iônico do Cu⁺² (0,87 Å) e Cu⁺¹ (0,97 Å) são maiores do que o raio iônico do níquel (0,69 Å) causando assim um pequeno aumento deste parâmetro da estrutura do espinélio com o aumento da concentração de cobre.

6.2.2 – Características Físicas

A influência da concentração de cromo sobre as características físicas, densidade a verde D_v e densidade geométrica D_g , densidade aparente D_a e porosidade aparente P_a

após sinterização a 1200°C/2h das amostras dos sistemas FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 estão descritos na Tabela 6.5.

Analisando a Tabela 6.5, podemos verificar que a densidade a verde das amostras aumentou com a elevação da concentração de cromo. Os valores de densidade a verde relativa para os sistemas variou de 45% a 48%. Um leve aumento da densidade a verde foi observado para o sistema FCr0,20.

Tabela 6.5 – Características físicas das amostras FCr0,00; FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

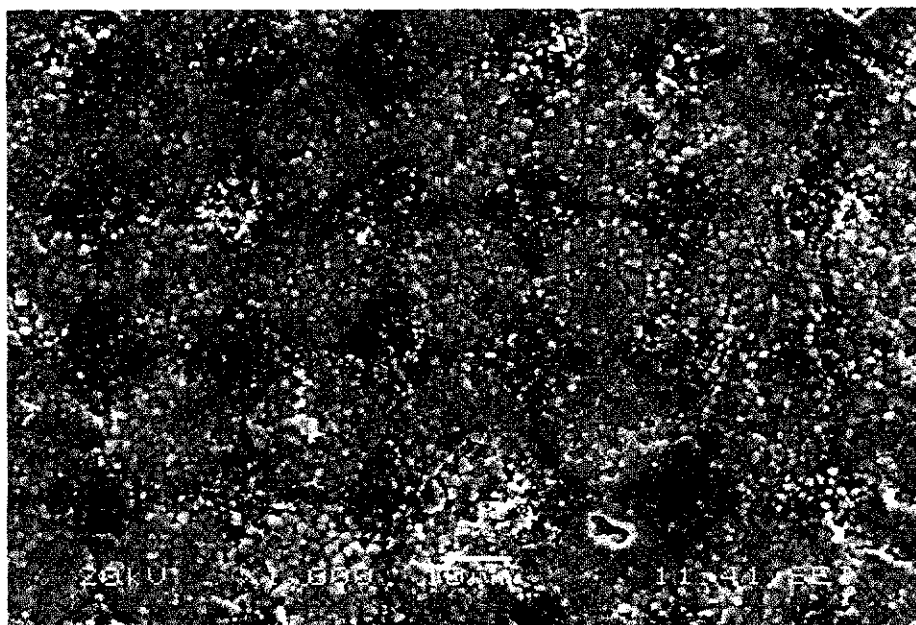
Sistemas	D_v (g/cm ³)	D_v/D_t (%)	D_a (g/cm ³)	D_a/D_t (%)	p_a (%)
FCr0,05	2,40	45,0	5,00	93,3	3,5
FCr0,10	2,41	45,0	4,67	87,1	11,1
FCr0,15	2,40	45,0	4,10	76,5	25,0
FCr0,20	2,55	48,0	4,55	85,0	18,2

Densidade Teórica (D_t) = 5,361 g/cm³ (ficha PCPDF 52-0278)

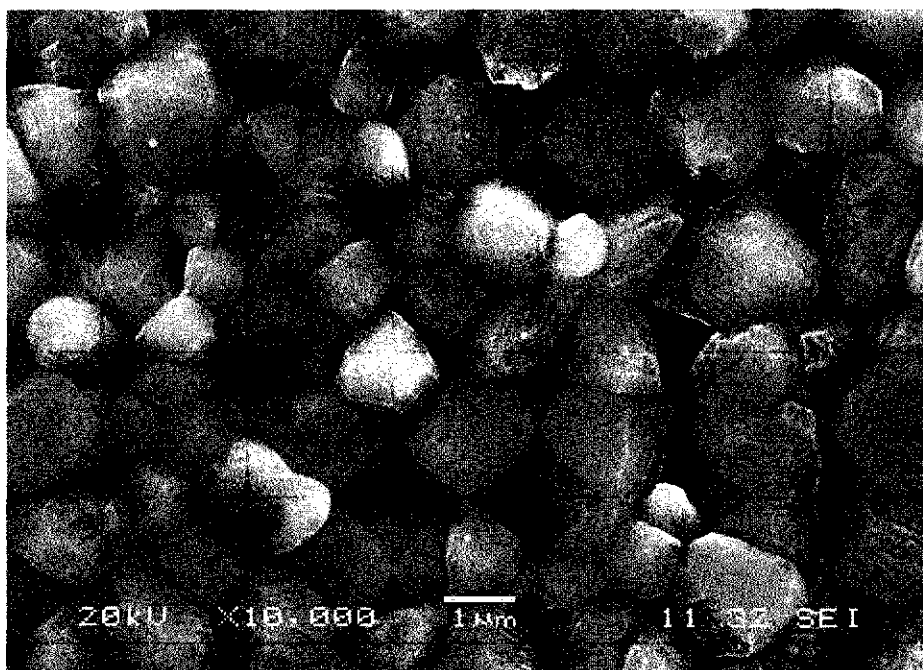
De acordo com os resultados da Tabela 6.5, podemos verificar que os valores de densidade a verde não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração de cromo. Quanto à densidade aparente, houve uma leve redução desse parâmetro, em torno de 9,0%, e um aumento na porosidade aparente de 81%, quando comparamos o sistema FCr0,05 com o sistema FCr0,20. No caso específico do sistema FCr0,15 observamos a menor densidade aparente e a maior porosidade aparente em relação aos sistemas estudados. Este comportamento divergente, principalmente com relação ao sistema FCr0,20, o que possivelmente pode ter sido causado por defeitos de fissuras e/ou trincas nas amostras deste sistema após sinterização proveniente da compactação das amostras e que não foi observado macroscopicamente. Estes defeitos podem contribuir drasticamente para o aumento da porosidade e consequentemente na redução da densidade aparente das amostras. De uma maneira geral, estes resultados são importantes, pois mostra que o aumento da concentração de cromo contribuiu para o aumento na porosidade inter e intragranular, o que vai interferir diretamente nos resultados magnéticos das amostras.

6.2.3 – Características Microestruturais

As Figuras 6.10, 6.11, 6.12 e 6.13 mostram as microestruturas das amostras dos sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 obtidas por microscopia eletrônica de varredura após sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

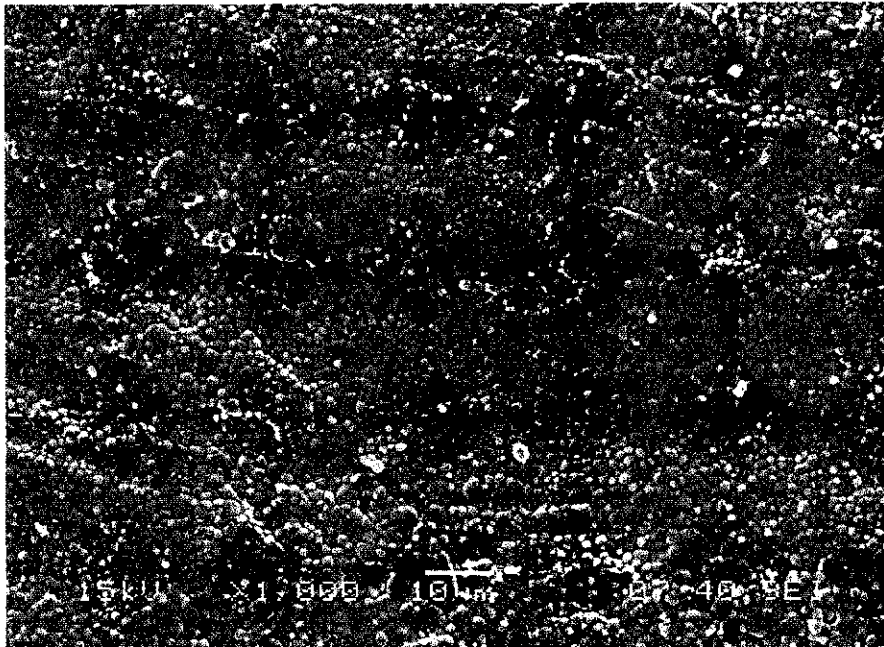


(a)

