



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPG-CEMat



SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FERRITA Ni-Cu-Zn

RAMON ALVES TORQUATO

Campina Grande – PB

2006



**SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
FERRITAS Ni-Cu-Zn**

Ramon Alves Torquato

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal de Campina Grande, em
cumprimento as exigências para obtenção do grau
de mestre

Área de Concentração – Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais

Linha de Pesquisa – Materiais Avançados

Orientadora - Dr^a Ana Cristina Figueiredo Melo Costa (DEMa- UFCG-
Campina Grande – PB)

Co- Orientadora – Prof^a Dr^a Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (DEMa- UFSCar –
SP)

Campina Grande – PB

Março de 2006



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

T687^{as} Torquato, Ramon Alves
2006 Sinterização, microestrutura e propriedades magnéticas de ferrita Ni-Zn/
Ramon Alves Torquato. — Campina Grande, 2006.
190f. il.

Referencias.

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

Orientadores: Ana Cristina Figueiredo Melo Costa e Ruth Herta G. Aliaga Kiminami.

1— Ferritas 2— Ferrimagnéticas 3- Propriedades Magnéticas – Ferritas 1—
Título

CDU 666.017:549.73

SINTERIZAÇÃO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADE MAGNÉTICA DE FERRITAS Ni- Cu-Zn

Ramon Alves Torquato

Dissertação defendida e aprovada em 27/03/2006, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores.



Prof.^ª Dr.^ª Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo
Examinador Externo
IF/USP



Prof.^ª Dr.^ª Luciana da Gama Fernandes Vieira
Examinador Interno
UAEMa - UFCG

Campina Grande – PB
Março de 2006

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, autor e consumidor de minha fé, por iluminar o meu caminho e por estar presente em todos as horas de alegria e de dificuldades.

A minha família por suas orações, incentivos que foram de tão importância neste período de desenvolvimento do trabalho.

A Prof^ª. Dr^ª Ana Cristina F. M Costa, pela orientação e a grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A Prof^ª. Dr^ª Luciana da Gama Fernandes Vieira, pela ajuda na obtenção das medidas magnéticas e nos MEV.

Ao Prf^º. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, pelo auxílio nas medidas de magnetização

A doutoranda Kaline Melo Souto Viana, pelo ajuda na formatação da dissertação.

A Ana Paula Alves Diniz pela ajuda no laboratório

Ao doutorando e amigo Bráulio da Silva Barros, pela as análise de DRX.

A Escola Técnica Redentorista (ETER), pela compreensão na disponibilidade do meu horário de trabalho.

Aos meus colegas do mestrado pela amizade, brincadeiras e dias de estudo que irei representar todos pelo mestre Fernando Almeida da Silva.

RESUMO

Esta dissertação visa o estudo da influência da temperatura de sinterização na microestrutura e propriedade magnética de amostras de ferrita de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mol de cobre obtidas de pós nanométricos com tamanho de partículas na faixa de 23,21 a 28,53 nm previamente preparados por reação de combustão. Os pós de ferrita Ni-Cu-Zn foram compactados por prensagem uniaxial de 385 MPa. O trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte consiste em avaliar a microestrutura e as propriedades magnéticas para temperatura de sinterização de $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Nesta etapa verificou-se que todos os sistemas estudados apresentaram a formação da fase espinélio. Todavia para as composições $x = 0,1$ e $x = 0,4$ foi observada a presença de traços de uma segunda fase identificada como Fe_2O_3 , hematita. Observou-se aumento no tamanho dos grãos e no tamanho de poros intergranular com o aumento da concentração de cobre e que a sinterização a temperatura de $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ não foi suficiente para fornecer força motriz para obter uma microestrutura adequada. Observou-se também que houve uma redução da magnetização de saturação, da coercividade e das perdas por histerese com o aumento da concentração do cobre. A segunda parte consistiu em avaliar microestrutura e propriedades magnéticas em amostras sinterizadas a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para o mesmo sistema. Nesta etapa verificou-se que houve a formação completa da fase cristalina cúbica do espinélio inverso para todas as composições. O aumento da concentração do cobre ocasionou um aumento no tamanho de poros e dos grãos, a formação de uma microestrutura hexagonal com poros inter e intramolecular, e a formação de fase líquida nos contornos de grão. Quanto aos parâmetros magnéticos não houve mudanças significativas comparados os correspondentes a temperatura de sinterização de 1000°C .

SINTERING, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF THE Ni-Cu-Zn

ABSTRACT

This dissertation aims the study of the influence of the sintering temperature in the microstructure and magnetic property of ferrite of Ni-Zn samples obtained from the post nanometric with the size of particles in the range from 23 to 29 nm previously prepared by combustion reaction. The post ferrite Ni-Cu-Zn were compacted by uniaxial pressed of 385 MPa. The work was divided in to two parts. The first part consists of evaluating the microstructure and magnetic properties to the sintering temperature at 1000°C/2h with heating rate of 10°C/min. In this stage it was verified that all of the studied systems presented the phase formation though for the composition $x = 0,1$ and $x = 0,4$ it was observed the presence of line in the second stage identified as hematite Fe_2O_3 . It was observed the increase in the size of the grains and of the intergranula pores r with the growth in the copper concentration and the sintering at temperature of 1000°C/2h was not sufficient to supply driving power for obtaining the proper microstructure. It was also observed that there was a reduction of the magnetizing saturation, of the coersivity and the losses through hysteresis with the increase of copper concentration. The second part consists of evaluating microstructure and magnetic properties in the sintering temperature at 1200°C/2h with the heating rate 10°C/min for the above system described. In this stage it was verified that there was a complete formation of the cubic crystalline phase of the inverse spinel to all compositions. The increase of the copper concentration caused an increase in the size of pores and of the grains, the formation of a hexagonal microstructure with inter and intramolecular pores and the formation of liquid phase in the outlines grain. As for the magnetic parameters there were no significant changes compared to the corresponding of sintering at temperature of 1000°C.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELA	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Ferritas Ni – Zn	4
2.2 Sinterização e Microestrutura	5
2.3 Sistemas de ferritas dopados com cobre	9
2.4 Propriedades Magnéticas	12
2.4.1 Momentos Magnéticos	13
2.4.2 Domínios Magnéticos	18
2.4.3 Curvas de Magnetização	19
2.4.4 Materiais Magnéticos Moles (Soft)	21
2.4.5 Perdas Magnéticas	22
3. Materiais e Métodos	24
3.1 Materiais	24
3.2. Caracterizações	25
3.2.1 Densidade	25
3.2.1.1 Densidade Geométrica	25
3.2.1.2 Densidade Aparente	25
3.2.2 Difração de Raios-X	26
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS	27
3.2.4 Caracterização Magnética	27
4. Resultados e Discussão	29
4.1 – Parte I – Amostras Sinterizadas a 1000°C/2h	29
4.1.1-Difração de raios-X	29

4.2-Características Físicas	31
4.3-Microestruturas	32
4.4-Medidas Magnéticas	37
4.5 – Parte 2 – Amostras Sinterizadas a 1200°C/2h	41
4.5.1 - Características Físicas	43
4.5.2 – Microestrutura	44
4.6-Medidas Magnéticas	55
5- Conclusões	57
6. Sugestões para trabalhos futuros	59
7. Trabalhos Publicados	59
8. Referências Bibliográficas	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas, microestrutural e magnéticas da ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	10
Tabela 2- Distribuição eletrônica e respectivo momento magnético teórico de importantes íons.	16
Tabela 3- Resultados do tamanho de cristalito e parâmetro de rede sinterizados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	30
Tabela 4- Características físicas das amostras dos sistema R01, R02, R03 e R04 ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	32
Tabela 5- Tamanho médio de grãos e de poros intergranulares para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	36
Tabela 6- Dados dos parâmetros magnéticos dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	39
Tabela 7- Resultados do tamanho de cristalito e parâmetro de rede sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	42
Tabela 8- Características físicas das amostras dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	43
Tabela 9- Tamanho médio de grãos e de poros intergranulares para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	53
Tabela 10- Dados da caracterização Magnética dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos estágios de sinterização	6
Figura 2 – Processo de Sinterização via estado sólido.....	7
Figura 3 - Estrutura cristalina cúbica do espinélio inverso [20]	17
Figura 4 – <i>Variação gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de domínio de 180°</i> [6].....	18
Figura 5 – <i>Comportamento dos domínios magnéticos numa barra de material ferromagnético submetida a um campo externo</i> [6].....	19
Figura 6 – <i>Curva representativa da magnetização, mostrando os processos dominantes na magnetização em diversas regiões da curva</i> [15].....	20
Figura 7 - <i>Curva de magnetização padronizada</i> [28].....	21
Figura 8 – <i>Curvas esquemáticas de magnetização para um material mole e um material duro</i> [37].....	22
Figura 9 - Fluxograma do processo de obtenção das amostras de Ni-Zn dopadas com Cu.....	24
Figura 10 - <i>Curvas de magnetização e desmagnetização</i> [37].....	28
Figura 11 - Difrátogramas de raios-X dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	30
Figura 12 - Parâmetro de rede e tamanho de cristalito em função da concentração de cobre pra 1000°C.....	31
Figura 13 – Micrografia para o sistema R01 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min	33
Figura 14 – Micrografia para o sistema R02 sinterizado a 1000°C/2h com com taxa de aquecimento de 10°C/min.	34
Figura 15 – Micrografia para o sistema R03 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.	34
Figura 16 – Micrografia para o sistema R04 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.	35
Figura 17 - Histogramas e curvas de distribuição Lornormal do tamanho de grão dos sistemas R01, R02, R03 e R04sinterizados a 1000 °C/2h.....	36
Figura 18 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000 °/2h com taxa de aquecimento constante de 10°C/min.....	37
Figura 19 – (a) Histereses Magnética dos sistema R01, R02, R02 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h e (b) ampliações das histerese no eixo x para medição da campo coercivo (Hc).	38
Figura 20 - Difrátogramas de raios-X para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	41

Figura 21 - Parâmetro de rede e tamanho de cristalito em função da concentração de cobre nos sistemas para 1200°C.....	42
Figura 22 – Micrografias para o sistema R01 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 3K e (b) x 5K.....	46
Figura 23 – Micrografias para o sistema R02 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 300 e (b) x 2K.....	47
Figura 24 – Micrografias para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 500 e (b) x 1,5K.....	48
Figura 25 – Micrografias para o sistema R04 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 500 e (b) x 2K.....	49
Figura 26 - Micrografia para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.	50
Figura 27 – Espectometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) ponto 1 e (b) ponto 2 analisado na Figura 25.....	52
Figura 28 – Mapeamento por EDS dos elementos Fe, Ni, Zn e Cu presentes na ferrita e na fase líquida nos contornos de grãos. (a) Ferro identificado com a cor vermelha, (b) níquel identificado com a cor azul petróleo, (c) zinco identificado com a cor amarela e (d) cobre identificado com a cor verde.	52
Figura 29 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de grãos dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	54
Figura 30 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	55
Figura 31 – (a) Histereses Magnéticas dos sistemas R01, R02, R02 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min e (b) ampliações das histereses para medição do campo coercivo (H _c).	56

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a	Parâmetro de rede
Å	angstrom
B_{max}	densidade de fluxo máxima
B_r	densidade de fluxo remanente
B	densidade de fluxo ou indução
BET	método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer
D	densidade do compacto
D_v	densidade a verde da amostra
D_g	densidade geométrica
D_a	densidade aparente
D_t	densidade teórica
D/D_t	densidade teórica
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
F	freqüência
g	gramas
h	horas
H	campo magnético aplicado
H_c	campo coercivo
kHz	kilohertz
m	metro
M	magnetização
M_s	magnetização de saturação
M_r	magnetização remanente
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MHz	megahertz
nm	nanômetro
Oe	Oersted
p	porosidade
p_a	porosidade aparente
p_t	porosidade total

P_H	perda por histerese
P_V	perda de força por unidade de volume
P_E	perda por corrente parasita
P_T	perda total
μ_B	magnéton de Bohr
μ_M	momento magnético
μ	permeabilidade
μ_i	permeabilidade inicial
μ_0	permeabilidade do vácuo
μm	micrometro
T	tesla
ρ	resistividade

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, pertencentes aos materiais magnéticos moles ou macios (soft), cuja estrutura cristalina é semelhante à do mineral espinélio. A performance das ferritas Ni-Zn não é determinada apenas pelos altos valores de resistividades e permeabilidade magnéticas inicial, mas também por outras características tais como baixos valores de perdas por histerese e correntes parasitas (Foucault), altas densidades de fluxo de saturação, baixos campos coercivos, alta permeabilidade magnética final em altas frequências (10-500 MHz), dureza mecânica, estabilidade química e custo relativamente baixo [1, 2, 3, 5].

Atualmente materiais com propriedades ferrimagnéticas vêm desempenhando papel de grande importância no campo científico devido às suas inúmeras aplicações tecnológicas, tais como transformadores de potência e de pulso; transformadores para distribuição de energia, transformadores de banda larga e baixa potência; geradores; fontes de potência; indutores e transdutores; filtros de frequência variável; supressores de ruído; etc [1- 6]. A aplicação na eletrônica de potência de materiais cristalinos magneticamente moles como ferritas de Ni-Zn, vêm se incrementando constantemente. Em particular, o aumento do mercado comercial 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 Ni-Zn com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências, com o intuito de miniaturizar componentes elétricos e eletrônicos. Com o crescimento das pesquisas em Nanociências e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de componentes elétricos e eletrônicos cada vez menores, tem se verificado um renovado impulso na busca de novos materiais magnéticos e nos estudos tendentes a otimizar os materiais conhecidos [6].

As propriedades magnéticas das ferritas Ni-Zn decorrem da existência dos íons magnéticos Fe distribuídos em ambos os sítios octaédricos (B) e tetraédricos (A) e dos íons divalentes de Ni nos sítios octaédricos (B) da rede espinélio [7]. Entre as várias aplicações citadas anteriormente para esse material, o uso como dispositivo de microondas em telecomunicações e em radar em altas frequências, tem apresentado grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos. Assim, a motivação para realização deste trabalho foi impulsionada por três fatores principais. Primeiro, a importância comercial e tecnológica que

as ferritas de Ni-Zn apresentam em nível mundial como materiais magnéticos moles ou de alta permeabilidade e também como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Segundo, a necessidade de se obter materiais com excelentes propriedades, que levem à miniaturização de dispositivos e circuitos eletrônicos para se adaptarem às exigências da indústria eletrônica. Terceiro e último fator, a utilização de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre com partículas nanométricas (23,21 a 28,53 nm), as quais são altamente reativas [8]. As partículas bastante reativas fornecem força motriz necessária para os processos de sinterização posterior. Isto significa, que em temperaturas inferior ou igual a 1200°C, temperaturas inferiores às utilizadas comercialmente para produzir esses materiais (geralmente em torno de 1450°C), é possível se obter materiais magnéticos com microestrutura e propriedades magnéticas otimizadas, o que permite dispositivos muito menores e uma redução considerável no consumo de energia. Além do mais, o cobre é conhecido como um excelente densificante [9,10], o que permite reduzir consideravelmente a temperatura de sinterização das ferritas e segundo J.J. Shrotri et al, [9], a dopagem do cobre em algumas ferritas aumenta consideravelmente a resistividade e reduz as perdas com histerese [9]. As ferritas NiZn dopadas com Cu são usadas em dispositivos de montagem em superfície (SMD) e indutores em chip de multicamadas (MLCI) devido a sua alta resistividade elétrica e excelentes propriedades magnéticas para altas frequência.

Com base nos aspectos acima abordados, este trabalho tem como objetivo a sinterização e avaliação quanto a estrutura, microestrutura e propriedade magnética de amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre cuja composição nominal é $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ mol) para serem utilizados como dispositivos magnéticos mole ou intermediários. Foram investigadas duas temperaturas de sinterização 1000°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Ambas as temperaturas de sinterização foram escolhidas com base em trabalhos já realizados com ferritas Ni-Zn dopadas com samário.[11,12] Para aplicação como dispositivos magnéticos mole ou intermediários, as ferritas Ni-Zn dopadas com cobre devem promover uma baixa perda de energia, baixo valor de campo coercitivo e boa magnetização de saturação em faixas de baixas e elevadas frequência de operação. É sabido que as ferritas Ni-Zn pura apresentam excelentes propriedades, tais como alta resistividades elétrica, baixa coercitividade magnética, baixas perdas por histerese e corrente parasita para níveis de operações em altas frequências, dureza mecânica, estabilidade química e custo relativamente baixo[2,4,3]. Nos últimos anos, as ferritas moles, especialmente as ferritas de Ni-Zn, vêm despertando grande interesse científico

em função da grande variedade de aplicações tecnológicas que apresentam tais como: indutores de alta frequência, núcleos para transformadores, barras para antenas, dispositivos de microondas, cabeças magnéticas para leitura e gravação de alta velocidade, e outras [1,13,14]. Nesta pesquisa os sistemas dopados com cobre serão comparados com resultados obtidos na literatura para o sistema ferrita Ni-Zn puro. É importante ressaltar que os pós que serão utilizados nesse estudo foram previamente preparados e estudados quanto à caracterização estrutural e morfológica e resultaram em pós nanométricos com tamanho de partícula na faixa de 23 a 29 nm com presença da fase majoritária cristalina do espinélio inverso $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e presença de traços de fases secundárias como Fe_2O_3 e CuO [8].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da temperatura de sinterização sobre a microestrutura e propriedades magnéticas dos sistemas de ferritas nanoestruturadas Ni- Cu -Zn.

No entanto para atingir este objetivo geral alguns objetivos específicos foram avaliados: i) compactar amostras do pó nanométrico de ferrita Ni- Cu- Zn, por prensagem uniaxial e sinterizar; ii) avaliar as propriedades físicas (densidade geométrica, densidade aparente e porosidade aparente) nas amostras após sinterização; iii) avaliar a estrutura e microestrutura formada após sinterização por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV); iv) avaliar as propriedades magnéticas (campo coercitivo, magnetização remanente e de saturação e perdas por histerese) nas amostras após sinterização e v) comparar os resultados obtidos com os da literatura.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ferritas Ni – Zn

A ferrita Ni-Zn é uma das ferritas do tipo espinélio mais estudadas científica e tecnologicamente, principalmente, devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica, como dispositivo magnético de alta resistividade. Estes materiais apresentam configurações cúbica 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 [1].