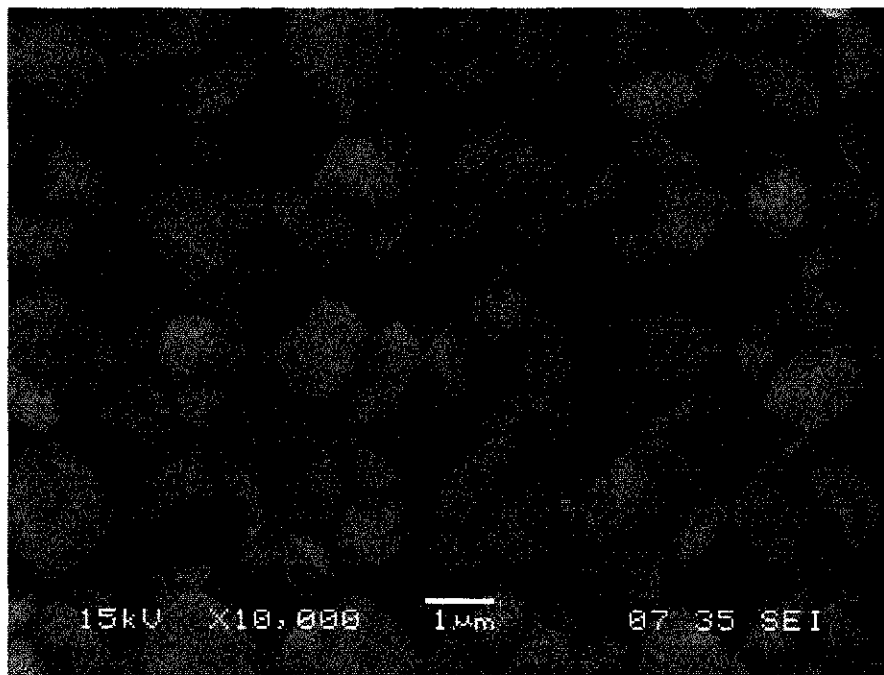


(b)

Figura 6.10 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do sistema FCr0,05 sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1K e (b) x 10K.

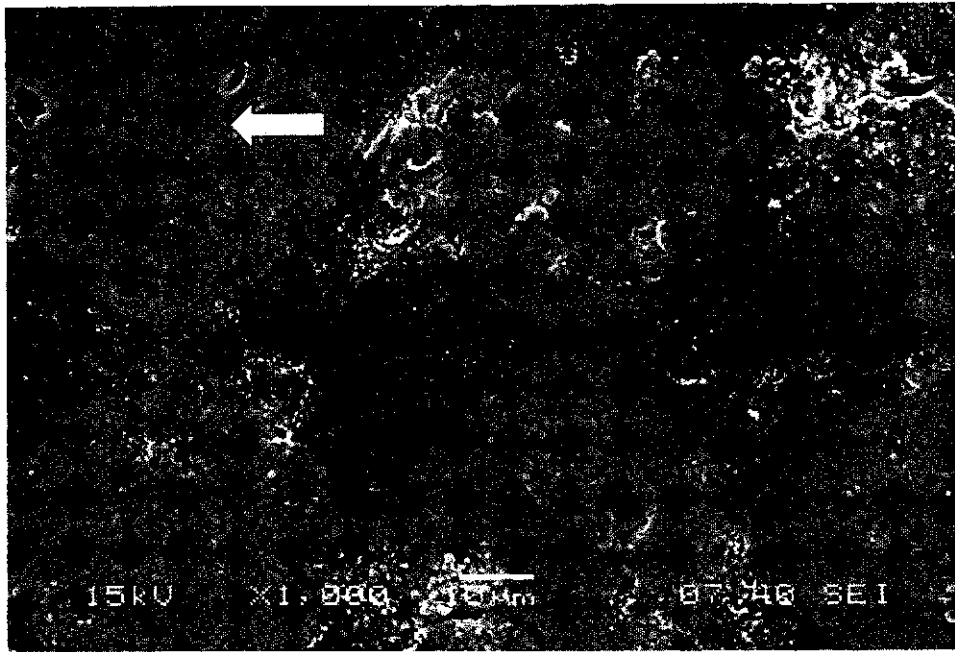


(a)

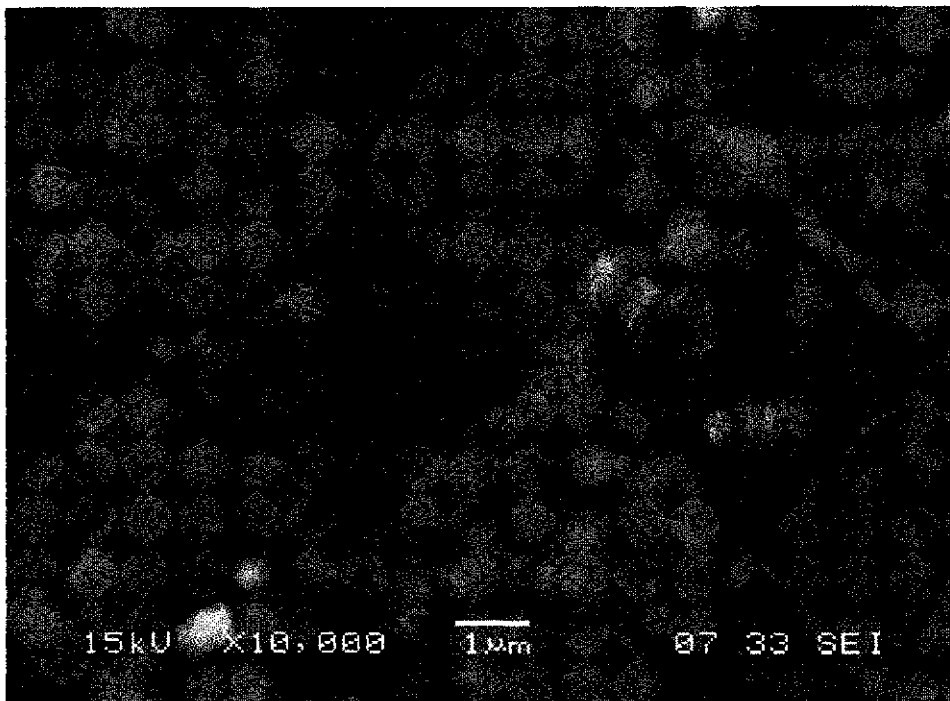


(b)

Figura 6.11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr_{0,10} sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1K e (b) x 10K.

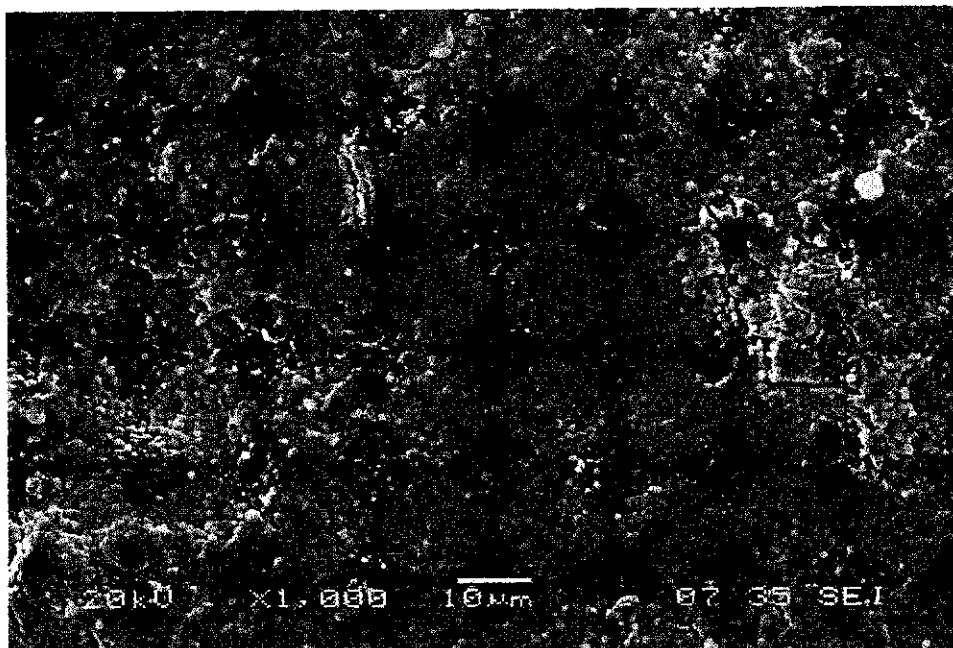


(a)