A célula unitária é representada pela fórmula $(Zn_xFe_{1-x}) [Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ [1,6]. 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 deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{+2} , os quais encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio [7]. Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estar distribuído igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, e isso pode ser favorecido pela adição de ferrita normal, como por exemplo, $ZnFe_2O_4$. Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar sítios tetraédricos e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem dos sítios tetraédricos para os octaédricos, 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 [7]

As propriedades elétricas e magnéticas finais nestes materiais vão depender em grande parte, das características originais dos pós utilizados (forma, tamanho médio e distribuição das partículas, grau de aglomeração, etc.), as quais influenciam a densificação e microestrutura final. Por outro lado, estas propriedades dependem fortemente do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédrico (B) na rede cristalina. [15]

2.2 Sinterização e Microestrutura

Durante os processamentos usuais de materiais cerâmicos, pós de materiais cristalinos ou não cristalinos são compactados e então queimados a uma temperatura suficiente para desenvolver propriedades úteis. Com o aquecimento, os pós finos compactados apresentam três grandes alterações: aumento no tamanho de grão, mudança no formato e no tamanho dos poros e quantidade de poros, (este último normalmente decresce). Em muitas cerâmicas existe reação do estado sólido formando novas fases, transformações pólimórficas, decomposição de compostos cristalinos para formar novas fases ou gases.[16].

Sinterização é um processo térmico que resulta na redução da área de superfície pela formação do contorno de grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e, normalmente, densificação[17]. A sinterização é uma das mais importantes no processamento de materiais por metalurgia do pó e cerâmica, visto que ela é determinante nas propriedades e na estrutura do material.[18].

O controle do crescimento e da velocidade de crescimento do grão no processo de sinterização das ferritas pode ser alcançado com a utilização de matérias primas (precursores) de alto grau de pureza e de dopantes que funcionem como controladores do crescimento de grão. O controle da velocidade de crescimento é importante para evitar que os grãos cresçam com velocidades diferentes, o que resultaria numa estrutura dúplex, também chamada de bimodal, (grãos grandes com crescimento anormal em uma matriz de grãos pequenos) indesejável. O tamanho de grão e a distribuição de poros são importantes parâmetros para se evitar a formação de estruturas dúplex [7,18]. Temperatura, tempo e atmosfera de sinterização também são aspectos importantes a serem considerados durante o processo de sinterização.

Quando uma massa de partículas de um ou mais componentes é aquecida sob determinada atmosfera, diversos processos podem ocorrer, tais como dissolução e reação entre os constituintes e entre eles e a atmosfera, formação de novas fases, etc. A sinterização é apenas um dos processos possíveis. Para que cada um desses processos ocorra, é necessário que a energia livre do sistema seja diminuída. O decréscimo da energia é considerado como a força motriz do processo. Durante os estágios de sinterização, a energia livre de interface total de um conjunto de partículas decresce, devido à redução da energia de interface sólido-vapor ser maior que o aumento da energia de interface sólido-sólido (contorno de grão) do sistema [19]. A força motriz para que ocorra o processo de sinterização é acompanhada pela diminuição da área de superfícies e interfaces do compacto, a qual ocorre por meio dos processos de crescimento de pescoços, densificação e crescimento de grãos. Para a

sinterização no estado sólido, isto pode ocorrer por dois processos alternativos: densificação, com a mudança de interface sólido/vapor (partícula-poro) para uma interface sólido/sólido, de menor energia, e crescimento de grãos, como transformação de muitos grãos pequenos (originários das partículas do compacto) em um menor número de grãos maiores. Desta forma, as mudanças microestruturais durante a sinterização no estado sólido são devidas ao efeito combinado da densificação e crescimento de grãos [20, 21, 22].

Os estágios de sinterização representam a evolução geométrica envolvida na transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente. Para fins de simplificação o processo de sinterização é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final. A Figura 1 mostra uma representação esquemática dos estágios de sinterização.

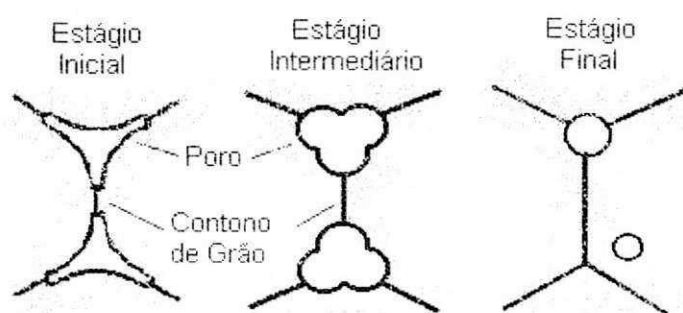


Figura 1- Representação esquemática dos estágios de sinterização .

O estágio inicial é definido como a parte do processo que começa com a formação dos contatos durante a compactação, seguida pela formação e crescimento de pescoços até o ponto em que estes começam a interferirem. Durante o estágio inicial, o crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que pescoços próximos cresçam independentes uns dos outros. Este estágio para um sistema ideal corresponde a 4 a 6% de retração linear (se ela ocorrer). Nesse estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta) [23- 24].

O estágio intermediário consiste de densificação do compacto acompanhado pelo decréscimo em diâmetro dos poros interligados. Este estágio é o mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado. Ele é caracterizado pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grãos. O crescimento do pescoço focado no estágio inicial perde sua identidade e a estrutura dos poros ao redor dos pescoços passa a ser importante. Esse estágio é então caracterizado por

uma rede de poros interconectadas [20, 21, 24].

O estágio final de sinterização, por sua vez, começa quando, como consequência da densificação, os poros tornam-se isolados, posicionando-se principalmente nas junções entre quatro grãos [20,24]. Este estágio inclui o isolamento e eliminação gradual dos poros residuais, Figura 2. Comparando com os estágios inicial e intermediário, a sinterização no estágio final é um processo lento [24]. Para uma fração volumétrica de poros equivalentes, compactos com menores tamanhos de poros terão uma maior curvatura e uma menor distância média para a difusão entre os poros e o contorno de grão, tendendo assim, a densificar mais rápido. Os caminhos de difusão dependem de onde o poro está localizado; poros nos contornos de grãos podem ser eliminados por difusão pelo contorno de grão ou difusão pela rede, enquanto poros dentro dos grãos podem somente ser eliminados por difusão pela rede. Portanto, a localização dos poros torna-se um fator crítico para a evolução da densificação, pois na maioria dos materiais cerâmicos, a difusividade pela rede é um processo lento, sendo pouco efetivo para a eliminação dos poros, os quais ficam então, presos dentro dos grãos [21, 24].

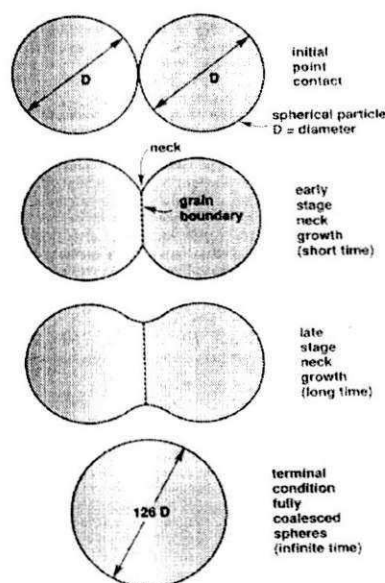


Figura 2 – Processo de Sinterização via estado sólido

A microestrutura pode ser considerada como um meio através do quais todas as propriedades se manifestam, ou seja, as propriedades magnéticas e elétricas estão diretamente relacionadas com a microestrutura. Portanto, tanto nas ferritas como em outros materiais cerâmicos, a microestrutura e as propriedades não devem ser discutidas separadamente. Desta forma, faz-se necessário compreender melhor a relação. Então, o conhecimento da formação e identificação das fases, a segregação de cátions para a região de contorno de grão, a presença

de poros e de impurezas precipitadas são de fundamental importância para entender e melhorar as propriedades magnéticas e elétricas destes materiais. Como um produto cerâmico, as ferritas são extremamente sensíveis às condições de processamento, sendo necessário um melhor controle sobre todas as etapas de produção para se garantir a qualidade do produto final [25].

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), dependem fortemente de sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do tamanho médio do grão e de sua porosidade. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) [26].

A avaliação do contorno de grão nas ferritas é importante, pois é pelo controle da espessura e tamanho de contornos de grãos que é possível controlar os mecanismos de perdas (perdas por histerese e parasita) e a alta permeabilidade. O tamanho, a porosidade e a fase de fronteira do grão (contorno de grão) influenciam também a estrutura do domínio, largura da parede de domínios e mobilidades dessas paredes [4,7].

Então, uma das formas de se tentar minimizar as perdas consiste no aumento da resistividade global da ferrita pelo aumento da resistividade na região do contorno de grão e isso pode ser alcançado pela utilização de dopantes. Dependendo da solubilidade da rede cristalina hospedeira, os dopantes podem segregar para os contornos, influenciar o crescimento do grão ou promover a formação de uma fase líquida ou, ainda, modificar a química do contorno de grão formando uma fase não condutora [20].

Os contornos de grão são regiões de grande desordem atômica e de segregação de impurezas. A mobilidade das paredes de domínios magnéticos sofre uma redução devido à ação de fixação delas nos contornos de grão. Quando os poros são pequenos e discretos, eles são menos efetivos na fixação das paredes de domínio do que as regiões dos contornos. Poros pequenos e discretos dentro do grão, apesar de serem indesejáveis, não são a causa principal que prejudica o movimento dos domínios magnéticos [7]. O comportamento do domínio, em geral, governa as propriedades sensíveis à estrutura, como a permeabilidade, campo coercitivo, magnetização e perdas magnéticas. Por isso, é necessário entender como a microestrutura é desenvolvida nesses materiais e como a adição de dopantes modifica a microestrutura e, conseqüentemente, altera suas propriedades elétricas e magnéticas.

2.3 Sistemas de ferritas dopados com cobre

A influência do cobre sobre algumas composições de ferritas tem sido bastante estudada por vários pesquisadores, ao longo das últimas décadas, com o intuito de melhorar algumas propriedades e características destes materiais. Por outro lado, as ferritas dopadas com cobre tem despertado o interesse da indústria eletrônica devido às boas propriedades elétricas e magnéticas em dispositivos que atuam em altas frequências [26].

Um dos efeitos mais marcantes da dopagem com cobre em sistemas de estrutura espinélio é a distorção tetragonal que ocorre no parâmetro de rede da célula cúbica original do espinélio. Assim, a célula unitária do espinélio, pode sofrer um discreto alongamento em uma das arestas, quando da inclusão de certa quantidade de cobre. Este alongamento muda a simetria do sistema que passa de espinélio cúbico para tetragonal. Este alongamento é decorrência do chamado efeito Jahn-Teller (*JT*) [27,28].

Em 1998 Rezlescu et al [29] em pesquisa sobre a influência do cobre sobre as propriedades elétricas e magnéticas das ferritas $Mg_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4 + 0.5MgO$ com $0 \leq x \leq 0,5$, sintetizados pelo método convencional, confirmaram o papel importante do cobre no processo de densificação e sinterização de ferritas. Os autores verificaram que a densificação aumentou com a elevação do teor de cobre desde $x = 0,1$ até a composição onde $x = 0,3$. Acima deste valor a diminuição da densificação foi atribuída ao aumento da porosidade intragranular, resultando de um descontínuo crescimento do grão. Nesse trabalho foi detectada uma fase secundária não identificada. Observou-se um aumento no tamanho de grão com a elevação da concentração do cobre e uma maior retração (48%) foi observada para $x = 0,2$. Observou-se perda de massa durante a sinterização chegando ao máximo de 5,3% para $x = 0,1$ e uma redução de até 0,9% para $x = 0,5$; o que explicou o papel do cobre no fortalecimento de ligações iônicas. A magnetização de saturação aumentou quase linearmente com o aumento do incremento de Cu^{2+} , pois o cobre possui momento magnético de $1\mu_B$ enquanto Mg não apresenta momento magnético. A Temperatura de Curie (*T_c*) permaneceu constante até $x = 0,3$. Após este valor apresentou um razoável crescimento. Este comportamento foi explicado com base no fortalecimento das interações entre sítio *A* e *B* com $x > 0,3$ o que acarretou em uma *T_c* maior. A permeabilidade inicial aumentou bastante com o aumento do cobre. É bem conhecido que a permeabilidade é afetada por dois mecanismos: (a) movimento do spin e (b) movimento das paredes de domínio. Globus et al, referenciado por N. Rezlescu [29] sugeriu que o aumento do tamanho de grão favoreceu o movimento das paredes de domínio. Desta forma pode-se buscar explicação em termos da melhoria do processo de difusão de massa

entre partículas com o aumento da concentração de Cu [8].

Em 1999 Shrotri. et al. [9] em pesquisa sobre o efeito da substituição do níquel por cobre, na ferrita Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0,4$), confirmaram o papel importante do cobre no processo de densificação e sinterização de ferritas. A escolha do cobre foi baseado em dois fatores: (1) Um aumento da densidade com a diminuição da temperatura de sinterização; (2) Um aumento da resistividade do material. A temperatura de sinterização usada foi de 1000 °C e verificou-se uma diminuição da magnetização de saturação M_s desde 68,6 emu/g para $x=0,1$ até 66,3 emu/g para $x=0,4$ molar de Cu. Observou-se também um aumento da densidade após a sinterização a 1000°C de 4,69 g/cm³ para 4,93 g/cm³ para as concentrações $x=0,1$ e $x=0,4$ respectivamente. Este aumento da densidade foi atribuído ao aumento do tamanho de grão e redução dos poros dentro da microestrutura da ferrita. Entretanto, a condutividade aumenta para $x \geq 0,3$ o que foi atribuído a formação de segunda fase CuO e CuFe₂O₄ [9].

Em 2001 Rana et al. [30] estudaram o efeito da substituição do cobre por zinco, na ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde $x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1,0 mol, sobre as propriedades magnéticas, porosidade, tamanho de grão e coercitividade H_c . As amostras das ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram preparadas pela técnica de reação do estado sólido usando CuO, ZnO e Fe₂O₃ como reagentes. Os resultados das propriedades físicas, microestruturais e magnéticas resumidas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físicas, microestruturais e magnéticas da ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [30].

Concentração(x)	Dg (g/cm ³)	Tamanho do grão(μm)	Porosidade (%)	Ms (emu/g)	Hc (Oe)
0,0	3,5564	10,43 ± 2,57	30,55 ± 5,22	72,42	61
0,25	3,7022	8,35 ± 1,85	28,85 ± 3,18	83,64	64
0,50	4,15	6,72 ± 1,58	19,77 ± 4,23	190,93	68
0,75	4,85	5,43 ± 1,23	8,56 ± 6,22	233,45	72
1,0	4,912	3,25 ± 1,05	7,29 ± 2,33	21,40	65

Os autores observaram que o tamanho de grão e a porosidade diminuem com a substituição do cobre pelo zinco. O aumento da concentração de zinco ocasionou um aumento no H_c , isto foi explicado, visto que o H_c é inversamente proporcional ao tamanho do grão, isto é, $H_c \propto 1/r$, onde r é diâmetro do grão [31,32,33]. Também foi observado um

aumento da magnetização de saturação M_s com a substituição do cobre pelo zinco, o que foi explicado pelo aumento da densidade geométrica (D_g) [32,34].

Em 2004 os pesquisadores Rahman e Ahmed [10] avaliaram a substituição do cobre no pó de ferrita Ni-Zn, com composição nominal $Ni_{(0,8-x)}Zn_{0,2}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,42; 0,45; 0,5; 0,55$ e $0,6$ mol de Cu) preparada por co-precipitação química e sinterizada à 1000°C . Através de análise de difração de raios-X observaram a formação da fase de espinélio cúbico para $x = 0,25$ e presença da segunda fase para composições com $x > 0,25$. Os autores observaram um tamanho do cristalito de 10 nm para o pó como preparado e 50 nm para as amostras calcinadas a 1000°C . O parâmetro de rede aumentou com a elevação do teor de cobre no sistema apresentando uma variação não-linear. Isto foi justificado em função do cobre estar presente em diferentes estados iônicos (Cu^+ e Cu^{2+}), os quais apresentam raios iônicos diferentes Cu^{2+} ($0,87\text{Å}$) e Cu^+ ($0,96\text{Å}$) e em substituição aos íons de Ni^{2+} (raio iônico $0,83\text{Å}$) causa uma distribuição aleatória nos sítios B influenciando assim o parâmetro de rede. Uma redução na magnetização de saturação M_s foi também observada pela substituição do níquel pelo o cobre nos sítios B, devido ao momento magnético do Ni^{2+} ($2\mu\text{B}$) ser maior que a do Cu^{2+} ($1\mu\text{B}$) e Cu^+ ($0\mu\text{B}$). Quanto ao campo coercivo H_c observou-se uma dependência com o tamanho de cristal, ou seja, houve um aumento de H_c até valores de 35 nm, depois observando uma queda acentuada.

Em 2001 Zhenxing et al [35] reportaram o efeito do cobre nas propriedades eletromagnética das ferritas de Mg-Zn-Cu preparadas pelo método auto-combustão sol-gel ($\text{Mg}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,98}$ ($x = 0,2; 0,25; 0,30; 0,35$ e $0,4$) sinterizadas a 900 e 950°C por 4h. Os autores mostraram que o cobre possui influência significativa nas propriedades eletromagnéticas, como permeabilidade inicial, resistividade, constante dielétrica e perdas dielétrica. Observaram um aumento da densidade aparente, aumento no tamanho de grão, aumento na permeabilidade inicial e uma diminuição na resistividade elétrica com o aumento da concentração do cobre. A diminuição da resistividade elétrica com o incremento do cobre (Cu^{+2}) foi atribuída ao fato que na ferrita Mg-Zn-Cu, os sítios B estão ocupados Mg^{+2} , Fe^{+2} e Cu^{+2} e que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre uma mudança no estado de oxidação do Cu^+ para Cu^{+2} .