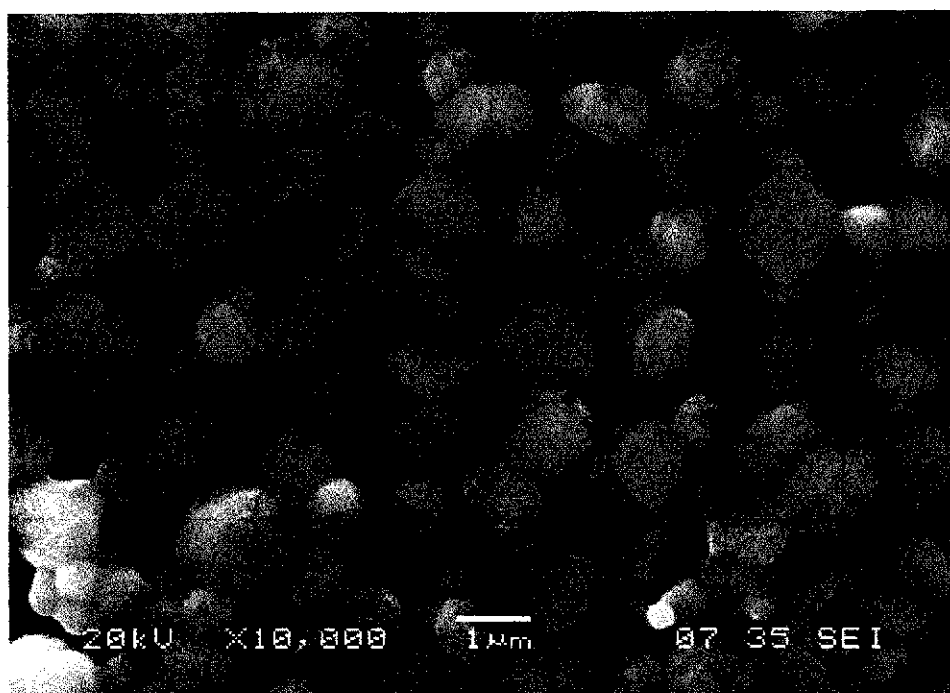


(b)

Figura 6.12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr_{0,15} sinterizado a 1200°C/2h. (a) x 1Ke (b) x 10K.



(a)



(b)

Figura 6.13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o sistema FCr_{0,20} sinterizado a 1200°C/2h. (a) x1 K e (b) x 10K.

De um modo geral, observou-se um aumento na porosidade e no tamanho de grãos para todas as amostras dos sistemas estudados.

Por meio das Figuras 6.10a e 6.10b (sistema FCr0,05) observamos uma microestrutura homogênea com uma estreita distribuição de tamanho de grãos. Também foi observada a presença de poros intergranulares. Os grãos apresentaram forma aproximadamente hexagonal com tamanho médio de $1,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (Figura 6.10b). Para este sistema observamos por meio das características físicas avaliadas uma densidade relativa de 93,3% da densidade teórica e uma porosidade aparente de aproximadamente 3,5%.

As Figuras 6.11a e 6.11b mostram as microestruturas das amostras para o sistema FCr0,10. Por meio das micrografias, podemos observar também uma microestrutura homogênea de grãos com formato aproximadamente hexagonal com tamanho médio de $0,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$ e presença de poros intergranulares, porém em maior proporção quando comparado com as amostras do sistema FCr0,05. Isto está em concordância com o resultado de densidade relativa obtida para este sistema, que foi de 87,1% da densidade teórica e porosidade aparente em torno de 11,1%, valores menores quando comparado ao sistema FCr0,05.

As Figuras 6.12a e 6.12b apresentam as micrografias correspondentes as amostras do sistema FCr0,15. Por meio da Figura 6.12a é possível observar regiões na microestrutura com crescimento de grãos grandes com porosidade inter e intragranular - poros presos dentro e entre os grãos (como indicado pela seta) e regiões com aglomerados de grãos menores, com presença de rachaduras e porosidade intergranular. Este comportamento não foi observado nas amostras dos sistemas anteriores avaliados. Comparando as micrografias das Figuras 6.12a com as micrografias das Figuras 6.11a e 6.10a podemos afirmar que o sistema FCr0,15 resultou em uma microestrutura heterogênea. A Figura 6.12b mostra a microestrutura de uma região específica de grãos de tamanho homogêneos localizado na região central da micrografia da Figura 6.12a. Nesta região específica observamos uma microestrutura homogênea de grãos com formato aproximadamente hexagonal. O tamanho de grão médio obtido por meio das micrografias incluindo a região de grãos grandes e região de grãos menores foi de $0,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Este sistema FCr0,15 apresentou uma densificação de 76,5%. Comparando estes resultados microestruturais com os resultados físicos podemos observar uma concordância entre eles, visto este sistema ter apresentado porosidade aparente de 25%, trincas, poros e regiões localizadas com crescimento exagerado de grãos provocando heterogeneidade microestruturais

As Figuras 6.13a e 6.13b corresponde a microestrutura do sistema FCr_{0,20} onde podemos observar de uma forma geral homogeneidade dos grãos, os quais apresentam-se de forma aproximadamente hexagonal com tamanho médio de $1,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Como também foi possível observar a presença de fissuras, trincas e poros intergranulares. Não foi observada a presença de poros intragranular (poros presos dentro do grão) como observado no sistema FCr_{0,15} (Figura 6.12a). Estes resultados estão em concordância com os resultados de densidade relativa e porosidade aparente obtida para as amostras desse sistema, que foi de 85,0 e 18,2%, respectivamente.

Por meio das Figuras 6.10b, 6.11b e 6.12b se observam na superfície dos grãos linhas com direções preferenciais, que indicam a direção de alinhamento dos grãos (estruturas de domínios magnéticos discretos que se orientam espontaneamente no interior do grão na ausência do campo magnético aplicado, o que caracteriza estes materiais como ferrimagnéticos) ou possivelmente são planos cristalográficos que aparecem superficialmente após o tratamento térmico. Exceto na microestrutura referente ao sistema FCr_{0,20} onde não observou-se a presença dessas linhas. Esta ausência das linhas pode ser atribuída ao fato de a direção da parede de domínio ou do plano cristalográfico ser paralela ao plano da superfície, então a parede ou o plano torna-se invisível na superfície. Porém, observou-se bem definido a orientação dos cristalitos no interior dos grãos mostrando que são policristalinos. Para este sistema o tamanho de cristalito médio foi de 65 nm. Se o tamanho de grão médio foi em torno de $1,3 \mu\text{m}$ (1300 nm), isto equivale a aproximadamente 20 cristalitos para um grão, em média.

Comparando o tamanho de grão médio obtido por meio das micrografias, a densidade relativa e porosidade aparente obtido pelo método de Arquimedes para o sistema FCr_{0,05} com o sistema FCr_{0,15} observamos uma redução de 33,3 e 18% e um aumento na porosidade aparente de 86,0%, respectivamente.

O tamanho de grão médio obtido para o sistema FCr_{0,15} ($0,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$) foi muito inferior ao reportado por Costa et al.(2003) quando estudaram as ferritas Ni-Zn ($2 \mu\text{m}$) obtidas por reação de combustão e sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. Para os quatro sistemas estudados, o valor de tamanho de grão médio foi inferior aos valores do tamanho de grão relatado por Torquato (2006) quando estudou as ferritas Ni-Zn dopadas com cobre com concentrações variando de $0,1 < x < 0,4$ sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$, obtidas por reação de combustão que variou de 2,2 a $2,8 \mu\text{m}$ e relatado por Mona Mouallem-Bahout et al. (2005) quando avaliaram amostras de ferrita de composição

nominal $Z_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 < x < 1$) sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/15\text{h}$, os quais resultaram em tamanho de grão de $1000\ \mu\text{m}$.

A Figura 6.14 mostra os histogramas e curvas de distribuição Lorentz para o tamanho de grãos para os sistemas FCr0,05, FCr0,10, FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.