2.4 Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais podem ser classificadas em *intrínsecas*, aquelas que dependem diretamente da composição química, da estrutura eletrônica dos íons constituintes do cristal e da simetria cristalina da rede; e *extrínsecas*, aquelas propriedades que dependem da estrutura do material. Magnetização de saturação (M_s), anisotropia magnetocristalina (K_1) e temperatura de Curie (T_c) são exemplos de propriedades magnéticas intrínsecas; permeabilidade inicial (μ_i), força coerciva (H_c) e perdas magnéticas exemplificam as propriedades extrínsecas [36].

Para o melhor entendimento dessas propriedades, as quais são fundamentais para especificar o comportamento magnético das ferritas e poder classificá-las como magnéticos moles, intermediários ou duros faz-se então necessário uma breve revisão sobre esse assunto.

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado por seus dipolos magnéticos e pela natureza de interação entre eles. Os dipolos magnéticos são originados no momento angular dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria. Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} . Este vetor é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume,

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

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

Em materiais magnéticos temos 3 vetores importantes, a magnetização \vec{M} , a intensidade de campo magnético \vec{H} e a indução magnética \vec{B} . Enquanto \vec{H} é relacionado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende tanto da corrente, bem como da magnetização do meio. É o vetor \vec{B} que determina o fluxo magnético Φ através de uma superfície qualquer S ,

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{a} \quad (2)$$

onde $d\vec{a}$ é um vetor normal a superfície em cada ponto. A relação entre \vec{B} e \vec{H} , levando em conta as propriedades magnéticas do material, é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e tem um valor de $4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$.

Outra relação importante é a da energia de um dipolo magnético $\vec{\mu}_i$ num campo magnético \vec{B}_i no ponto i , dada por:

$$U_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_i \quad (4)$$

Esta equação mostra que a energia é mínima quando $\vec{\mu}_i$ tem direção e sentido do campo \vec{B}_i . No interior de um sólido, \vec{B}_i é a soma do campo externo com os campos criados pelos íons vizinhos ao ponto i . Este campo interno é um dos principais responsáveis pela diferenciação das propriedades magnéticas de vários materiais [6].

2.4.1 Momentos Magnéticos

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais dependem dos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos originados a partir de duas fontes. Uma está relacionada ao movimento orbital ao redor do núcleo; sendo uma carga em movimento, um elétron pode ser considerado um pequeno circuito de corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que apresenta um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação.

Cada elétron também pode ser considerado como se estivesse girando ao redor de um eixo próprio e o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação de spin do elétron. Dessa maneira, cada elétron em um átomo pode ser considerado como se fosse um pequeno ímã que possui momentos magnéticos permanentes de orbital e de spin.

Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de spin é de $\pm \mu_B$ (onde μ_B é o magnéton de Bohr, cuja magnitude é de $9,27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$). Além disso, a contribuição do momento magnético orbital é igual a $m_l \mu_B$, onde m_l representa o número quântico magnético do elétron [37].

Para cada átomo individual, os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; comportamento análogo é observado para os momentos de spin (o momento de spin de um elétron que possui spin para cima irá cancelar o momento de um elétron com spin para baixo). O momento magnético líquido ou global de um átomo é dado pela soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de spin e levando-se em consideração os cancelamentos de momento. De uma maneira geral, em um elemento onde os átomos possuem camadas e subcamadas preenchidas com elétrons, existe um cancelamento total tanto do momento orbital

como do momento de spin, e o efeito global é uma estrutura magneticamente insensível, ou seja, esses materiais não são capazes de serem magnetizados permanentemente. Entretanto, em um elemento com subníveis internos não totalmente preenchidos, se o número de elétrons com spin em um sentido for diferente do número de elétrons com spin contrário, resultará em elementos com um momento magnético global, ou líquido, não nulo [6].

De acordo com a teoria do magnetismo, os materiais são classificados como: diamagnético, paramagnético e ferromagnético; além destes, o antiferromagnético e o ferrimagnético são consideradas subclasses do ferromagnético. Dependendo da origem microscópica da magnetização e das interações internas, os materiais são comumente agrupados em uma dessas categorias [6].

Alguns elementos do grupo dos metais de transição, tais como o ferro, níquel e cobalto e ligas destes com outros elementos possuem momento magnético não nulo e apresentam magnetizações espontâneas na ausência de campo externo e permanentes. Tais conceitos caracterizam o ferromagnetismo. Nos materiais ferromagnéticos, o pareamento de interações faz com que os momentos magnéticos de spin líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo [37].

Alguns materiais cerâmicos também são conhecidos por exibir uma magnetização espontânea. Esses materiais denominam-se ferrimagnéticos. Macroscopicamente, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam características semelhantes; entretanto, a distinção entre esses materiais reside na fonte dos momentos magnéticos líquidos. Os spins dos íons vizinhos dos materiais ferrimagnéticos tendem a se alinhar na mesma direção, porém em sentidos opostos. Dessa maneira, o momento magnético líquido desses materiais tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin. Uma classe de materiais ferrimagnéticos muito importante tecnologicamente é a das ferritas. As propriedades magnéticas desses materiais decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, na sua estrutura. Sua estrutura complexa origina a distribuição de spins vizinhos opostos uns aos outros; no entanto, várias de suas propriedades são semelhantes aos materiais ferromagnéticos. No desenvolvimento deste trabalho é de interesse, apenas, o estudo de materiais ferrimagnéticos [37].

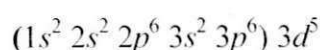
Quando um átomo ou um íon apresenta vários elétrons fora da última camada completa, seu comportamento magnético é determinado pelas propriedades desses elétrons. Isto se explica pelo fato que numa camada cheia, os elétrons ocupam orbitais com todos os valores de m_l (número quântico magnético) possíveis, 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 [6]:

1. 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.
2. Os elétrons ocupam orbitais que resulta no máximo valor de $L = \sum m_l$, consistente com a regra 1 e com o princípio de Pauli.
3. 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.

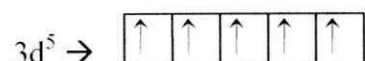
Para calcular o momento magnético de certo átomo ou íon isolado, é necessário aplicar a regra de Hund para determinar a configuração do estado fundamental. Deve-se, inicialmente, verificar na distribuição eletrônica destes, a quantidade de elétrons desemparelhados. O momento magnético resultante da associação de dois elétrons emparelhados no mesmo orbital será nulo, uma vez que como consequência da regra de Hund, estes elétrons terão spins opostos. Dessa forma, para determinar o momento magnético resultante em um átomo ou íon isolado, devem-se considerar apenas os elétrons desemparelhados [6].

Como exemplo, será apresentado abaixo, de forma esquemática, a configuração eletrônica para o íon magnético Fe^{3+} :



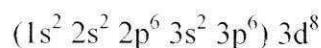
Átomo de argônio

Os orbitais entre parênteses possuem resultante magnética nula, pois os elétrons contidos nestes orbitais estão todos emparelhados. Logo, o momento magnético será originado pelo orbital $3d^5$. Vejamos como fica a distribuição dos elétrons neste orbital [28].

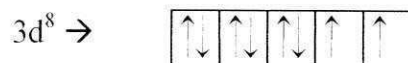


É observada nesta distribuição, a presença de cinco elétrons desemparelhados. Logo, a magnetização de saturação intrínseca será de $5\mu_B$, onde μ_B é o magnéton de Bohr. No CGS, tem-se que $\mu_B = 0,927 \times 10^{-20} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$; no SI, temos $\mu_B = 0,927 \times 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

No caso do íon Ni^{2+} , temos:



Os elétrons são distribuídos no orbital 3d da seguinte forma:



Nesta distribuição observa-se que apenas dois elétrons estão desemparelhados. Logo a resultante magnética será $2\mu_B$ [27].

A Tabela 2 abaixo apresenta a distribuição eletrônica de alguns íons importantes, bem como seu respectivo momento magnético.

Tabela 2 – Distribuição eletrônica e respectivo momento magnético teórico de importantes íons.

Íon	Configuração	Distribuição Eletrônica	Momento Magnético Teórico (μ_M)
Fe ²⁺	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^6$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$4\mu_B$
Fe ³⁺	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^5$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$5\mu_B$
Zn ²⁺	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^{10}$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$0\mu_B$
Ni ²⁺	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^8$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$2\mu_B$
Cu ²⁺	$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^9$	$\begin{array}{ c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$1\mu_B$

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, o momento magnético 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 [28].

Para melhor entendimento, deve-se tomar como exemplo o sistema NiFe_2O_4 que se apresenta preferencialmente como espinélio invertido, ou seja, os íons Ni^{2+} ocupam sítios octaédricos (B), Figura 3. 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 o sistema NiFe_2O_4 será de $8 \times 2\mu_B = 16\mu_B$ [38].

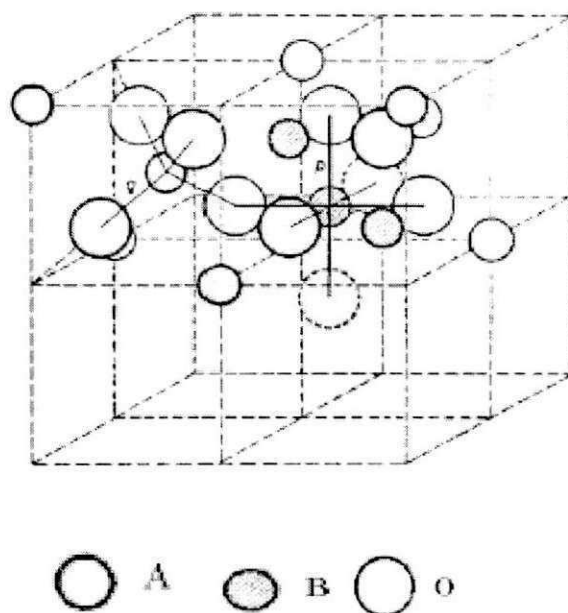


Figura 3- Estrutura cristalina cúbica do espinélio invertido [20]

No caso das ferritas de Ni-Zn cuja célula unitária é representada pela fórmula $(\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})[\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$, onde Zn^{2+} e Ni^{2+} ocupam posições tetraédrica e octaédrica, respectivamente, e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos na rede espinélio, o cálculo do momento magnético teórico (μ_M) é obtido da seguinte maneira:

- resultante de íons em sítios tetraédricos:

$$8 \times (0,5 \times 0\mu_B + 0,5 \times 5\mu_B) = 20\mu_B$$

- resultante de íons em sítios octaédricos:

$$8 \times (0,5 \times 2\mu_B) + 8 \times (1,5 \times 5\mu_B) = 68\mu_B$$

Dessa maneira, o momento magnético resultante por célula unitária será:

$$68\mu - 20\mu_B = 48\mu_B$$

A substituição de Ni^{+2} por Cu^{2+} nos sítios octaédricos das ferritas Ni-Zn resulta em momentos magnético teórico correspondente a $47,2\mu_B$, $46,4\mu_B$, $45,6\mu_B$, $44,8\mu_B$ e $44\mu_B$ quando foi substituído 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 em mol de cobre, respectivamente.

2.4.2 Domínios Magnéticos

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontre a temperaturas abaixo da temperatura de Curie é composto por regiões de pequeno volume onde os momentos magnéticos tendem a se alinhar na mesma direção devido a energia de intercâmbio. Tais regiões são denominadas domínio magnético, e formam-se espontaneamente para diminuir a energia do sistema. As principais contribuições para energia do sistema são: a energia magnética; a energia Zeeman, que surge pela interação dos momentos com um campo aplicado externamente; a energia de intercâmbio e a energia de anisotropia magneto-cristalina, resultante da interação entre os momentos e o campo elétrico cristalino, que tende a fazer os momentos se alinharem ao longo de um dos eixos cristalinos. Na fronteira entre dois domínios a energia é minimizada com a formação de uma camada onde a orientação dos momentos varia gradualmente. A esta camada chamamos de parede de domínio. A Figura 4 abaixo ilustra uma parede de 180° , separando dois domínios cujas magnetizações têm sentidos opostos [6].

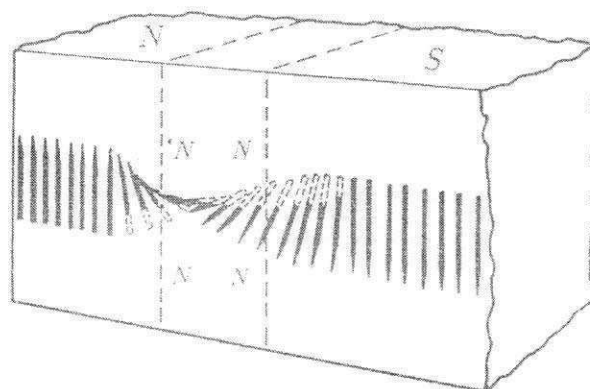


Figura 4– *Varição gradual na orientação do dipolo magnético através da parede de domínio de 180° [6].*

A distribuição de domínios magnéticos num material depende do campo externo aplicado e da história magnética da amostra. À medida que um campo magnético externo é aplicado, domínios com vetores de magnetização orientados na direção do campo crescem em função dos domínios que possuem orientações de magnetização desfavoráveis. Com o aumento do campo, as paredes de domínios tendem a deslocar-se, desaparecendo totalmente quando o material é saturado, como pode ser visto na Figura 5.

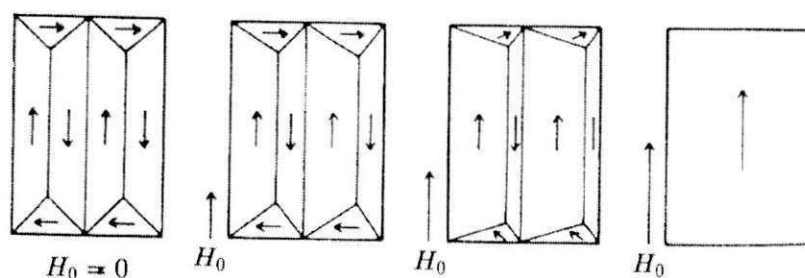


Figura 5 – Comportamento dos domínios magnéticos numa barra de material ferromagnético submetida a um campo externo [6].

Nas ferritas Ni-Zn, a estrutura dos domínios magnéticos depende das características finais do pó (morfologia, estado de agregação, tamanho e distribuição de partículas), bem como da composição e das variáveis de processamento (temperatura, pressão de compactação, tempo e atmosfera de sinterização) [11].

2.4.3 Curvas de Magnetização

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado é determinada pelo comportamento dos domínios magnéticos. A curva exibida na Figura 6 corresponde a um material inicialmente desmagnetizado, denominado material virgem. Para pequenos valores de campo, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível das paredes de domínios. Se o campo for retirado, os domínios voltam à sua 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 rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo o material.

A Figura 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 curva inicial (ou curva virgem), por causa das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Em

conseqüência, mesmo com $H = 0$, há um valor finito de M , chamado 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 7, chamada curva (ou ciclo) de histerese do material, mostra a variação de M num ciclo completo de variação de H . A forma da curva de histerese é determinante no tipo de aplicação de um material magnético [6]. O campo coercivo H_c é o campo magnético necessário para levar a magnetização remanente a zero, convencionalmente medido no segundo quadrante da curva de histerese. A coercitividade é um ótimo indicador da área do ciclo de histerese de um material [14]. 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 $B_s = \mu_0 M_s$, onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo [39].

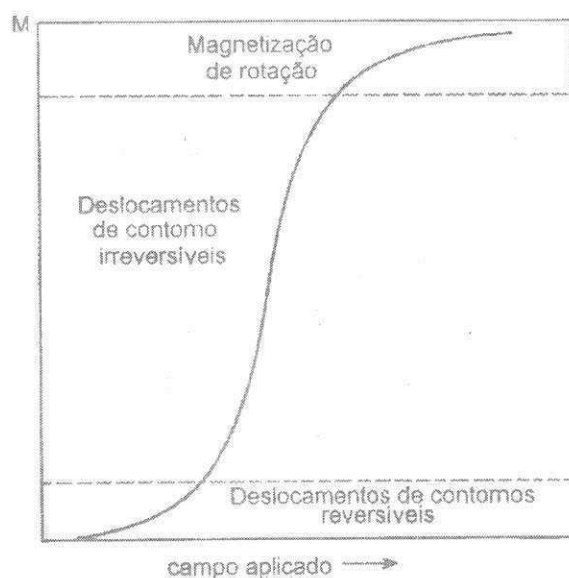


Figura 6— Curva representativa da magnetização, mostrando os processos dominantes na magnetização em diversas regiões da curva [15].

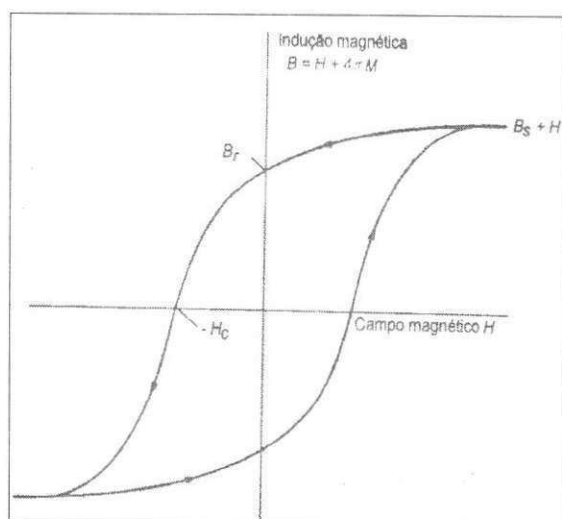


Figura 7- Curva de magnetização padronizada [28].

2.4.4 Materiais Magnéticos Moles

O estudo do tamanho e da forma da curva de histerese para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, mostra-se de grande importância. A área no interior de um ciclo representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia se manifesta na forma de calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de aumentar sua temperatura [37].