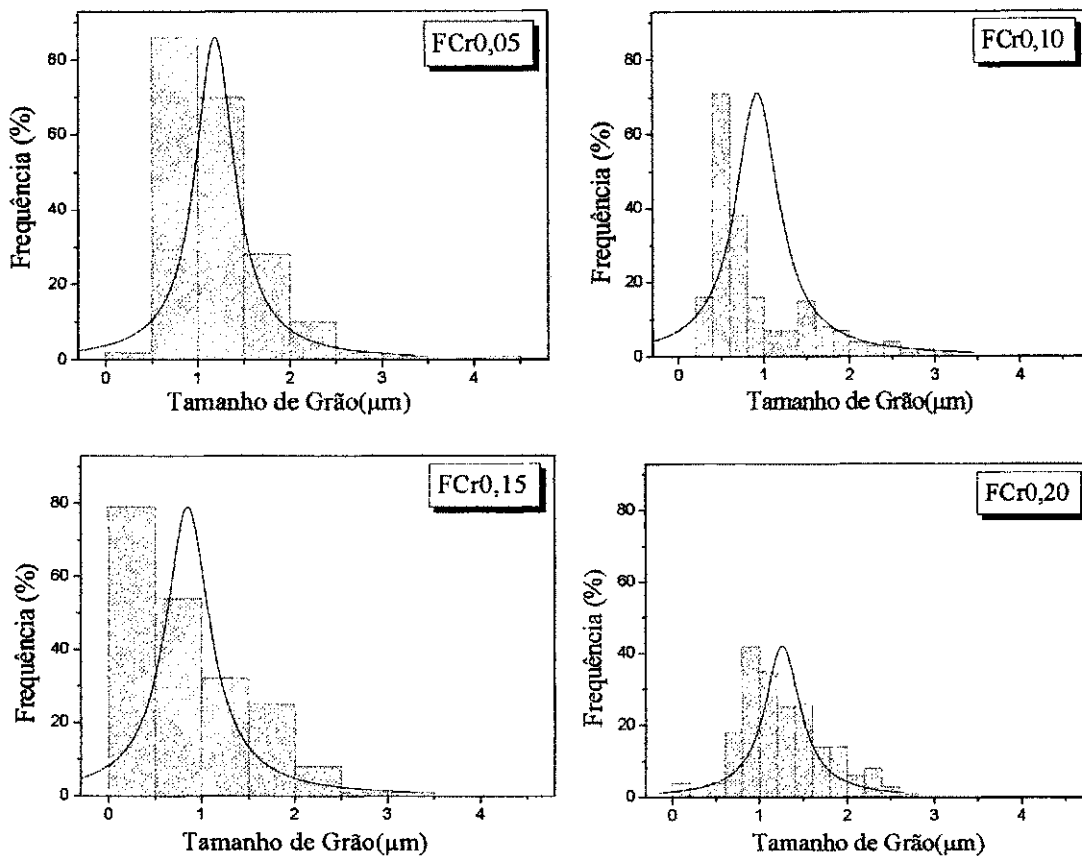


Figura 6.14 – Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de grãos dos sistemas sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. (a) FCr0,05, (b) FCr0,10, (c) FCr0,15 e (d) FCr0,20.

De acordo com a Figura 6.14 podemos observar uma distribuição de tamanho de grão estreita para o sistema FCr0,05, o que indica uma boa homogeneidade da microestrutura e nos tamanhos de grãos. Para os demais sistemas observamos uma distribuição de tamanho de grãos mais larga o que indicou uma menor homogeneidade na microestrutura e no tamanho de grão destes sistemas. Porém, a distribuição mais larga foi observada para o sistema FCr0,10. Por meio das micrografias e das características físicas avaliadas para os sistemas em estudo era de se esperar a distribuição mais larga indicando a microestrutura menos homogênea para o sistema

FCr0,15. Isto, possivelmente ocorreu, quando durante a medida do tamanho de grão usando o analisador de imagens, as micrografias com aumento suficiente para realização da medida não ter apresentado a formação de grãos com crescimento exagerado. Só sendo possível observar em aumentos de 1000 vezes.

6.2.4 – Características Magnéticas

A Figura 6.15 apresenta a dependência da magnetização específica σ em função do campo magnético aplicado H para os sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min. Por meio dessas curvas foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r ou σ_r) e magnetização de saturação (M_s ou σ_s).

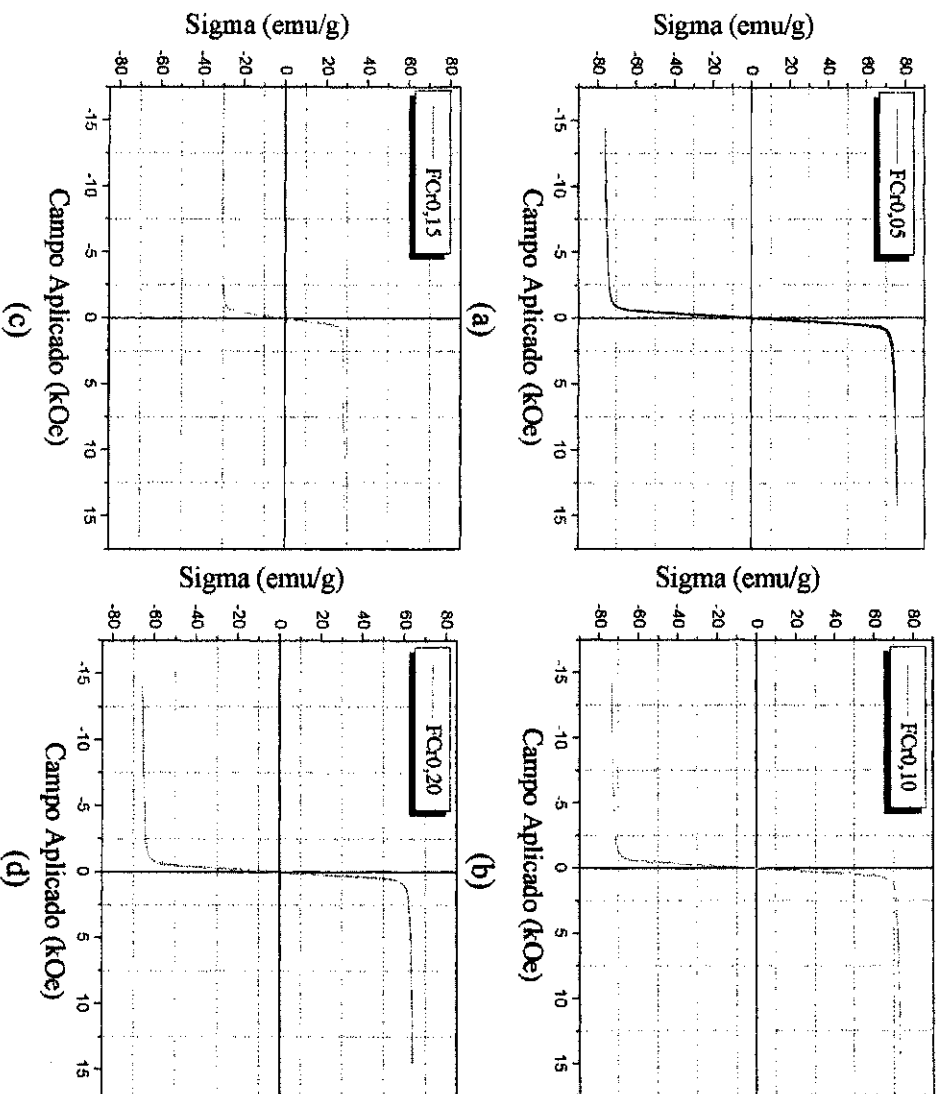


Figura 6.15 – Histereses magnética dos sistemas: a) FCr0,05; b) FCr0,10; c) FCr0,15 e d) FCr0,20 sinterizados a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Por meio Figura 6.15, é possível verificar que todos os sistemas apresentam um comportamento de materiais magnéticos moles, com ressalva para o sistema FCr0,05 que apresentou um comportamento magneticamente mole melhor quando comparado aos demais sistemas.

A Figura 6.16 mostra os pontos experimentais e a curva de tendência a magnetização de saturação e o campo coercivo em função da concentração de cromo para os sistemas em estudo.

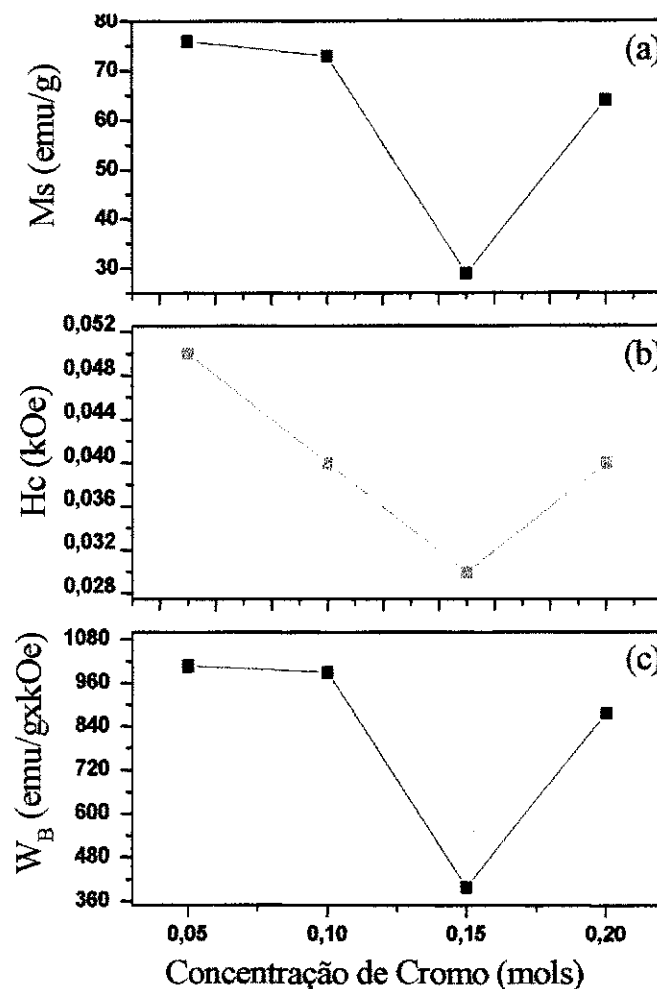


Figura 6.16 – Variação da magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e a área de perda (WB) em função da concentração de cromo.

Analisando as Figura 6.16 podemos observar que de uma forma geral a magnetização de saturação, o campo coercivo as perdas calculadas pela área do laço de histerese tenderam a diminuir com o aumento da concentração de cromo no sistema com valores variando de 76,0 para 64 emu/g, 0,05 para 0,04 kOe, e 1007,37 para 875,74

W_B (emu/g x kOe). Isto corresponde a uma redução desses parâmetros de 16, 20 e 13,1% respectivamente, quando comparamos os sistemas FCr0,05 com o sistema FCr0,20, mostrando que houve uma redução significativa das perdas magnéticas com a adição do cromo. A redução de 16% na magnetização já era esperada, pois de acordo com a magnetização intrínseca teórica calculada para a rede do espinélio inverso, os valores de magnetização para o sistema F0,00 é 48,0 μ_B e para o sistema F0,20 é 44,8 μ_B , o que equivale uma redução 6,7%. A redução observada experimentalmente foi mais pronunciada devido a outros fatores associados, como por exemplo, a anisotropia magnetocristalina, perdas por corrente de fuga, e também pelo fato que os cálculos teóricos são realizados considerando a temperatura de 0°C (273K) enquanto que os cálculos experimentais são realizados a 27°C (300K). Esta diferença de temperatura causa agitação molecular nos spins contribuindo fortemente para a redução mais acentuada na magnetização de saturação. Diante disso, podemos dizer que a dopagem com cromo foi efetiva, visto que ocorreu uma redução bastante significativa nas perdas com pequena redução na magnetização. Os valores detalhados desses parâmetros estão descritos na Tabela 6.6.

Diniz et al. (2006) quando estudaram a influência do tratamento térmico na estrutura, morfologia e propriedades magnéticas da ferrita pura ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) obtiveram uma magnetização de saturação de 77,8 emu/g para os pós sinterizados a 1200°C utilizando um becker tipo pirex como recipiente. Comparando o sistema FCr0,20 com a ferrita pura obtida por Diniz et al., observamos uma diminuição na magnetização de saturação, em torno de 18,1%.

Tabela 6.6 – Parâmetros de histerese dos sistemas FCr0,05; FCr0,10; FCr0,15 e FCr0,20 sinterizados a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Sistemas	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	M_r/M_s	W_B (emu/g x kOe)
FCr0,05	76,00	4,37	0,05	0,06	1007,37
FCr0,10	73,01	4,97	0,04	0,06	989,65
FCr0,15	29,01	1,66	0,03	0,05	399,51
FCr0,20	64,00	4,64	0,04	0,07	875,74

Segundo Bueno et al. (1997), a magnetização e a permeabilidade aumentam pela facilidade do deslocamento reversível da parede de domínios e, para ocorrer esse deslocamento, é necessário que a energia do campo externo aplicado seja maior que a energia de fixação da parede. Assim, maior tamanho de grão, menor será a área de contorno de grão e mais fácil será o deslocamento da parede de domínios conseqüentemente, maior será a magnetização e a permeabilidade inicial. Então, tanto a magnetização quanto a permeabilidade apresentam uma dependência direta com o tamanho de grão. A porosidade intergranular (no contorno de grão) também é indesejável, pois esta também impede o movimento da parede de domínios comprometendo essas propriedades. As perdas por histerese são menores para ferritas de grãos maiores, devido à dependência da coercividade com o tamanho de grão, ou seja, maior tamanho de grão, menor será a parede de domínio para desmagnetização, conseqüentemente menor será a força coerciva, levando a uma menor área do laço de histerese (ZNIDARSIC et al., 1996). Porém, deve-se ressaltar também que a magnetização e a permeabilidade dependem da característica intrínseca do material, sendo, portanto, dependentes da composição e distribuição dos cátions na rede espinélio nos sítios tetraédricos e octaédricos.

De acordo com os dados de magnetização da Figura 6.15 verificamos que os valores de magnetização foram decorrentes da contribuição intrínseca e extrínseca do material. Então, podemos observar que o menor valor de magnetização de saturação observado, foi para o sistema FCr_{0,15} e o maior para o sistema FCr_{0,05}. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por MEV. Como já discutido anteriormente o sistema FCr_{0,15} (Figura 6.12a) apresentou uma microestrutura heterogênea com regiões de crescimento de grãos grandes, porosidade intra e intergranular (poros presos dentro e entre os grãos), e grãos com direções preferenciais (Figura 6.12b). Este comportamento anormal da microestrutura prejudicou consideravelmente os parâmetros magnéticos. Portanto era de se esperar que este sistema apresentasse os menores valores dos parâmetros magnéticos. Já o sistema FCr_{0,05} apresentou uma microestrutura homogênea, com uma estreita distribuição de tamanho de grãos e poucos poros intergranulares, os quais favoreceu a obtenção dos melhores valores dos parâmetros magnéticos para este sistema.

Pal et al. (1996) quando estudaram as propriedades magnéticas e elétricas das ferritas Ni-Zn dopadas com óxido de bismuto de composição Ni_{0,5}Zn_{0,5}Bi_xFe_{2,0-x}O₄, com

$0 \leq x \leq 0,2$ ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15$ e $0,20$ mols) sintetizadas por rota de solução observaram uma diminuição da magnetização e da condutividade elétrica com o aumento da concentração de bismuto de 77,5 para 49,2 emu/g e valores constantes de campo coercivo para todas as amostras prensadas e sinterizadas a 925°C por 3h. Similar comportamento foi observado por Torquato (2006) quando investigou o efeito da temperatura de sinterização de 1000 e 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min sob a microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. O autor observou que para ambas as temperaturas de sinterização a magnetização de saturação diminuiu com o aumento da concentração de cobre no sistema ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Porém ele observou que o aumento de 200°C na temperatura de sinterização não ocasionou aumento na magnetização de saturação para os sistemas com 0,3 e 0,4 mols de Cu, enquanto que para os sistemas com 0,20 e 0,30 mol de Cu foi observada uma redução. Estes resultados derrubaram as expectativas do autor, uma vez que, como há um aumento no tamanho dos grãos e uma diminuição da porosidade aparente era de se esperar um aumento nestes parâmetros. Portanto a formação de fase líquida nos contornos de grão e o aumento do tamanho dos poros intragranulares favoreceu a redução nestes parâmetros magnéticos. No entanto, o aumento da temperatura de sinterização de 1000 para 1200°C não alterou os parâmetros magnéticos, porém foram observadas mudanças bruscas nos parâmetros microestruturais.