Tendo em vista as características apresentadas pela curva de histerese, tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos podem ser classificados como moles ou como duros (Figura 8). Os materiais de alta permeabilidade, também chamados de materiais magnéticos moles, macios ou doces (soft), que é o caso das ferritas Ni-Zn, são geralmente utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica, ou então para produzir uma grande indução magnética devido a um campo externo variável. Dessa maneira, esses materiais são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados, onde deva ocorrer uma mínima dissipação de energia; um exemplo de aplicação desses materiais consiste no núcleo de transformadores. A área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena; dessa maneira, os materiais magnéticos moles devem então ter um ciclo de histerese estreito e uma grande inclinação na parte inicial da curva $B - H$. Conseqüentemente, um material magnético mole deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercividade. Um material que possui essas propriedades pode ser facilmente magnetizado e desmagnetizado, e ainda possui baixas perdas de energia por histerese [37].

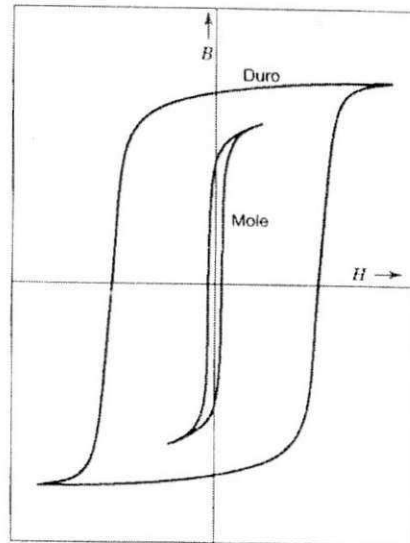


Figura 8—Curvas esquemáticas de magnetização para um material mole e um material duro[37].

2.4.5 Perdas Magnéticas

De uma forma geral, as perdas de energia por unidade de volume P_V de uma ferrita espinélio são divididas em: perdas por histerese P_H , perdas por corrente parasita P_E e perdas residuais P_R . As perdas residuais são importantes apenas para baixos níveis de indução, podendo ser relevadas para aplicações em ferritas [40]. As perdas por histerese e corrente parasitas são dadas por:

$$P_H = W_H \cdot f \quad (5)$$

e

$$P_E = cL^2 B_{máx}^2 \left(\frac{f^2}{\rho} \right) \quad (6)$$

Onde, W_H é a energia equivalente à área da curva de histerese $B - H$, determinada no mesmo ponto da densidade de fluxo máxima em que as perdas foram medidas; f é a frequência; L^2 corresponde à dimensão do circuito A da corrente parasita; $B_{máx}$ é a densidade de fluxo máxima, ρ é a resistividade elétrica; e c é o coeficiente relatado para as dimensões do circuito da corrente parasita [40]. A área interna do laço de histerese representa a perda de energia (em joules por m^3 , por ciclo) quando a frequência tende a zero, dada por [13]:

$$P_H = \int H \cdot dB \quad (7)$$

Onde H é o campo magnético aplicado, B é a densidade de fluxo ou indução e P_H é a perda por histerese.

As perdas magnéticas totais P_T são representadas pela área interna do ciclo ou laço de histerese na frequência de trabalho em joules por m^3 . A perda magnética total P_T é dada pelo somatório das perdas por histerese P_H e por correntes parasitas P_E (Foucault) [30].

As perdas por histerese aumentam quando a permeabilidade estática diminui e as perdas por corrente parasita vão se tornando importantes à medida que se aumenta a frequência de operação. Os fatores que ocasionam as perdas por histerese são a anisotropia magnetocristalina K_I (variação da energia necessária para magnetizar ao longo de diferentes direções cristalográficas), magnetoestricção λ (corresponde às variações nas dimensões da amostra quando levado de um estado desmagnetizado para a saturação magnética, sendo dependente da direção cristalográfica [13-26], tensões mecânicas σ , porosidade p , e magnetização de saturação. Para se obter baixas perdas por histerese, os valores de K_I , λ , σ e p devem ser baixos. Estes parâmetros podem ser controlados pela composição química, embora a porosidade e as tensões mecânicas possam ser controladas pela microestrutura e impurezas [41].

As perdas totais a baixa frequência diminuem com o aumento do tamanho médio de grão, visto que as perdas por histerese constituem a maior dessas perdas. Essas perdas são menores para ferritas que apresentam maior tamanho de grãos, uma vez que quanto maior o tamanho do grão, menor a força coerciva. Para operações sob altas frequências de operação, a contribuição das perdas por corrente parasita aumenta fortemente e, acima de 500kHz, ela domina todas as outras perdas. Com o intuito de melhorar a performance das ferritas para aplicações em alta frequência, como em núcleos de transformadores, as perdas por corrente parasita devem ser reduzidas em grande extensão [40, 41].

Capítulo III

3. Materiais e Métodos

Para melhor entendimento desta pesquisa, o trabalho foi dividido em duas partes. A primeira parte (Parte 1, cap. 4) consistiu na avaliação das propriedades físicas, estruturais e magnéticas das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre sinterizadas a 1000°C/2h. A segunda parte (parte 2, cap. 4) consistiu na avaliação destas mesmas propriedades para as amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre sinterizadas a 1200°C/2h.

A Figura 9 mostra o fluxograma de preparação das amostras de ferritas dopadas com cobre.

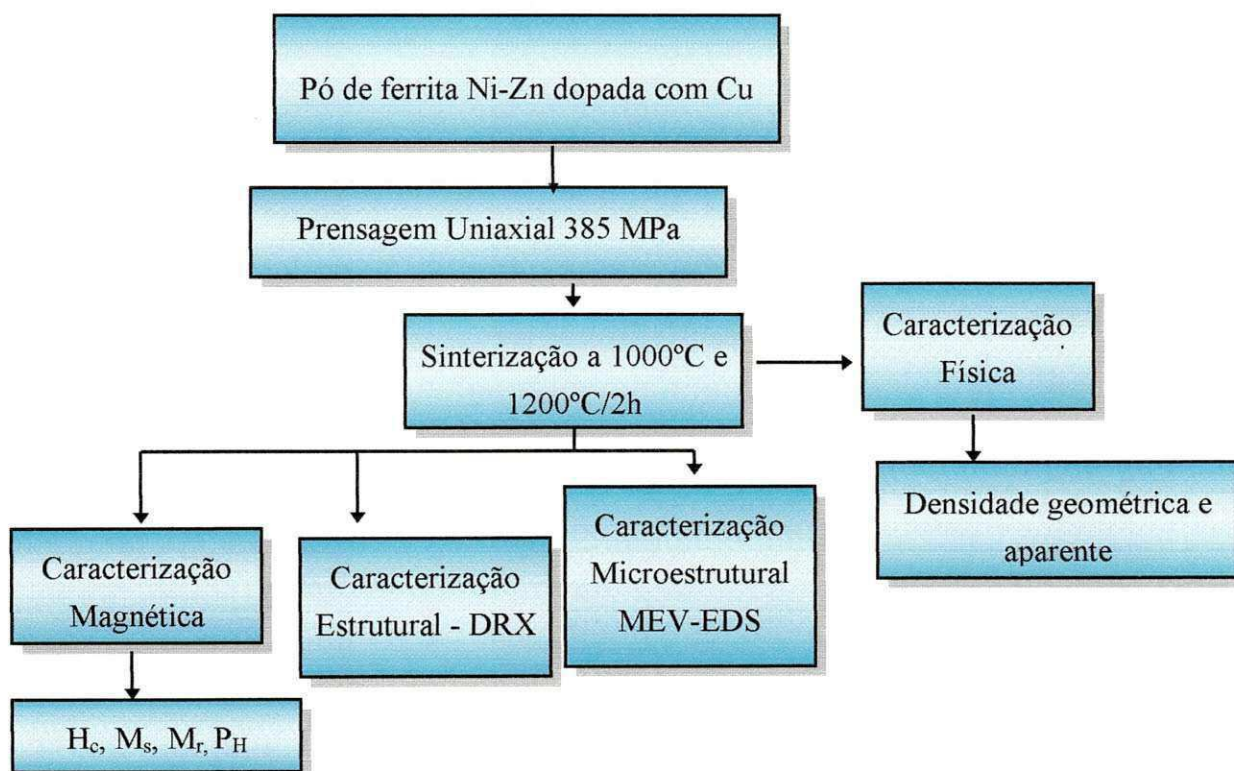
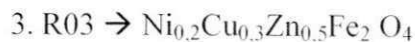
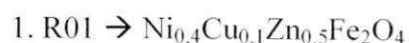


Figura 9- Fluxograma do processo de obtenção das amostras de Ni-Zn dopadas com Cu.

3.1 - Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram pós obtidos previamente no trabalho da ref [8]. Eles apresentam tamanho de partícula na faixa de 23 a 29 nm, fase majoritária cristalina do espinélio inverso $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ e presença de traços de fases secundárias como Fe_2O_3 e CuO [8]. Os materiais estudados foram:



Os pós foram granulados em uma peneira de nylon de malha 100 (abertura de 150 μm). As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial de 385 MPa na forma de pastilhas com 9,8mm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de altura. Foram preparadas desseis amostras de cada sistema, sendo utilizadas oito para sinterização a 1000°C e oito sinterizados a 1200°C

As amostras em forma de pastilhas foram sinterizadas ao ar na temperatura de 1000 °C e 1200°C, com patamar de 2 hora e taxa de 10°C/minutos. A sinterização a 1200° foi realizada utilizando-se um forno JUNG 1400°C do laboratório de Engenharia de Materiais do DEMa/UFCG e a de 1000°C foi realizada utilizando o forno EDG do laboratório de síntese de Engenharia de materiais.

3.2. Caracterizações

3.2.1 Densidade

A densidade das amostras após sinterização foram determinadas através de medidas da densidade geométrica e medidas de densidade aparente.

3.2.1.1 Densidade Geométrica

A densidade geométrica (D_g) foi determinada através das medidas das dimensões (cm) e peso (g) das amostras sinterizadas. Foram obtidos resultados médios de oito amostras para cada sistema em cada temperatura utilizada.

3.2.1.2 Densidade Aparente

As medidas de densidade aparente (D_a) das amostras sinterizadas 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:

$$D_a = \frac{ms}{(mu - mi)} D \quad (8)$$

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/cm³) da água na temperatura em que foi realizada a medida. Através deste método, foi possível calcular a porosidade aparente (*pa*), porosidade fechada (*pf*) e porosidade total (*pt*), a partir das equações:

$$pa = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \times 100\% \quad (9)$$

$$pf = pt - pa \quad (10)$$

$$pt = 1 - \frac{D_a}{D_t} \quad (11)$$

Sendo *D_t* a densidade teórica do sistema Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe₂O₄ igual a 5,237 g/cm³. Este valor foi obtido no banco de dados JCPDS padrão de raios-X para ferrita (Cu_{0,1}Fe_{1,9}Ni_{0,65}Zn_{0,35}O₄) preparada por mistura de óxidos e sinterizada a 1200°C/2h. Para estas medidas foram utilizados resultados médios de quatro amostras de cada sistema para cada temperatura utilizada.

3.2.2 Difração de Raios-X

A determinação das fases presentes nas amostras dos sistemas estudado após a sinterização foi feita utilizando-se um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K) com monocromador secundário de grafite curvo na faixa 2θ de 20 a 75 graus no modo contínuo de 3,0°/min). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir das linhas de alargamento de raios-X (*d*₁₁₁, *d*₀₂₂, *d*₁₁₃, *d*₂₂₂, *d*₀₀₄, *d*₂₂₄, *d*₃₃₃ e *d*₀₄₄) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [45]. Os parâmetros de rede serão obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [46]. Esse

ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. Para este ensaio foi utilizada apenas uma amostra de cada sistema para cada temperatura utilizada.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Mapeamento por EDS

A microestrutura das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre após sinterização foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, fabricante JEOL, modelo JSM-5900 do laboratório de Física Fundamental do DF/UFPE.

O tamanho de grão e tamanho de poros foi calculado usando as micrografias obtidas por MEV, por meio de um programa analisador de imagem MOCHA da Jadell. Para medida do tamanho de grão foi feita a contagem média de 200 grãos utilizando imagens diferentes para cada sistema. Para a medida do tamanho de poro foi feita a contagem de em média 50 poros utilizando também diferentes imagens de cada sistema. O mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizado na amostra mais representativa no equipamento fabricante NORAN INSTRUMENTS, modelo 695A-1SPS. Para este ensaio foi utilizada apenas uma amostra de cada sistema para cada temperatura sinterização.

3.2.4 Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos das amostras sinterizadas das ferritas (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e perdas por histerese) foram obtidos a partir do ciclo de histerese.

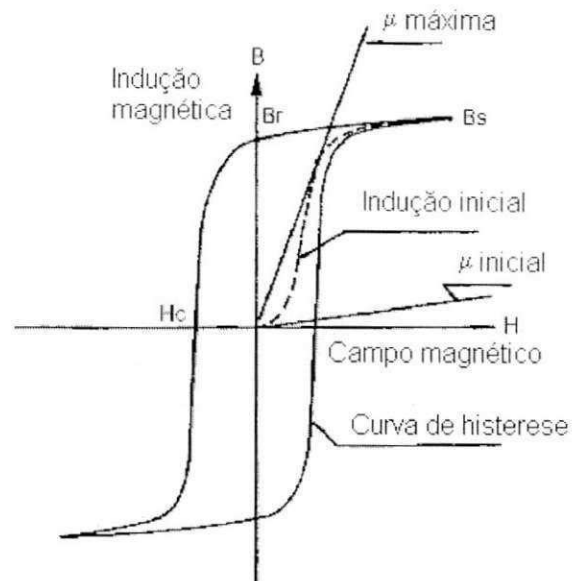


Figura 10 - *Curvas de magnetização e desmagnetização [37].*

Os respectivos ciclos de histerese foram medidos num Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) com campo máximo aplicado de 20 kOe do laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP). Foi obtido resultado apenas de uma amostra de cada sistema para cada temperatura utilizada.

Capítulo IV

4. Resultados e Discussão

Como foi mencionado na metodologia os resultados serão apresentados e discutidos em duas partes.

4.1 – Parte 1 – Amostras Sinterizadas a 1000°C/2h

4.1.1-Difração de raios-X

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-X para os sistemas R01; R02; R03 e R04 sinterizados a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. Podemos observar que para os sistemas R02 e R03 houve a formação completa da fase cristalina da ferrita $Ni_{1-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mol de cobre) com estrutura cúbica do espinélio inverso (ficha JCPDF 48-0489). Todavia para o sistema R01 e R04 foi observada a presença da fase majoritária da ferrita e de traços da segunda fase identificada como Fe_2O_3 , hematita, (ficha JCPDF 25-1228). Em função do elevado background (radiação de fundo) apresentado em todos os difratogramas não foi possível identificar com exatidão os picos característicos de menor intensidade da segunda fase. Para identificação da segunda fase, assim como para determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede com maior precisão, será necessário a realização de novos ensaios de difração de raios-X com ângulo 2θ de 20 a 75° com passo de 2°/min em modulo fixo e tempo de 4 segundos. Estes ensaios encentram-se em andamento.

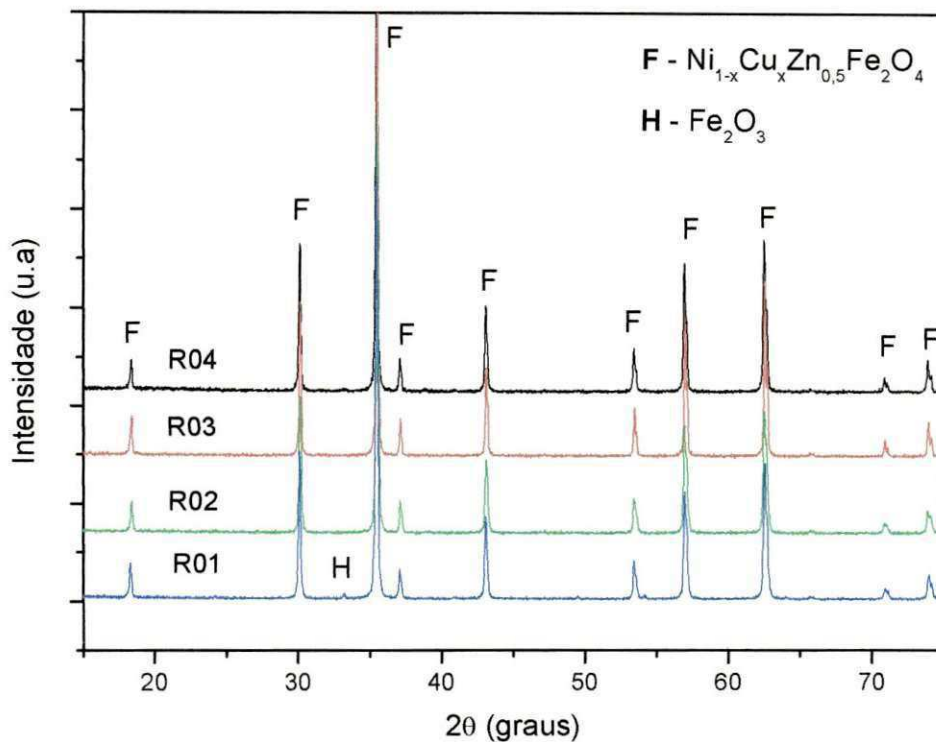


Figura 11 - Difratoogramas de raios-X dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Tabela 3 mostra os resultados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios-X das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre sinterizadas a 1000 °C/2h com taxa de aquecimento constante de 10°C/min. Com estes dados foi construído o gráfico da Figura 12 para uma melhor visualização dos resultados.

Tabela 3 - Resultados do tamanho de cristalito e parâmetro de rede sinterizados a 1000°C/2h com taxa de aquecimento constante de 10°C/min.

Sistemas	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
R01	68,9	8,40
R02	61,8	8,42
R03	122,2	8,41
R04	86,8	8,41

Parâmetro de rede teórico $a = b = c = 8,446$ (JCPDF 48-0489)

A Figura 11 mostra a variação do parâmetro de rede e tamanho do cristalito com o aumento da concentração de cobre no sistema.