CAPÍTULO VII

7. CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi possível mostrar a viabilidade de se obter pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo a partir da síntese por reação de combustão e a sinterização das ferritas a 1200°C. As conclusões mais importantes referentes a esta dissertação foram:

- A temperatura da chama máxima de combustão aumentou com a elevação da concentração de cromo.
- Os pós obtidos por reação de combustão apresentaram formação de fase cristalina ferrita espinélio inverso, com tamanho de cristalito variando de 22 a 26 nm, uma evidência de que a síntese é eficaz na produção de pós nanométricos.
- Para todas as composições estudadas, houve formação de aglomerados moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals) de nanopartículas. Entretanto, para os pós com maior teor de cromo, a morfologia dos aglomerados foi menos heterogênea e com tamanhos menores dos aglomerados.
- O aumento da concentração de cromo no sistema ferrita Ni-Zn causou uma diminuição na magnetização de saturação de 53 para 42,4 emu/g e no campo coercivo de 0,21 para 0,09 kOe para os sistemas FCr0,00 e FCr0,20 respectivamente. Portanto, a dopagem com cromo foi efetiva na redução das perdas por histerese, mesmo considerando a redução de 20% sofrida para a magnetização de saturação.
- A temperatura de Curie apresentou uma tendência crescente até 0,15 mols de cromo no sistema ferrita Ni-Zn. A partir desse ponto foi observada uma diminuição desse parâmetro.
- Os resultados por difração de raios X das amostras sinterizadas a 1200°C apresentaram apenas a formação da fase cristalina cúbica do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn-Cr para todos os sistemas estudados. De acordo com o limite de detecção dos raios X que é de 5%, não foi observada a presença de outras fases secundárias, especificamente a hematita (α -Fe₂O₃).

- O tamanho de cristalito diminuiu com a elevação da concentração de cromo no sistema. A diminuição foi em torno de 11,0 % quando comparamos o sistema FCr_{0,05} com o sistema FCr_{0,20}. Quanto ao parâmetro de rede, foi possível observar que houve uma tendência quase que linear na diminuição com o aumento da concentração de cromo.
- Os valores de densidade a verde não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração de cromo. Com relação à densidade geométrica, o aumento da concentração de cromo causou uma redução de 28,3%, quando comparamos o sistema FCr_{0,05} com o sistema FCr_{0,20}. Quanto à densidade aparente, houve uma leve redução desse parâmetro, em torno de 9,0%, e um aumento na porosidade aparente de 84 %, quando comparamos os mesmos sistemas.
- Para todos os sistemas estudados observou-se um aumento na porosidade aparente e no tamanho de grãos.
- Por meio dos parâmetros magnéticos foi possível verificar que todos os sistemas apresentam um comportamento de materiais magnéticos moles, com uma diminuição da magnetização de saturação de 76 para 64 emu/g e no campo coercivo de 0,05 para 0,04 kOe para os sistemas FCr_{0,05} e FCr_{0,20}, respectivamente. Portanto, a dopagem com cromo foi efetiva na redução das perdas por histerese, mesmo considerando a redução de 16% sofrida para a magnetização de saturação.
- Os parâmetros magnéticos como a magnetização de saturação, campo coercivo e perdas por histerese diminuíram com a elevação da concentração de cromo nos sistemas ferrita Ni-Zn.
- De uma forma geral a dopagem com o cromo na ferrita Ni-Zn contribuiu fortemente para redução das perdas magnéticas, o que torna estes sistemas adequados para utilização como dispositivos magnéticos moles de alta frequência. A dopagem com 0,05 mols de cromo foi a concentração mais viável para a produção destes dispositivos.

CAPÍTULO VIII

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, A. S., ARDISSON, J., MACEDO, W. A. A. Propriedades magnéticas de ferrita de níquel e zinco. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41, **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, vol. 1, pp. 142-145, 1997.

ANIL KUMAR, P. S. Low temperature synthesis of $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ powder and its characterization. **Materials Letters**, vol. 27, pp. 293-296, 1996.

ANURADHA, T. V., RANGANATHAN, S., MIMANI, T. and PATIL, K. C. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, vol. 44, pp. 2237-2241, 2001.

ARUNA, S. T., PATIL, K. C. Synthesis and properties of nanosize titânia. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol. 4, n. 3, pp. 175 -179, 1996.

BARROS, B. S., COSTA, A. C. F. M., MIMINAMI, R. H. A. G. and GAMA, L. Preparation and characterization of spinel MCr_2O_4 (M = Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction. **Journal of Metastable and nanocrystalline Materials**, vol. 20-21 pp.325-332, 2004.

BERCOFF, P. G., BERTORELLO, H. R. Localized canting effect in Zn-substituted Ni ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 213, pp. 56-62, 2000.

BHISE B. V., DONGARE M. B., PATIL S. A., SAWANT S. R. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, vol. 10, pp. 922-924, 1991.

BONGERS, P. F., STUYTS, A., GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. **Materials Science and Engineering**, vol. 3, pp. 319-331, 1968.

BUENO, A. R., GOMES, L. C. F. L., NÓBREGA, M. C. S. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S. P., vol.1, pp. 135-138, 1997.

CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Ed.). Physical metallurgy. North-Holland: Physics Publishing, 1983.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Quinta Edição, Edditora LTC, Rio de Janeiro, 2002.

CANDEIA, R. A. Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos a Base de Ferritas, Dissertação de Mestrado, DQ-UFPB, 2004.

CHEN, C. W. Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials. New York: Dover Publications, 1986.

CHIKAZUMI, S. Physical Ceramics – Principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley & Sons, pp. 49-58, 1997.

CHYI-CHING HWANG, JIH-SHENG TSAI, TING-HAN HUANG. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates – investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism, **Materials Chemistry and Physics**, vol.93, pp. 330-336, 2005.

COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. 2002-221 p. **Tese** (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

COSTA, A. C. F. M., DINIZ, A. P. A., GAMA, L., MORELLI, M. R. AND KIMINAMI, R. H. G. A., Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthesization rotes, **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, vol. 20-21 pp. 582-587, 2004.

COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm, **Cerâmica**, vol. 49, nº 311, pp. 1-11, 2003a.

COSTA, A. C. F. M., TORTELLA, E., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 256, pp.174-182, 2003b.

COSTA, A.C. F. M., MORELLI, M., KIMINAMI, R. H., Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices. Ed. **Americam Scientific Publishers**, 2007, accept.

CULLITY, B. D. Introduction to magnetic materials. London: Addison – Wesley Publishing, 1972.

DATE, S. K., DESHPANDE, C. E. Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites - An overview. **Indian Journal of Chemistry**, vol. 35A, pp. 353-365, 1996.

DINIZ, A. P., VIEIRA, L. G. F., BARROS, B. S., GAMA, A. M., COSTA, A. C. F. M. Influência do tratamento térmico na estrutura, morfologia e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. III Encontro de Iniciação Científica do programa PIBIC – UFCG – CNPq, 2006.

EL-SAYED A. M. Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites. **Ceramics International**, vol. 28, pp. 651-655, 2002.

EL-SAYED, A. M. Eletrical conductivity of nickel-zinc and Cr substituted nickel-zinc ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 82, pp. 583-587, 2003.

FAIRWEATHER, A., ROBERTS, F. F., WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on progress in physics**, n. 15, pp. 142-172, 1952.

FOLKS, L., WOODWARD, R. C. The use of MFM for investigating domain structures in modern permanent magnet materials, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 190, n° 1, pp.28-41, 1998.

FREITAS, N. L., FAGURY-NETO, E., LIRA, H. L., KIMINAMI, R. H. G. A., COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α -Al₂O₃ powders, **Materials Science Forum**, vol. 530-531, pp. 631-636, 2006.

FUMO, D. A., JURADO, J. R., SEGADÃES, A. M., and FRADE, J. R., Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites, *Materials Research Bulletin*, vol. 32, nº10, pp. 1459-1470, 1997.

GAMA, A. M. Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn+Zn na temperatura de Curie de ferritas do tipo $(\text{Mn+Zn})_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\delta}$, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, 2003.