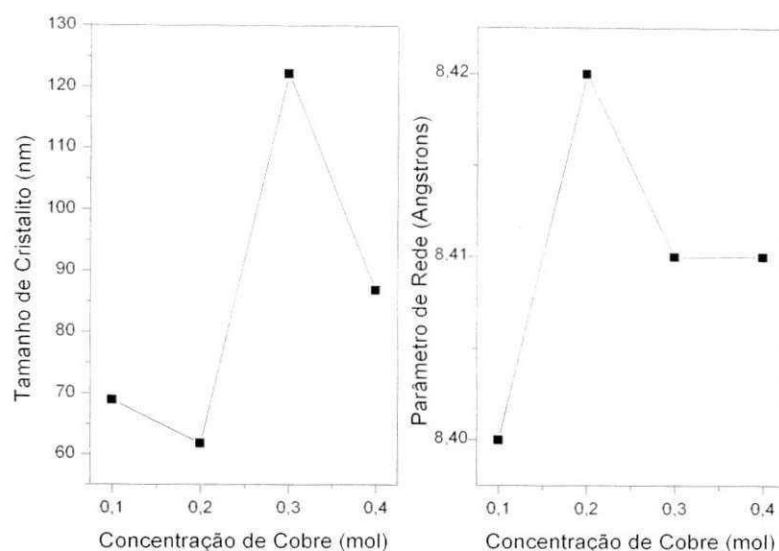


Figura 12 - Tamanho de cristalito e parâmetro de rede em função da concentração de cobre pra 1000°C.

Por meio da Figura 12 podemos observar os pontos que existe uma tendência de crescimento do parâmetro de rede e tamanho de cristalito com o aumento da concentração do cobre. Este comportamento não linear foi semelhante ao observado por Rahman e Ahmed [10] quando analisou o efeito do cobre nas propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre pelo método químico de coprecipitação, o qual foi explicado em função da mudança nos estados de oxidação de Cu^{2+} para Cu^+ nos sítios octaédricos. Este mesmo efeito também foi observado por Zhenxing et al. [35] quando avaliou o efeito do cobre em ferritas de Mg-Zn obtidas pelo método de auto-combustão. Durante a sinterização os íons de Cu^{2+} (raio iônico 0,87Å) podem estar se oxidando para Cu^+ (raio iônico 0,96Å), como os raios iônicos são diferentes porém maiores que o raio iônico do Ni^{+2} (0,69Å) estes causam uma modificação no parâmetro de rede aumentando-o com a elevação do teor de cobre em substituição aos íons de níquel de forma não-linear, com uma distribuição aleatória.

4.2- Características Físicas

A Tabela 4 mostra os resultados das características físicas (densidade geométrica, D_g , e densidade a verde, D_v , e as respectivas densidades relativas D_v/D_t e D_g/D_t) dos sistemas antes e após sinterização a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min como também a densidade aparente (D_a) e a porosidade aparente (P_a).

Tabela 4 - Características físicas das amostras dos sistemas R01, R02, R03 e R04 ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) sinterizadas a 1000 °C/2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Sistemas	Dv (g/cm ³)	Dv/Dt (%)	Dg (g/cm ³)	Dg/Dt (%)	Da (g/cm ³)	Da/Dt (%)	Pa (%)
0,1	2,95	56,3	3,46	66,07	4,15	79,24	33,75
0,2	2,90	55,4	3,89	74,28	4,16	79,43	21,25
0,3	2,88	55,0	3,46	66,07	4,07	77,71	11,25
0,4	2,90	55,4	3,59	68,55	4,44	84,78	6,66

Densidade Teórica (Dt) = 5.237 g/cm³ (PCPDF 48-0489)

De acordo com os resultados da Tabela 4, podemos verificar que a densidade a verde das amostras não houve mudanças significativas com a elevação da concentração de cobre. Os valores de densidade a verde relativa para os sistemas foram superiores a 50%. Este resultado mostra que para todos os sistemas estudados houve uma boa densidade de compactação. Isto pode ser justificado pelo fato que para todos os sistemas estudados são compostos por partículas nanométricas aglomeradas. Estes aglomerados formados são do tipo mole (soft) dominados por forças fracas de Van der Waals. Tais aglomerados moles de nanopartículas são de tamanhos variados menores que 5 µm e durante a compactação consegue se arranjar de forma adequada dando uma boa densidade a verde.

De uma forma geral podemos observar que o aumento da concentração de cobre favoreceu a um leve aumento na densidade geométrica e aparente e claramente se vê uma redução da porosidade aparente. Para a densidade geométrica observou-se que para o sistema R02 a densidade relativa (74,3%) foi superior aos demais sistemas, enquanto que para a densidade aparente o maior valor foi alcançado para o sistema R04 que foi de 84,8%. Quanto a porosidade aparente observou-se uma redução significativa (33,8% sistema R01 para 6,7% para o sistema R04).

4.3-Microestruturas

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos sistemas R01, R02, R03 e R04 após sinterização a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. De um modo geral, observou-se aumento no tamanho dos grãos com o aumento na concentração de cobre e que a temperatura de 1000°C/2h não foi suficiente para fornecer força motriz para a formação de uma microestrutura mais compacta. Para todos

os sistemas estudados foi observada uma microestrutura heterogênea, com grãos de formato irregular e presença de poros intergranulares.

Observando as micrografias para os quatro sistemas em estudo verifica-se uma elevação no tamanho de poro, principalmente quando comparamos as microestruturas do sistema R01 com o sistema R04. Comparando este resultado do tamanho de poro com os valores de porosidade aparente relatado na Tabela 4, verificamos uma discrepância nestes resultados. Isto pode ser justificado em função da determinação do tamanho de poros medianos por MEV não ser eficiente, visto que as micrografias apresentam poros intergranulares muito regulares.

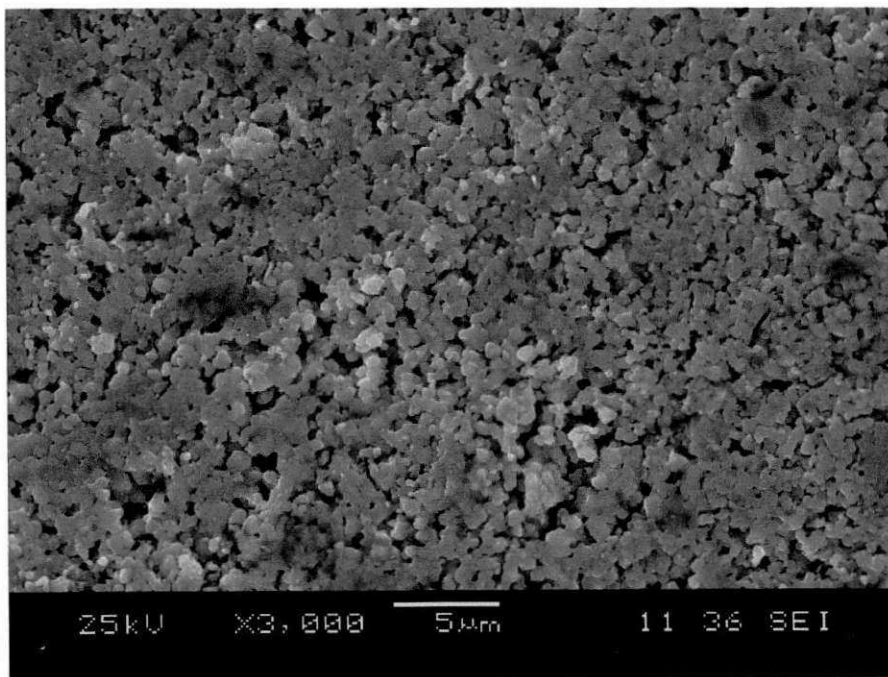


Figura 13 – Micrografia para o sistema R01 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min

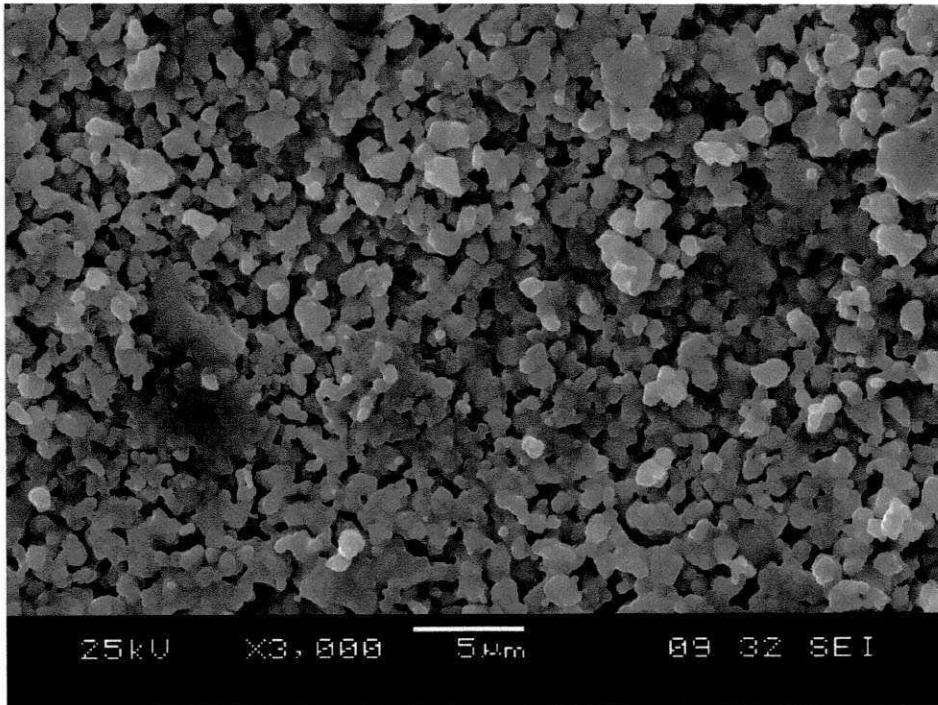


Figura 14 – Micrografia para o sistema R02 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

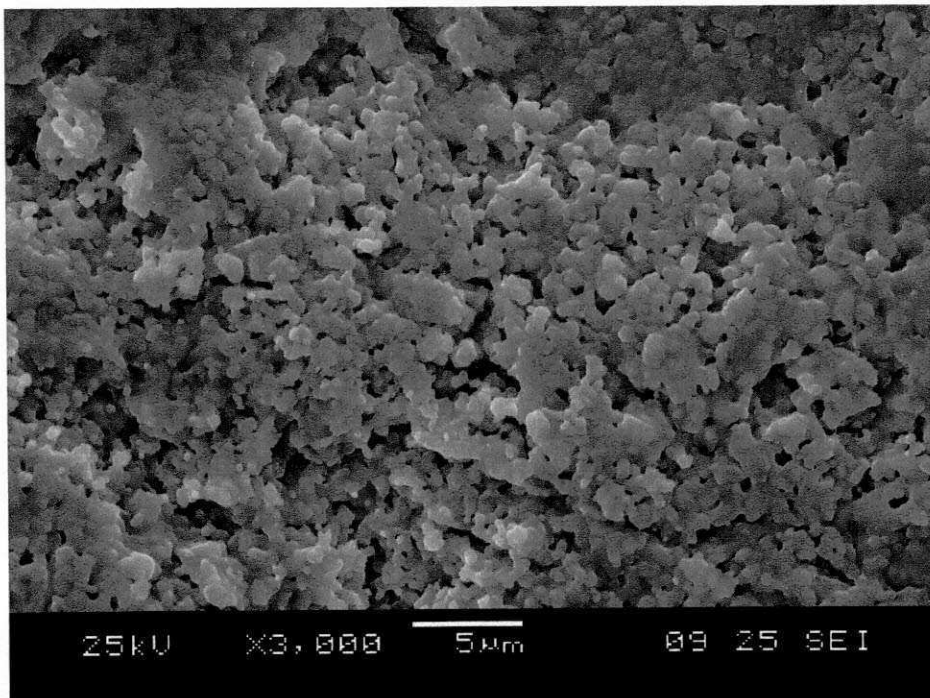


Figura 15 – Micrografia para o sistema R03 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

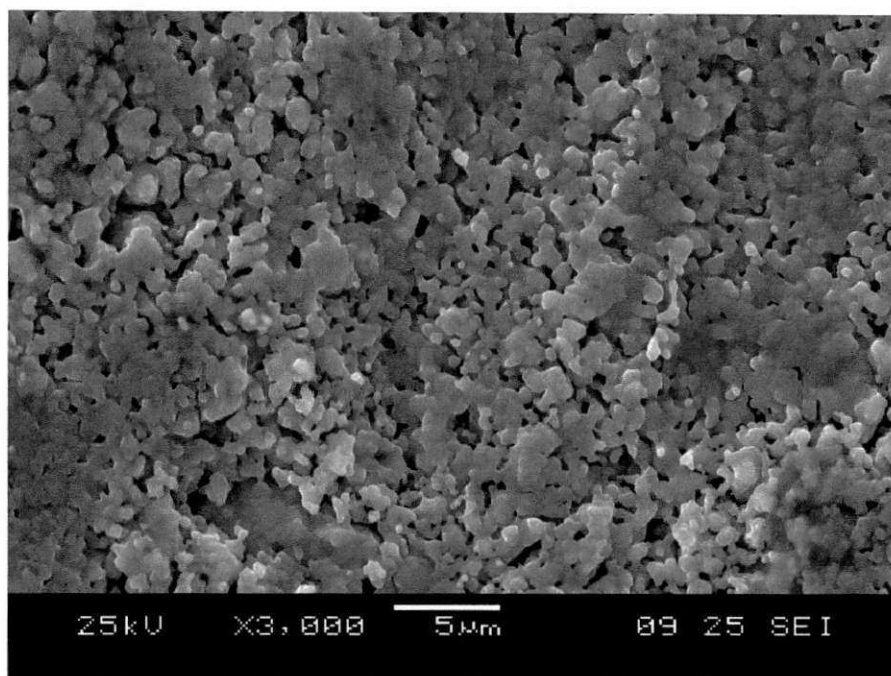


Figura 16 – Micrografia para o sistema R04 sinterizado a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 5 mostra os resultados do tamanho médio de grãos e de poros intergranulares obtidos através de várias micrografias dos sistemas em estudo. Foi utilizado para a medida do tamanho médio de grãos e de poros o software MOCHA da Jandel Scientific (analisador de imagens) fazendo a contagem de 200 grãos e 50 poros para cada sistema estudado. A partir destes valores foram construídos histogramas com o intuito de comparar o nível de heterogeneidade dos sistemas. De uma forma geral, podemos observar que o aumento da concentração de cobre favoreceu a o aumento do tamanho médio de grãos e do tamanho de poros intergranular. Embora como relatado no item 5.2, a porosidade aparente diminui com a adição do cobre, ou seja, a porosidade total diminui, porém os poros ficam maiores em tamanho.

Tabela 5- Tamanho médio de grãos e de poros intergranulares para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Concentração de Cu	Tamanho do Grão(µm)	Tamanho do Poro(µm)
0,1	0,65 ± 0,30	0,60 ± 0,33
0,2	0,76± 0,32	0,73± 0,33
0,3	0,55 ± 0,30	0,64 ± 0,32
0,4	0,68 ± 0,27	0,76 ± 0,32

Podemos observar que o aumento da concentração de cobre favoreceu a um aumento do tamanho de grão de aproximadamente 5% comparando o sistema R01 com o sistema R04. A porosidade intergranular também aumentou com o aumento da concentração de cobre. Houve um aumento de 27% comparando o sistema R01 com o R04.

A Figura 17 mostra os histogramas e curvas de distribuição Lorentz para o tamanho de grãos para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h. De uma maneira geral observa-se uma microestrutura com tamanho de grãos menos heterogênea (distribuição mais estreita) para o sistema R03 e uma microestrutura mais heterogênea (distribuição mais larga) para o sistema R02.

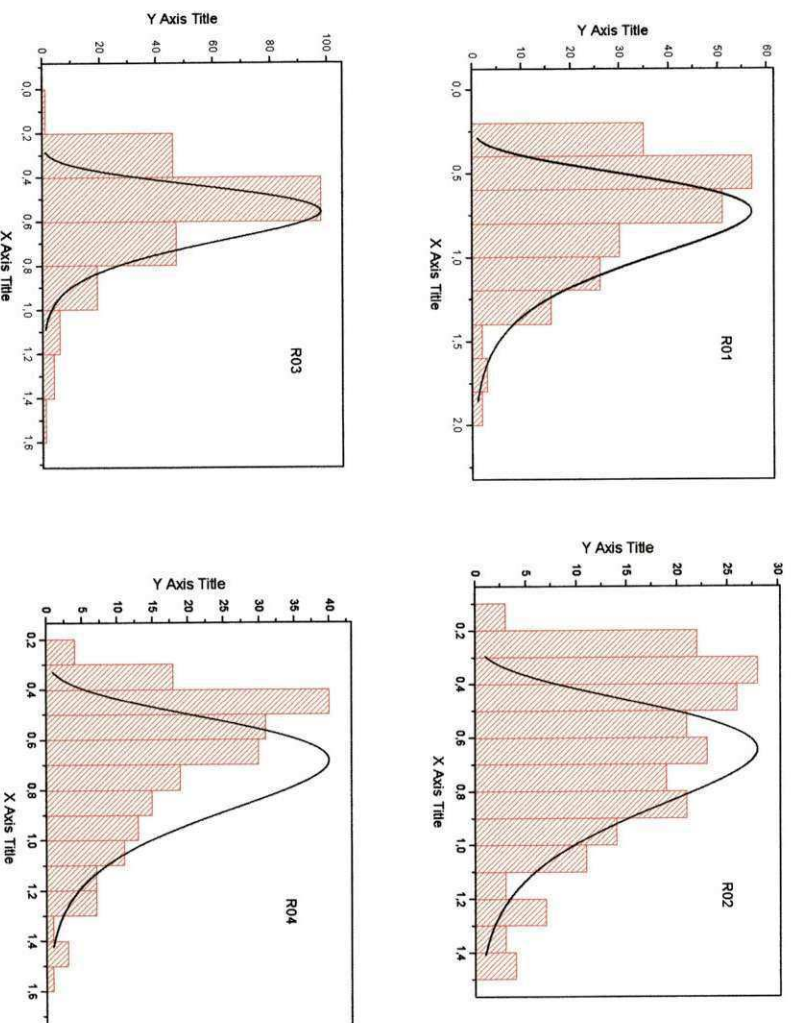


Figura 17- Histogramas e curvas de distribuição Lognormal do tamanho de grão dos sistemas R01, R02, R03 e R04sinterizados a 1000 °C/2h.

A Figura 18 mostra os histogramas e as curvas de distribuição de Lorentz para o tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04. Podemos observar, pelas curvas de distribuição de Lorentz, que todos os sistemas estudados apresentaram uma distribuição dos tamanhos de poros muito larga, mostrando uma grande heterogeneidade neste parâmetro.

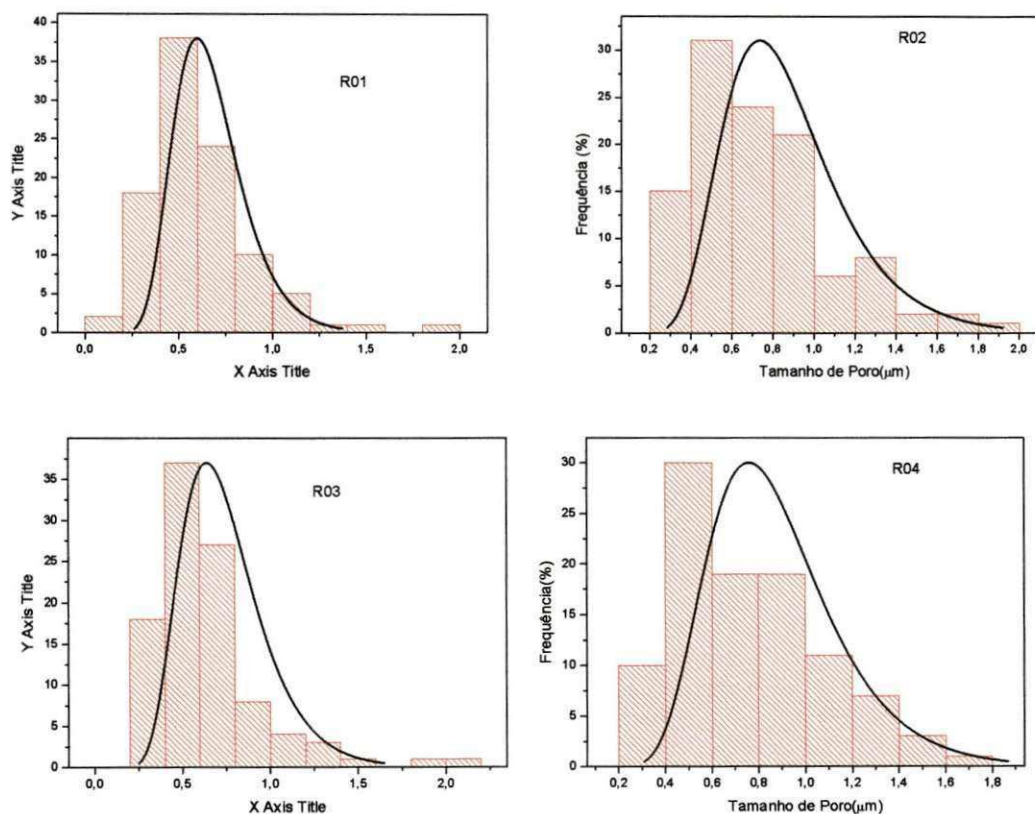
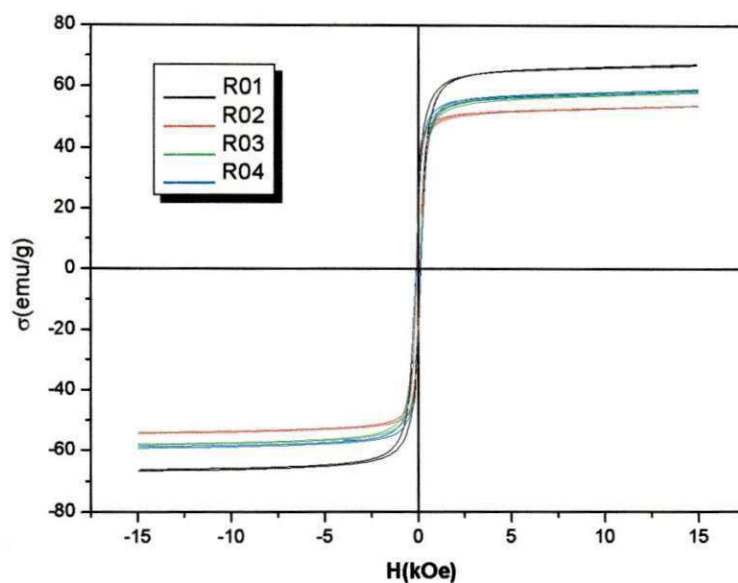


Figura 18 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000 °/2h com taxa de aquecimento constante de 10°C/min.

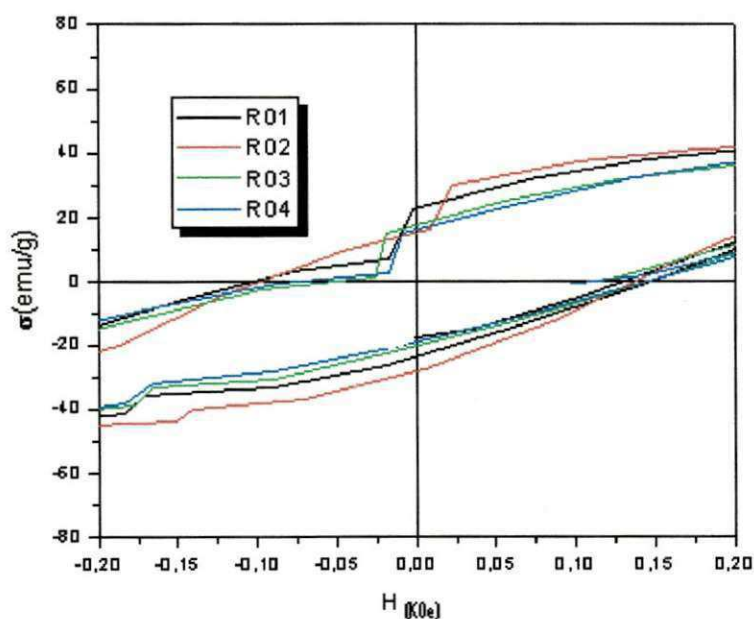
4.4-Medidas Magnéticas

A Figura 19a apresenta a dependência da magnetização específica σ em função do campo magnético aplicado H para os sistemas R01, R02, R02 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h com taxa de aquecimento constante de 10 °C/minuto. 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). A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos na região de campos altos com a função $\sigma = \sigma_s (1 - \alpha / H)$, onde σ_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro de ajuste. Por meio das curvas de histereses observou-se que os materiais apresenta características magnéticas

moles. O sistema R01 apresentou uma curva relativamente mais larga com valor de magnetização de saturação superior quando comparado com os outros sistemas. A Figura 19b mostra uma ampliação do eixo x, na faixa de -0,20K a 0,20K Oe onde podemos determinar valores de campo coercivo (H_c) com maior exatidão.



(a)



(b)

Figura 19 – (a) Histereses Magnética dos sistema R01, R02, R02 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h e (b) ampliações das histerese no eixo x para medição da campo coercivo (H_c).

Segundo Bueno et al. [7], magnetização e a permeabilidade aumentam pela a facilidade do deslocamento reversível da parede dos 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. Então, tanto a magnetização como a permeabilidade apresenta 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 tamanho de grão, ou seja, maior tamanho de grão menor força coerciva [41]. 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.

Os resultados da medida campo coercitivo H_c , magnetização remanente M_r e magnetização de saturação M_s dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min obtidos a partir das curvas de histerese nas Figuras 18a e b estão mostrados na A Tabela 6.

Tabela 6– Dados dos parâmetros magnéticos dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000 °C/2h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Sistemas	M_s (emu/g)	M_r (meu/g)	H_c (KOe)	M_r/M_s	Área da curva (emu/g x KOe)
R01	69	23	0,126	0,33	1200
R02	54	15	0,120	0,27	950
R03	58	17	0,115	0,3	1010
R04	60	16	0,116	0,26	1040

Podemos observar que houve uma pequena diminuição do valor da magnetização de saturação (M_s) com o acréscimo do cobre no sistema ($Ni_{1-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$). Isto já era esperado teoricamente de acordo com a distribuição dos cátions na rede espinélio. Como explicado no item 2 da secção 2.1, a adição do cobre tende a diminuir o momento magnético total da rede. Além do mais, verificamos que o aumento da concentração de cobre aumenta o tamanho do poro intergranular, o qual tende a segurar o movimento da parede de domínios

contribuindo também para uma redução da magnetização de saturação. Neste trabalho observamos claramente que o tamanho de grão cresce com o aumento da concentração de cobre no sistema, porém a magnetização decresce. Isto mostra que a característica intrínseca da composição prevaleceu sobre a característica extrínseca que no caso depende das variáveis de processamento, como é o caso do tamanho de grão. Outro fator que contribuiu para queda da magnetização de saturação foi a mudança nos estados de oxidação de Cu^{2+} para Cu^+ , cujo os momento magnético de Borh é $1\mu\text{B}$ e $0\mu\text{B}$, respectivamente. A substituição dos íons de cobre $+1$ e $+2$ por níquel nos sítios octaédricos vão resultar em uma queda da magnetização. Este comportamento foi reportado também por Rahman e Ahmed [10]

Para o caso do campo coercivo H_c , podemos observar que os valores decrescem com o aumento da concentração de cobre no sistema. Isto é justificado pela dependência direta da coercividade com o tamanho do grão, ou seja, maior tamanho de grão menor força coerciva. E como observado na Tabela 5 o tamanho de grão é maior para maior concentração de cobre.

Gama, et al [12], quando estudaram as propriedades magnéticas de pós preparados por síntese de combustão de nanopartículas de ferritas Ni-Zn pura e dopada com samário observaram que para o sistema puro ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) o valor da magnetização de saturação, sinterizada a 1000°C resultou em um valor aproximadamente de 69 emu/g . Comparando este valor com os valores de magnetização de saturação obtidos neste trabalho para as dopagem de 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol de cobre no sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ vemos que houve uma redução da magnetização de saturação, ou seja, para o sistema 0,1 temos 69 emu/g não tivemos nenhuma redução, enquanto para o sistema 0,4 temos 60 emu/g , o que equivale a uma redução de aproximadamente 13% com relação ao mesmo sistema puro ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Por outro lado, a adição de cobre ocasionou uma redução no valor do H_c de 20% comparando o sistema R01 com o sistema R04, o que mostrou ser uma queda brusca deste parâmetro. As perdas magnéticas também se reduziram com o aumento da concentração do cobre como podemos observar nos dados da Tabela 6.

Comparando também os valores de magnetização de saturação e campo coercivo obtidos neste trabalho com os valores para sistemas de ferritas $\text{Ni}_{0,8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 0,4$ de cobre preparados pelo método químico suave (soft chemical method) [9] e sinterizados a 1000°C que foi de com $68,6 \text{ emu/g}$ para 0,1 mol de Cu e $66,3 \text{ emu/g}$ para 0,4 mol de Cu, podemos observar que para o sistema R01 (69 emu/g) os valores foram semelhantes, enquanto que para o sistema R04 (60 emu/g) observou-se uma pequena redução. Os campo coercivo (H_c) e perdas por histerese, obtidos, é um indicativo que o aumento da concentração de cobre favorece a produção de dispositivos magneticamente moles ou de alta

permeabilidade.

4.5 – Parte 2 – Amostras Sinterizadas a 1200°C/2h

A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios-X para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. Podemos observar que para todos os sistemas estudados houve a formação completa da fase cristalina cúbica do espinélio inverso ferrita ($\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) (ficha JCPDF 48-0489). De acordo com o limite de detecção dos raios-X que é de 5%, não foi observado a presença de fases secundárias.

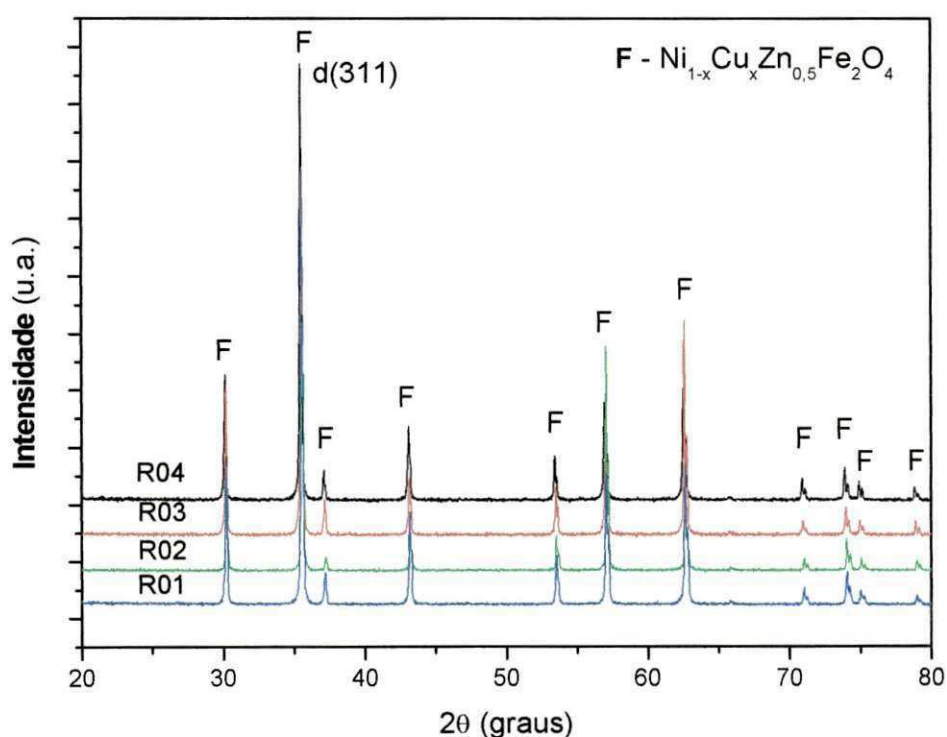


Figura 20 - Difratogramas de raios-X para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 7 mostra os resultados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios-X das amostras de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre sinterizadas a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 7 - Resultados do tamanho de cristalito e parâmetro de rede sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Sistemas	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
R01	82	8,40
R02	99	8,41
R03	93	8,41
R04	89	8,42

Parâmetro de rede teórico $a = b = c = 8,444$ (JCPDF 48-0489)

A Figura 21 mostra a variação do parâmetro de rede e tamanho do cristalito com o aumento da concentração de cobre no sistema.

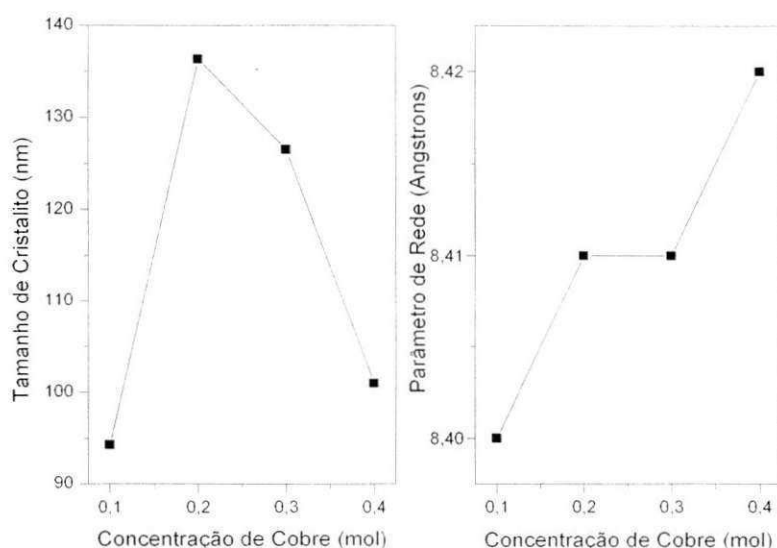


Figura 21 - Parâmetro de rede e tamanho de cristalito em função da concentração de cobre nos sistemas para 1200°C.

Por meio da Figura 21 podemos observar os pontos experimentais e a curva de tendência para o parâmetro de rede e tamanho de cristalito em função da concentração de cobre no sistema. Podemos notar que existe uma tendência clara de crescimento do parâmetro de rede com o aumento da concentração do cobre. Quanto ao tamanho de cristalito observamos um aumento para valores de $x = 0,3$ mol de Cu (R02), a partir deste valor observamos uma queda acentuada. Isto pode estar vinculado a existência de fases secundárias que não foram detectadas nos difratogramas de raios-X. Importante ressaltar que este comportamento não-linear foi observado nas amostras sinterizadas a 1000°C, conforme explicado no item 4.1.1 do Capítulo IV. Comparando estes valores de tamanho de cristalito com os valores dos sistemas sinterizados a 1000°C observou-se um aumento para todos os sistemas em estudo. Isto já era esperado, visto que a elevação da temperatura fornece maior

força motriz para o crescimento dos grãos (crescimento dos cristais) policristalinos e redução da porosidade inter e intragranular.

Com relação ao parâmetro de rede observou-se que apresentou o mesmo comportamento dos sistemas sinterizados a 1000°C, o que foi justificado pelo tamanho do raio iônico do cobre +1 (0,96Å) e do cobre +2 (0,87Å), que é maior que o do níquel (0,69Å) causando assim um pequeno aumento do parâmetro de rede da estrutura do espinélio inverso com o aumento da concentração de cobre. O aumento da temperatura de sinterização não causou alterações bruscas no parâmetro de rede, observamos apenas uma maior coerência nos resultados obtidos na temperatura de sinterização de 1200°C.