GAMA, L., DINIZ, A. P., COSTA, A. C. F. M., REZENDE, S. M. Magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with samarium, *Physica B*, vol. 384, pp. 97-99, 2006.

HECK, C. *Magnetic materials and their applications*. Hungary: Butterworth & Co., pp. 472-492, 1967

HOGAN, C. L. Ferromagnetic faraday effect at microwave frequency and its applications – The Microwave Cylator. *System Tecnology Journal*. vol.31, pp.1-31, 1952.

HUHEEY, J. E., *Química Inorgânica Princípios de Estructura y Reactividad*, Editora Harla S.A., México 1981.

HWANG, C.-C., TSAI, J.-S., HUANG, T.-H. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates-investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, pp. 330-336, 2005.

HWANG, C.-C., WU, T.-Y., WAN J., TSAI, J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Materials Science Engineering B*, vol 111, pp. 49-56, 2004.

ISHINO, K., NARUMIYA, Y. Development of magnetic ferrites: control and application of losses. *Ceramic Bulletin*, vol. 66, n. 10, pp. 1469-1474, 1987.

JACOBO, E. S., FANO, W. G., RAZZITE, A. C. The effect of rare substitution on the magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{M}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (M: rare earth). **Physica B** (in press), 2002.

JAIN, G. C., DAS, B. K. & GOEL, N. C. Grain growth during sintering of Mn-Zn-Fe ferrites. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, vol. 14, pp. 87-92, 1976.

JAIN, S. R., ABIGA, K. C., VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and flame**, vol. 40, pp. 71-79, 1981.

KATO, Y., TAKEI, T. Characteristics of metallic oxide magnetic. **Journal of the institute Electronic Engineering of Japan**, vol. 53, pp. 408-412, 1933.

KHEDR, M. H., OMAR, A. A., NASR, M. I, SEDEEK, E. K. Effect of firing temperature and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by wet and dry methods, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 76, pp. 203-208, 2006.

KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders. **Kona Powder and Particle**, vol. 19, pp. 156-165, 2001

KIMINAMI, R. H. G. A., FOLZ, D. C., and CLARK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Journal of the American Ceramic Society Bulletin**, vol. 70, n. 3, pp. 63 - 67, 2000.

KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. Rio de janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1976.

KLUNG, H., ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

KUZNETSOV, M. V., PANKHURST, Q. A., PARKIN, I. Self-propagation high-temperature synthesis of lithium-chromium ferrites $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2.0$). **Journal Physics D: Applied Physics**, vol. 31, pp. 2886-2893, 1998.

LAISHRAM, R., PRAKASH, C. Magnetic properties of Cr^{3+} substituted Li-Sb ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 305, pp. 35-39, 2006.

LEE, J. D. Química Inorgânica, Quarta Edição, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1997.

LELIS, M. F. F. Ferritas dopadas com níquel e cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono, **Tese de Doutorado**, UFMG, 2003.

LOUER, D. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalchimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

MANGALARANJA, R. V., ANANTHAKMAR, S., MANOHAR, P., GNANAM, AWANO, F. D. M. Characterization of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ synthesized by flash combustion technique. **Materials Science and Engineering A**, vol. 367 pp. 301-305, 2004.

MASTI, S. A., SHARMA, A. K., VASAMBEKAR, P. N., VAINGANKAR, A. S. Influence of Cd^{3+} and Cr^{3+} substitutions on the magnetization and permeability of magnesium ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 305, pp. 426-439, 2006.

McCURRIE, R. A. Ferromagnetic Materials Structure and Properties. London: University of Bradford, 1994.

MICHALOWSKY, L. Manganese-Zinc ferrites: Market and potential – further improvement of properties, in: **Soft Magnetic Materials 98**, Gorham/intertech, Barcelona, 1998.

MONA MOUALLEM-BAHOUT, SARAH BERTRAND, OCTAVIO PEÑA, Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 178 pp. 1080-1086, 2005.

NÉEL, L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetic and antiferrimagnetic (in France). **Annuel Physique**, Paris, vol. 3, pp. 173-198, 1948.

NIE, J., LI, H., FENG, Z., HE, H. The effect of nano-SiO₂ on the magnetic properties of the low power loss manganese-zinc ferrites, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 265, n° 2, pp. 172-175, 2003.

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**, vol. 301, pp. 292-300, 2006.

PAL, M. BRAHMA, P. CHAKRAVORTY, D. Magnetic and electrical properties of nickel-zinc ferrites doped with bismuth oxide. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 152, pp. 370-374, 1996a.

PAL, M., BRAHMA, P., CHAKRAVORTY, D., BHATTACHARYYA, D., MAITI, H. S. Nanocrystalline nickel-zinc ferrite prepared by the glass-ceramic route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 164, pp. 256-260, 1996b.

PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 171-183, pp. 215-216, 2000.

PARVATHEESWARA RAO, B., CHONG-OH KIM, CHEOLGI KIM. Influence of V_2O_5 additions on the permeability and power loss characteristics of Ni-Zn ferrites, **Materials Letters**, vol. 61 pp.1601-1604, 2007.

PARVATHEESWARA RAO, B., SUBBA RAO, P. S. V., RAO, K. H. X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites, **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 33, n° 6, pp. 4454-4458, 1997.

CUNHA, F. A. P., Síntese, caracterização morfológica e magnética de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre por reação de combustão, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, PB, 2004.

RANA, M., ISLAN, M., ABBAS, T. The magnetic interaction in Zn-substituted manganese ferrites. **Solid State Communications**, vol. 99, n. 1, pp. 43-45, 1996.

RANE, K. S., VRENKAR, V. M. S., SAWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates. **Journal of Materials Science Materials Electronics**, vol. 10, pp. 133-140, 1999.

RAVINDER, D., KUMAR R. G., VENUDHAR, Y. C. High-temperature thermoelectric power studies of copper substituted nickel ferrites. **Journal of alloys and compounds**, vol. 363, pp. 6-9, 2004.

REZENDE, S. M. A física de materiais e dispositivos eletrônicos, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, pp. 922-924, 1991.

REZENDE, S. M. A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, pp. 392-411, 1996.

REZLESCU, N., REZLESCU, E. The influence of iron substitutions by R ions in a nickel zinc ferrite. *Solid State Commun*, vol. 88, pp. 139-141, 1993.

REZLESCU, N., REZLESCU, L., POPA, P.D., and REZLESCU, E. Influence of additives on the properties of a Ni-Zn ferrite with low curie point. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 215-216, pp. 194-196, 2000.

RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um Primeiro Contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, nº 3 pp. 305, 2000.

ROBERT, C. O., *Modern Magnetic Materials-Principles and Applications*, Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, pp. 129-130, 1942.

ROZMAN, M., and DROFENIK, M., Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites; **Journal American Ceramic Society**, vol. 78, nº 9, pp. 2449-55, 1995.

SANKPAL A. M., SURYAVANSHI, S. S., KAKATKAR, S. V., TENGSHE, G. G., PATIL, R. S., CHAUDHARI, N. D., SAWANT, S. R. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 186, pp. 349-356, 1998.

SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, nº 3, pp. 396, 2000.

SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 82, n. 2, pp. 269-280, 1999.

SURESH, K., PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine particle Mg-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, vol. 13, pp. 1712-1714, 1994.

TAKADATE, K., YAMAMOTO, Y., MAKINO, A., YAMAGUCHI, T., SASADA, I. Fine grained Mn-Zn ferrite for high frequency driving, **Journal Applied Physic**, vol. 83, pp. 6861-6863, 1998.

TORQUATO, R. A. Sinterização, Microestrutura e Propriedades Magnéticas de Ferrita Ni-Cu-Zn. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2006.

TSAY, C. Y., LIU, K. S., LIN, T. F., and LIN, I. N. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multiplayer chip inductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 209, pp. 189-192, 2000.

VERMA, A. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 192, pp. 271-276, 1999.

VERMA, A., GOEL, T. C., MENDIRATTA, R. G., KISHAN, P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 208, pp. 13-19, 2000.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, vol. 99, nº 6, pp. 1727-1735, 1955.

WANG, L., LI, F. S. Mössbauer study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 223, pp. 233-237, 2001.

WU, K. H., HUANG, W. C. Effect of varying the acid to metal ion ratio R on the structural and magnetic properties of SiO₂-doped Ni-Zn ferrite, **Journal of Solid State Chemistry**, vol.177, pp. 3052-3057, 2004.