4.5.1 - Características Físicas

A Tabela 8 mostra os resultados das características físicas (densidade geométrica, D_g , e densidade a verde, D_v , e as respectivas densidades relativas D_v/D_t e D_g/D_t) dos sistemas antes e após sinterização a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 8 - Características físicas das amostras dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Sistema	D_v (g/cm ³)	D_v/D_t (%)	D_g (g/cm ³)	D_g/D_t (%)	D_a (g/cm ³)	D_a/D_t (%)	P_a (%)
0,1	2,88	55,0	4,17	79,6	4,56	87,1	2,5
0,2	2,85	54,4	3,91	74,7	4,69	89,6	3,6
0,3	2,79	53,3	3,23	61,7	3,81	72,8	2,9
0,4	2,84	54,2	3,22	61,5	3,64	69,5	8,3

Densidade Teórica (D_t) = 5,237 g/cm³ (PCPDF 48-0489)

De acordo com os resultados da Tabela 8, podemos verificar que a densidade a verde das amostras não houve mudanças significativas com a elevação da concentração de cobre. Os valores de densidade a verde relativa para os sistemas foram superiores a 50%. Este resultado mostra que para todos os sistemas estudados houve uma boa densidade de compactação. Isto pode ser justificado pelo fato que para todos os sistemas estudados são compostos por partículas nanométricas aglomeradas. Estes aglomerados formados são do tipo moles (soft) constituídos por forças de Van der Waals. Tais aglomerados moles de nanopartículas são de tamanhos variados < 5µm o que durante a compactação conseguem se arranjar de forma adequada dando uma boa densidade a verde.

Quanto à medida da densidade geométrica e densidade aparente observou-se que o aumento da concentração do cobre causou uma diminuição da densidade geométrica e

aparente. Esta redução foi de 23% e 20% comparando o sistema R01 com o sistema R04 para densidade geométrica e aparente, respectivamente. Estes valores são para todos os sistemas estudados inferiores aos valores destes mesmos parâmetros sinterizados a 1000°C/2h e de comportamento inverso, ou seja, para amostras sinterizadas a 1000°C/2h a tendência é aumentar os valores da densidade geométrica e aparente com o aumento da concentração de cobre. Enquanto para os sistemas sinterizados a 1200°C/2h a densidade geométrica e aparente decresce com o aumento da concentração de cobre. Isso é justificado, pelo fato de que a temperatura de sinterização de 1200°C/2h, a qual as amostras foram submetidas foi alta o suficiente para causar evaporação e fusão do cobre presente na forma de óxido de cobre (CuO), o qual possui uma temperatura de fusão de 1026°C, reduzindo assim a densidade e conseqüentemente aumentando a porosidade aparente presente. Por outro lado, o cobre em forma de fase líquida tende a segregar para o contorno de grão diminuindo assim a porosidade total das amostras sinterizadas nesta temperatura. Esta queda na porosidade aparente é observada quando comparamos os sistemas sinterizados a 1000°C/2h com os sistemas sinterizados a 1200°C/2h. A densidade aparente para as amostras sinterizadas a 1200°C/2h diminuiu de 4,56 g/cm³ para o sistema R01 para 3,64 g/cm³ para o sistema R04, isto corresponde 20%, enquanto houve um aumento da porosidade de 2,5% para o sistema R01 para 8,3% para o sistema R04, o que equivale a um aumento de aproximadamente 70%.

4.5.2 - Microestrutura

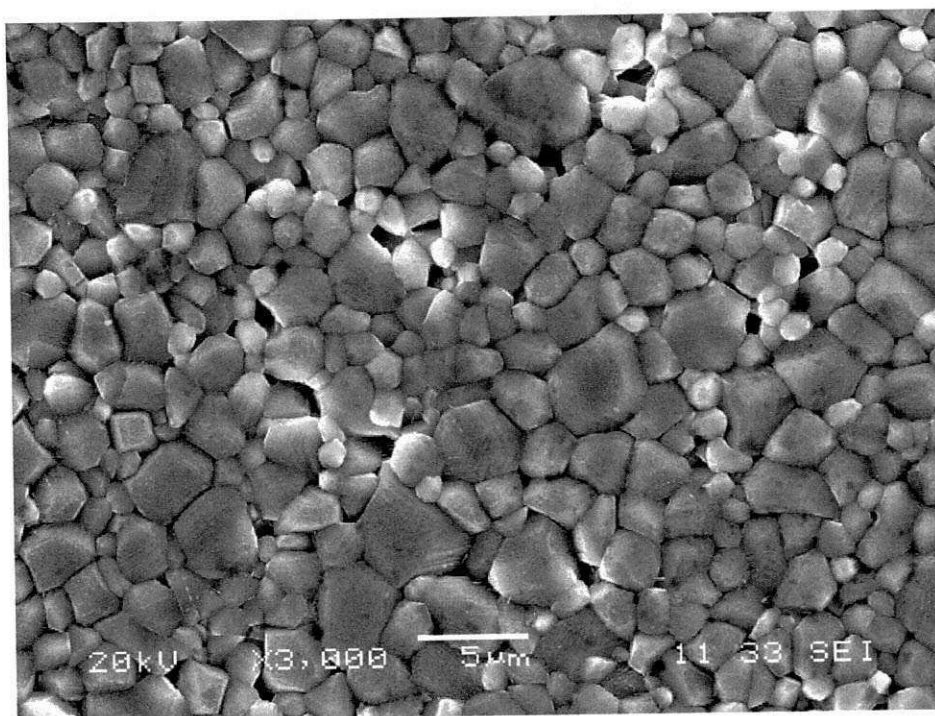
As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos sistemas R01, R02, R03 e R04 após sinterização a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. De um modo geral, observou-se aumento no tamanho de poros e dos grãos com o aumento na concentração de cobre, comportamento similar ao observado nas amostras sinterizadas a 1000°C/2h.

Por meio da Figura 22a e b, podemos observar a microestrutura referente ao sistema R01, onde verifica-se a presença de grãos de ferrita (cor cinza) com forma homogênea e aproximadamente hexagonal e pouca presença de poros intergranulares. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos das densidades (D_g e D_a) e da porosidade aparente que resultaram em valores superiores quando comparados com os valores destes parâmetros para os outros sistemas estudados.

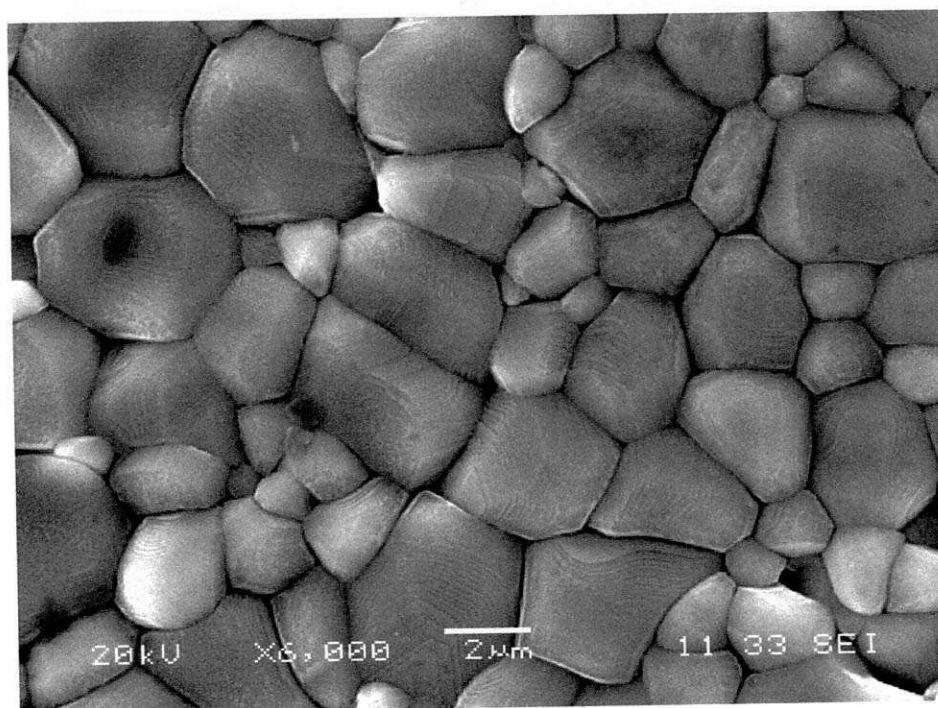
Para o sistema R02 (Figura 23a), observa-se uma microestrutura com grãos de tamanhos heterogêneos, ou seja, uma microestrutura com uma distribuição de tamanho de

grãos bimodal com grãos de formato aproximadamente hexagonal e com presença de poros intergranulares e intragranulares (poros aprisionados dentro dos grãos). Na Figura 22b observamos a formação de fase líquida alojada nos contornos de grãos.

Para os sistema R03 e R04 (Figuras 24a e b, e 25a e b) observamos a formação de uma microestrutura com comportamento similar a microestrutura do sistema R02, mostrando porém maior heterogeneidade, maior tamanho de grãos, maior presença de porosidade inter e intragranular e maior quantidade de fase líquida nos contornos de grãos.

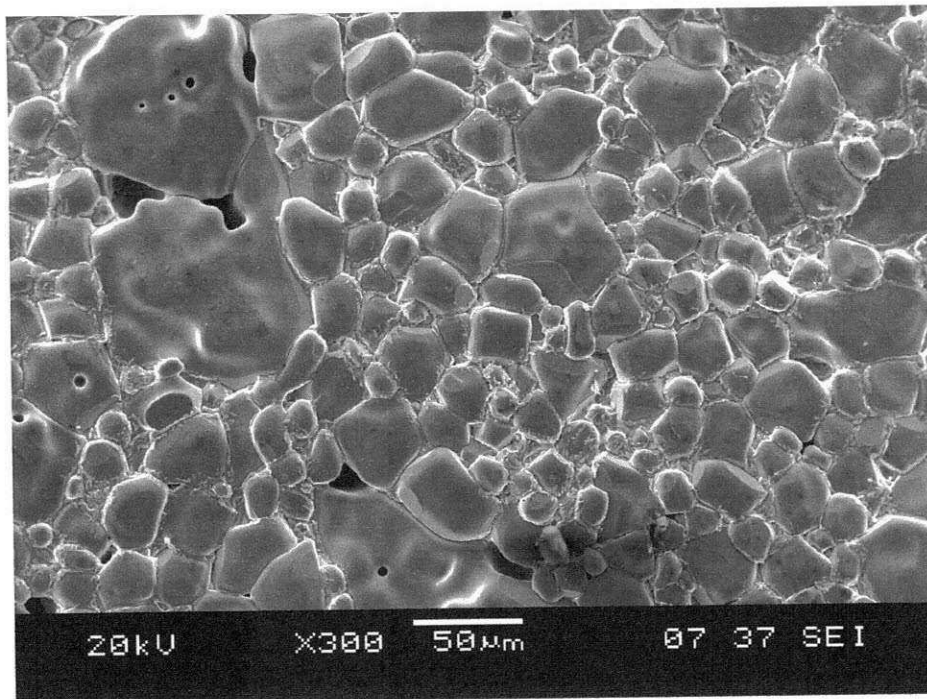


(a)

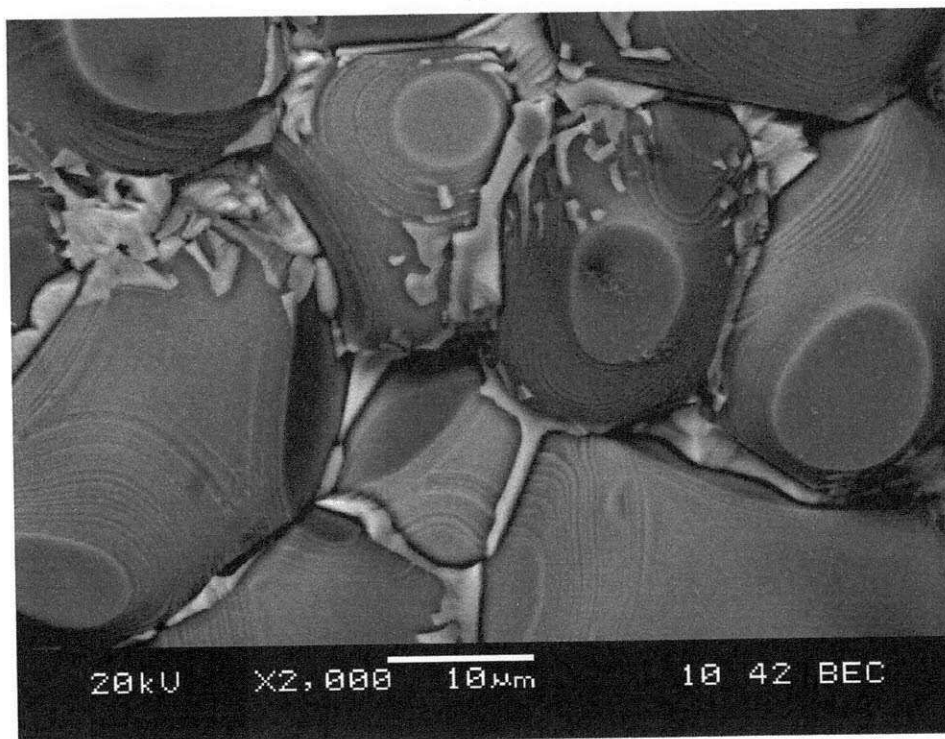


(b)

Figura 22 – Micrografias para o sistema R01 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 3K e (b) x 5K.

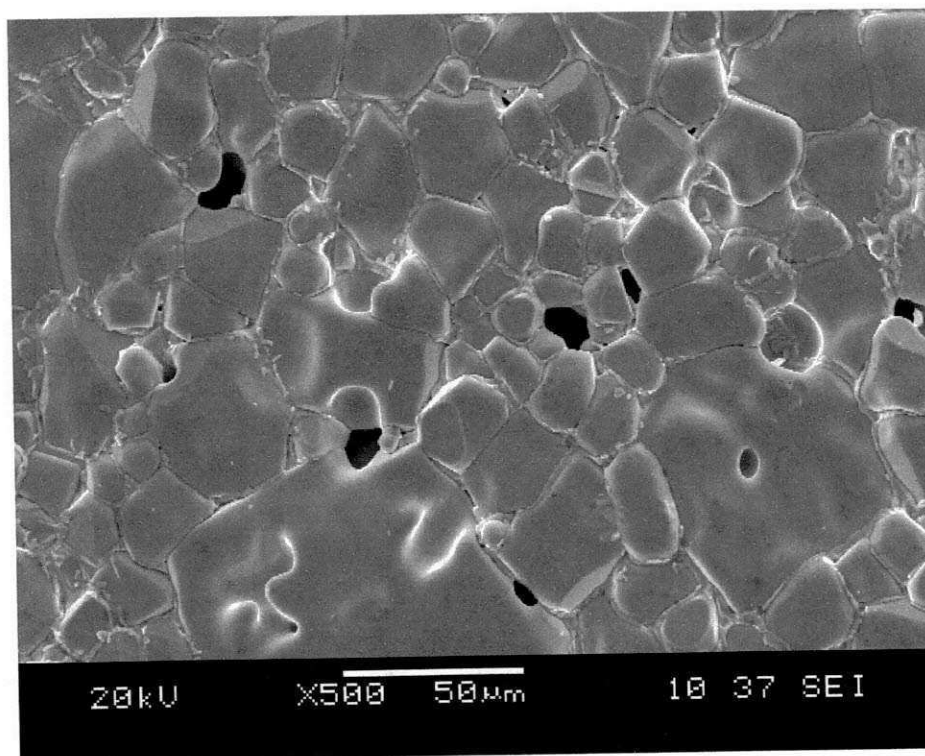


(a)

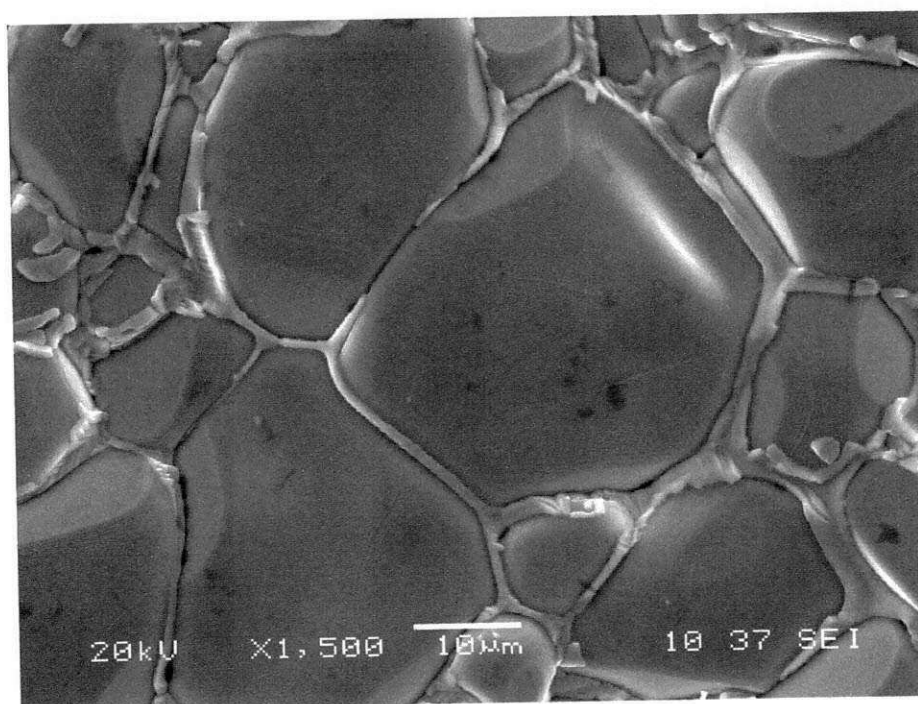


(b)

Figura 23 – Micrografias para o sistema R02 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 300 e (b) x 2K.