WU, K. H., TING, T. H., LI, M. C., HO, W. D. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO₂-doped NiZn ferrite by using various fuels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 298, pp. 25-32, 2006.

YAN, C. H., XU, Z. G., CHENG, F. X., WANG, Z. M., SUN, L. D., LIAO, C. S., and JIA, J. T. Nanophased CoFe₂O₄ prepared by combustion method; **Solid State Communications**, vol. 111, n° 5, pp. 287-291, 1999.

ZHANG, Y., STANGLE, Y. G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal Materials**, vol. 9, pp. 1997-2004, 1994.

ZHENXING YUE, LONGTU LI, LI ZHOU, HONGGUO ZHANG, ZHILUN GUI. Preparation and characterization of NiCuZn ferrite nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gels. **Materials Science and Engineering B**, vol. 64, pp. 68-72, 1999.

ZHENXING, Y., JI, Z., LONGTU, L., HONGGUO, Z., ZHILUN, G. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 208, pp. 55-60, 2000.

ZHIYUAN, L., MAOREN, X., QINGQIU, Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of (Ni_{0.76}Zn_{0.24})O(Fe₂O₃)_{0.575} ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 219, pp. 9-14, 2000.

ZNIDARSIC, A., LIMPEL, M., DROFENIK, M. Effect of dopants on the magnetic properties of MnZn ferrites for high frequency power supplies, **IEEE Transactions on Magnetics**, vol. 31, n° 2, pp. 950-953, 1996.

CAPÍTULO IX

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as características morfológicas e magnéticas em composições intermediárias entre $0,10 < x < 0,15$ e $0,15 < x < 0,20$.
- Estudar o sistema com 0,15 mols de cromo, o qual apresentou uma discrepância em relação às medidas de magnetização de saturação.
- Avaliar o efeito de diferentes combustíveis na síntese de ferritas Ni-Zn sem e com dopagem do cromo.
- Avaliar nas ferritas Ni-Zn-Cr as medidas de refletividade e permeabilidade para aplicações em materiais absorvedores de radiação eletromagnética.
- Realizar análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para confirmar a característica nanométrica das partículas desses sistemas estudados.

CAPÍTULO X

10. TRABALHOS PUBLICADOS

V. J. Silva, A. P. A. Diniz, P. T. A. Santos, D. A. Vieira, A. C. F. M. Costa, D. R. Cornejo, L. Gama. *Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo*; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, 2 (2006) 09-17.

A. C. F. M. Costa, L. Gama, F. A. Portela, V. J. Silva, R. A. Torquato, R. H. G. A. Kiminami. *Ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por reação de combustão: síntese e caracterização*; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, 1 (2007) 10-17.

V. J. Silva, B. S. Barros, A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, L. Gama. *Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{1,9}Cr_{0,1}O_4$: síntese, morfologia e propriedades magnéticas*; **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBCiMat)** – Foz do Iguaçu, Paraná, Novembro 2006, CDROM dos anais do evento.

V. J. Silva, A. P. A. Diniz, A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, S. M. Rezende, L. Gama. *Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo*; **50º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)**, Blumenau, SC, Junho 2006, CDROM dos anais do evento.

V. J. Silva, A. C. F. M. Costa, A. P. A. Diniz, B. S. Barros, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, A. A. Azevedo, L. Gama. *Propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo*; **51º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)** – Salvador, BA, Junho 2007, CDROM dos anais do evento.

A. P. A. Diniz, V. J. Silva, A. C. F. M. Costa, A. M. Gama, M. C. Rezende, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, L. Gama. *Influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia e propriedades eletromagnéticas de ferrita Ni-Zn-Sm*; **51º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)** – Salvador, BA, Junho 2007, CDROM dos anais do evento.

Valmir J. Silva, Ana P. A. Diniz, Adriana M. Gama, Mirabel C. Rezende, Ruth II. G. A. Kiminami, Ana C. F. M. Costa. *Nanocompósitos de resina epóxi / ferritas Ni-Zn-Sm para materiais absorvedores de radiação eletromagnética*; **9º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)** – Campina Grande, PB, Outubro 2007. Trabalho completo aceito.

V. J. Silva, A. C. F. M. Costa, D. R. Cornejo, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama. *Structural and magnetic properties of the Ni-Zn-Cr ferrite*; **6th Brazilian MRS Meeting – SBPMat**, Natal, RN, 2007, (extended summary) accept.

A. C. F. M. Costa, V. J. Silva, A. P. Diniz, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, A. M. Gama, M. C. Rezende, L. Gama. *Ferritas Ni-Zn para uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico*; **IX Simpósio de guerra eletrônica (SIGE)** – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, São Paulo, Brasil, Setembro 2007. Trabalho completo aceito.

L. Gama, V. J. Silva, D. R. Cornejo, S. M. Rezende, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa. *Microstructure and characteristic magnetic of the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}M_xO_4$ (M: Sm and Cr) obtained by combustion reaction*; **VII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic materials and their Applications (LAW3M 2007)**, Rio de Janeiro, Brazil, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2007**.

A. C. F. M. Costa, V. J. Silva, D. R. Cornejo, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama. *Magnetic and structural properties of $NiFe_2O_4$ ferrite nanopowder doped with Zn^{+2}* ; **VII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications (LAW3M 2007)**, Rio de Janeiro, Brazil, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2007**.

V. J. Silva, A. P. A. Diniz, A. C. F. M. Costa, B. S. Barros, D. R. Cornejo, R. II. G. A. Kiminami, L. Gama. *Microstructure and characteristic magnetic of the $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}M_xO_4$ (M: Sm and Cr) obtained by combustion reaction*; **XIII Conference of Sociedade Portuguesa de Materiais (Materials 2007)**, Porto, Portugal, April 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal Materials Science Forum 2007**.

Lucianna Gama, Valmir José da Silva, Ana Paula Diniz, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Daniel Reinaldo Cornejo, Sergio Machado Rezende. *Ferritas Ni-Zn dopadas com cromo e samário: estudo do efeito dos dopantes nas características morfológicas e magnéticas*; **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada** – Sociedade Brasileira de Física (SBF), São Lourenço, MG, Maio 2007.

V. J. Silva, L. Gama, H. S. Ferreira, A. A. Costa, D. R. Cornejo, R. H. G. A. Kiminami, A. C. F. M. Costa. *Structural and magnetic properties of chromium-doped ferrite nanopowders*; **14th International Symposium on Metastable and Nano Materials (Ismanam 2007)**, Cofu, Greece, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Alloys and Compounds 2007**.

V. J. Silva, R. A. Torquato, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, L. Gama, A. C. F. M. Costa. *Nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with copper: Microstructure and magnetic properties*; **14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (Ismanam 2007)**, Cofu, Greece, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Alloys and Compounds 2007**.

P. T. A. Santos, V. J. Silva, A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami, A. A. Jesus, H. M. C. Andrade, L. Gama. *Preparation of $NiAl_{1,0}Fe_{1,0}O_4$ catalyst by the combustion reaction*; **14th International Symposium on Metastable and Nano Materials (Ismanam 2007)**, Cofu, Greece, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Alloys and Compounds 2007**.

A. C. F. M. Costa, A. P. Diniz, V. J. Silva, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, A. M. Gama, M. C. Rezende, L. Gama. *Calcinations temperature influence on the morphology and magnetic properties of Ni-Zn ferrite used to absorption electromagnetic energy*; **14th International Symposium on Metastable and Nano Materials (Ismanam 2007)**, Cofu, Greece, August 2007. Complete work submitted for publication in the **Journal of Alloys and Compounds 2007**.

V. J. Silva, R. H. G. A. Kiminami, D. R. Cornejo, S. M. Rezende, L. Gama, A. C. F. M. Costa. *Ni-Zn ferrites doped with Cr³⁺: synthesis for combustion reaction, characterization and magnetic properties*; **Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH 2007)**, Rio de Janeiro, Brazil. Complete work submitted for publication in the **Journal Materials Science Forum 2007**.

A. C. F. M. Costa, V. J. Silva, H. S. Ferreira, A. A. Costa, D. R. Cornejo, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama. Influence of the Cr³⁺ on the morphologic and magnetic properties of the Ni-Zn nanopowder ferrites prepared by combustion reaction. Work complete submitted to the **Journal of the European Ceramic Society**.