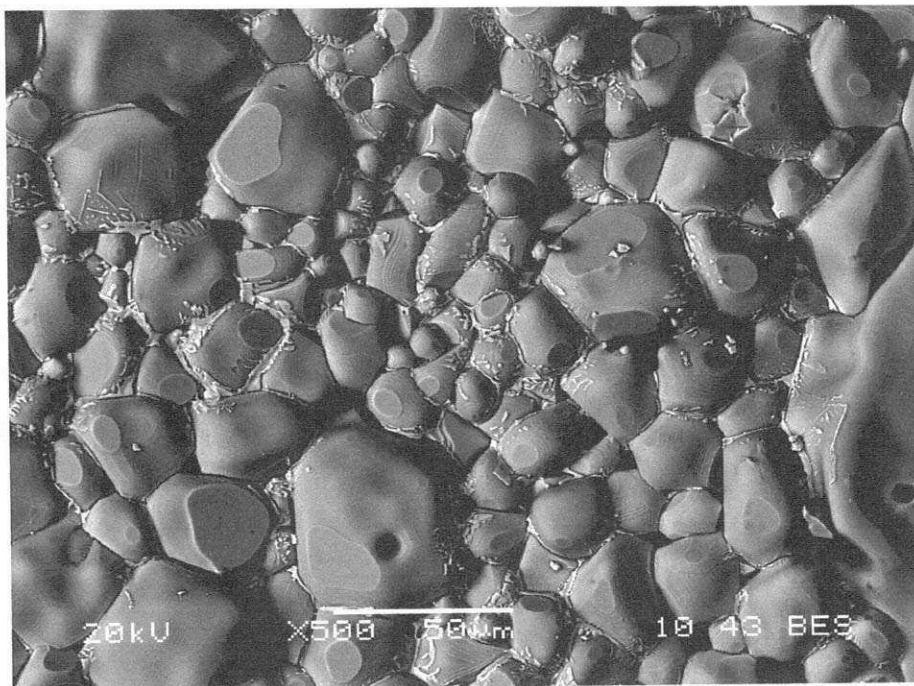


(a)

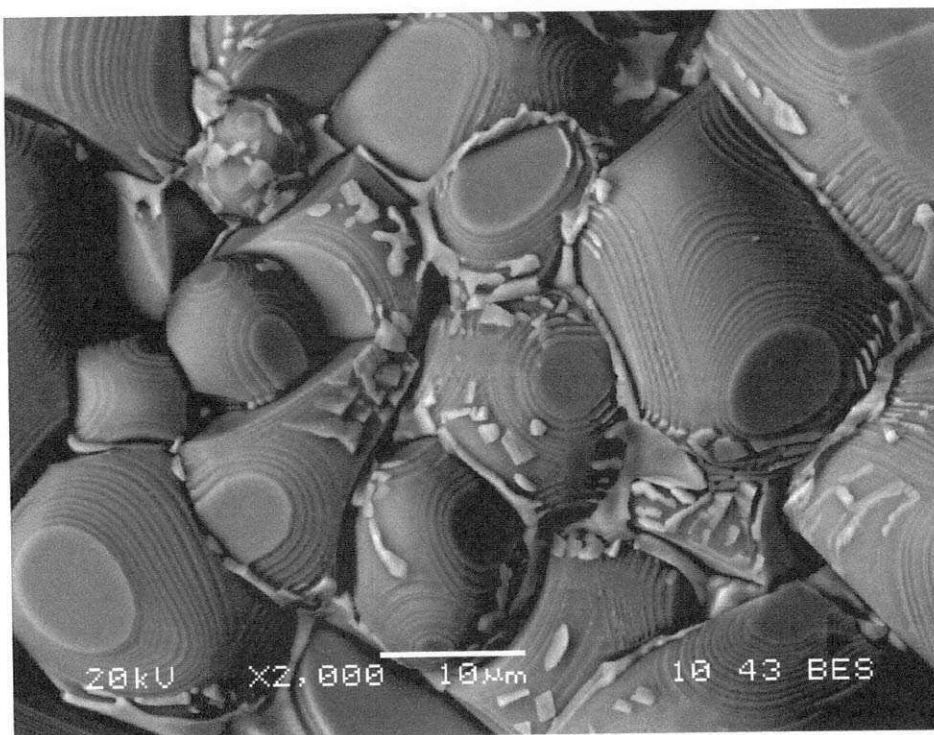


(b)

Figura 24 – Micrografias para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 500 e (b) x 1,5K.



(a)



(b)

Figura 25 – Micrografias para o sistema R04 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) x 500 e (b) x 2K.

Podemos observar pela as micrografias dos sistemas R01, R02, R03 e R04; que o aumento da concentração do cobre causou um aumento considerável do tamanho médio dos poros de 92%, como também um aumento considerável do tamanho médio dos grãos 92%, quando comparado os valores destes parâmetros para o sistema R02 com os valores destes parâmetros para o sistema R04. O crescimento de grãos abnormal observado para os sistemas R02, R03 e R04, o qual acelerou a medida que se elevou a concentração de cobre, impede a migração dos poros para o contorno de grão e, então contribui todavia para a redução da densidade nas amostras sinterizadas.

O comportamento do crescimento de grão é um compromisso entre a força motriz para o movimento do contorno de grão e a força de retardamento dos poros. Durante o processo de sinterização, uma força é gerada por causa da energia térmica, a qual conduz o contorno de grão a crescer diminuindo o volume de poros, produzindo um material mais denso. Quando a força motriz do contorno de grão é homogênea para cada grão temos uma distribuição de grão uniforme a menos que aconteça o crescimento de grãos abnormal. Entretanto a força motriz depende da difusividade de grãos individual, temperatura de sinterização e porosidade [42].

A Figura 26 mostra a micrografia para o sistema R03, a qual foi tomada como referência para a análise de mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com o intuito de identificar a localização dos elementos Fe, Zn, Ni e Cu presentes na ferrita e na fase líquida formada nos contornos de grãos. A partir desta micrografia foi feita a microanálise qualitativa e o mapeamento dos elementos presentes por espectrometria por dispersão de energia de raios-X. Ambas análise se encontram mostradas nas Figuras 27 a e b, e Figura 28a, b, c e d, respectivamente.

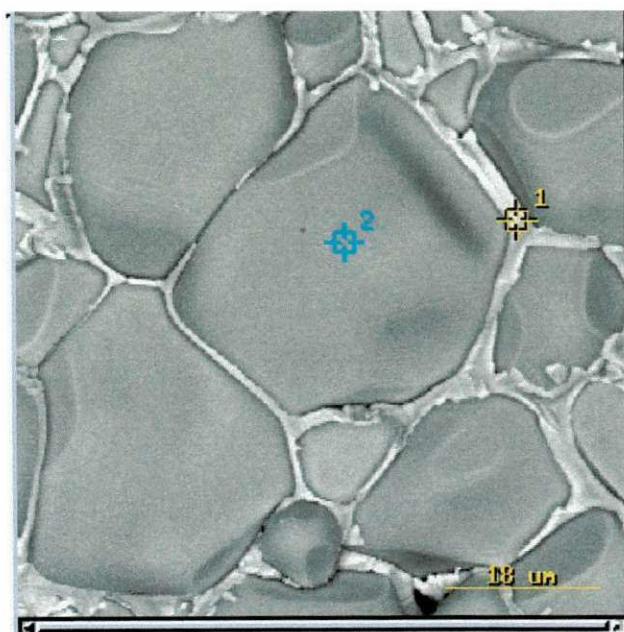
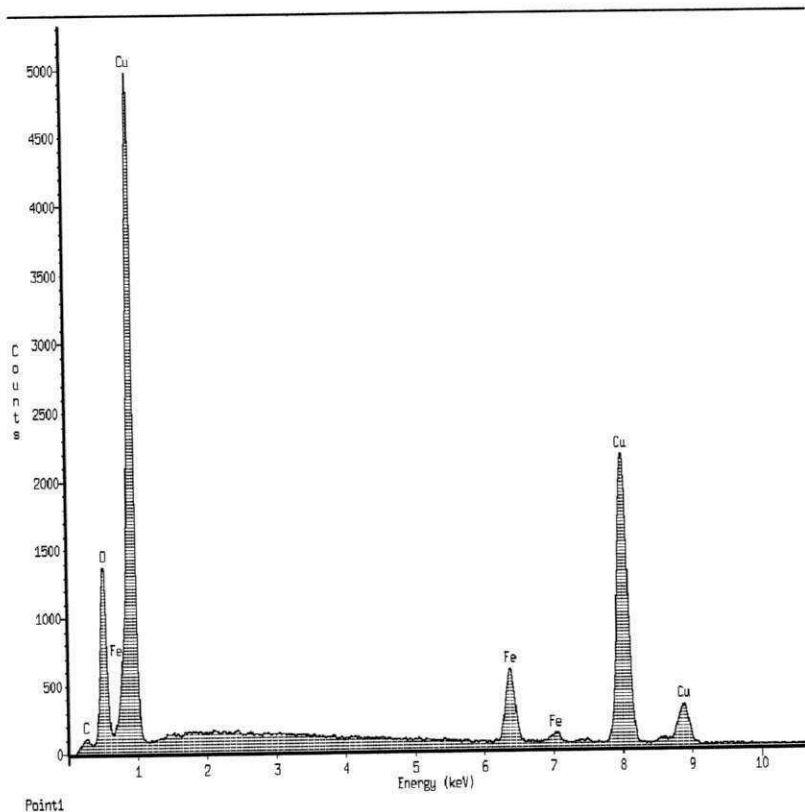
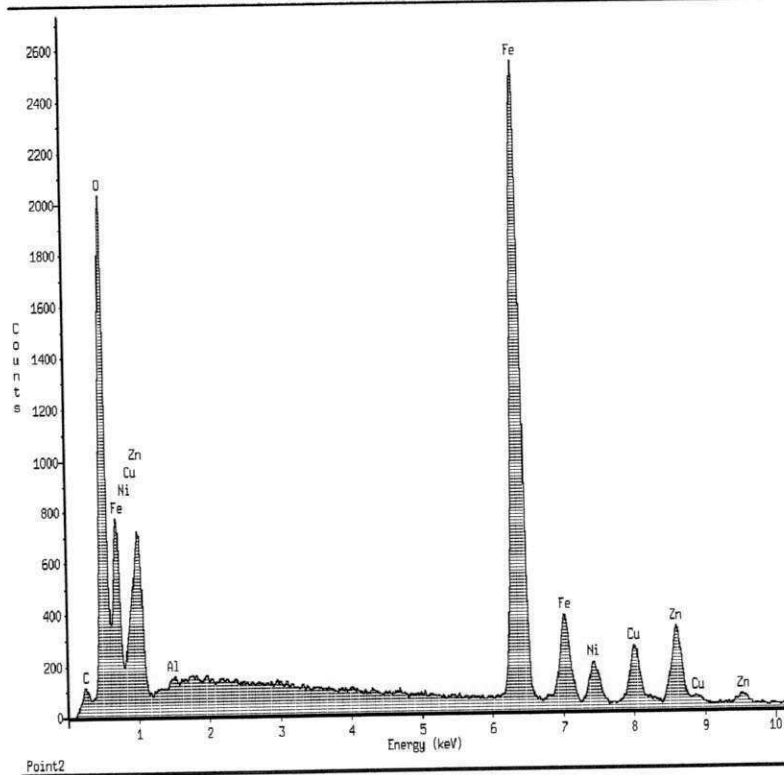


Figura 26 - Micrografia para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.



(a)



(b)

Figura 27– Espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDS) para o sistema R03 sinterizado a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) ponto 1 e (b) ponto 2 analisado na Figura 25.

Por meio da figura 27a podemos observar o EDS para o ponto 1 que representa a fase rica em cobre nos contornos de grão. Podemos observar picos de grande intensidade característicos do Cu e O proveniente da fase CuO. Verificamos também picos característicos de Fe de menor intensidade, isto é devido a análise que pegou a área interna do grão onde contém Fe.

No ponto 2 temos picos característicos da ferrita Ni-Cu-Zn do Fe e do O, que representa a área interna do grão

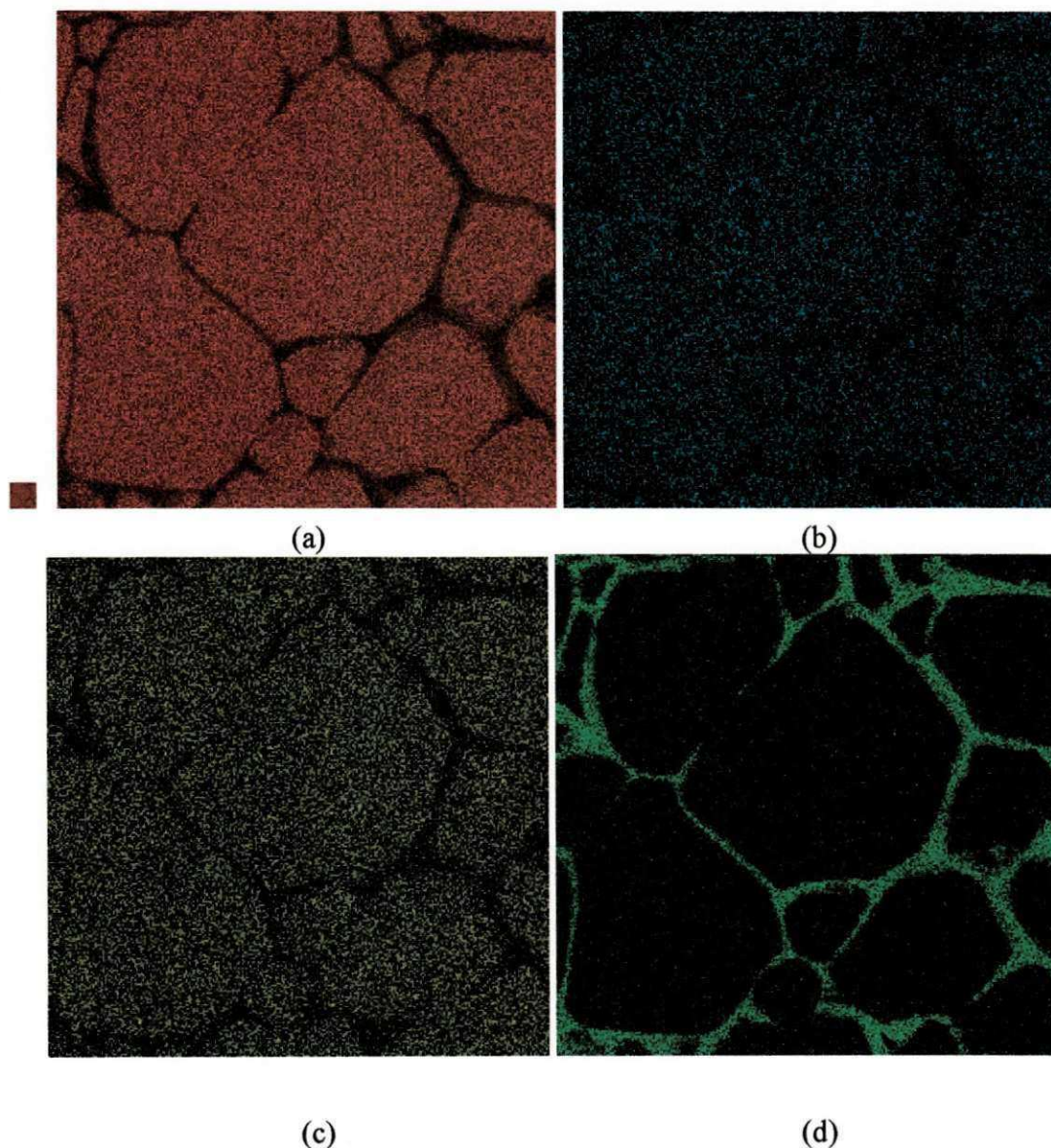


Figura 28– Mapeamento por EDS dos elementos Fe, Ni, Zn e Cu presentes na ferrita e na fase líquida nos contornos de grãos. (a) Ferro identificado com a cor vermelha, (b) níquel identificado com a cor azul petróleo, (c) zinco identificado com a cor amarela e (d) cobre identificado com a cor verde.

Como podemos observar a partir do mapeamento, os grãos de ferrita são constituídos pelos elementos Fe, Ni, Zn e Cu. Porém a fase líquida é rica apenas em Cu. Como observado no contorno de grão da Figura 28d. Esta fase rica em cobre nos contornos de grãos é condutora o que prejudicará as propriedades magnéticas e elétricas destes sistemas. Além do mais ela impedirá o movimento dos domínios magnéticos, dificultando assim o alinhamento com a aplicação do campo, conseqüentemente é de se esperar uma queda na qualidade dos parâmetros magnéticos.

A Tabela 9 mostra os resultados do tamanho médio de grãos e do tamanho médio de poros intergranulares obtidos através de várias micrografias dos sistemas R01, R02, R03 e R04. Foi utilizado para a medida do tamanho médio de grãos e de poros um software MOCHA da Jandel Scientific (analisador de imagens) fazendo a contagem de 200 grãos e 50 poros para cada sistema estudado.

De uma forma geral, podemos observar que o aumento da concentração de cobre favoreceu um aumento considerável no tamanho médio de grãos e aumento no tamanho dos poros intergranulares. Este comportamento foi similar ao reportado para as amostras sinterizadas a 1000°C/2h. A partir destes valores foi construído histograma com o intuito de se observar qual sistema apresenta uma microestrutura menos heterogênea.

Tabela 9 - Tamanho médio de grãos e de poros intergranulares para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Concentração de Cu	Tamanho do Grão (μm)	Tamanho do Poro (μm)
0,1	$2,2 \pm 0,9$	$1,2 \pm 0,4$
0,2	22 ± 11	22 ± 11
0,3	21 ± 11	14 ± 5
0,4	28 ± 17	15 ± 7

Podemos observar que o aumento da concentração de cobre favoreceu a um aumento do tamanho de grão de aproximadamente 90,84% comparando o sistema R01 com o sistema R04. O tamanho do poro intergranular também aumentou com o aumento da concentração de cobre. Houve um aumento de 92,06% comparando o sistema R01 com o R04. Comparando estes resultados de tamanho de grãos e de poros com resultados obtidos para as amostras sinterizadas a 1000°C podemos observar que a elevação de 200°C na temperatura de sinterização proporcionou um aumento extremo em ambos os parâmetros para todos os sistemas estudados, principalmente para concentrações de cobre superiores a 0,1 mol (R01).

distribuição de tamanho de grão muito estreita para o sistema R01, o que indica uma homogeneidade da microestrutura nos tamanhos dos grãos, o que pode ser observado nas micrografias da Figura 20a e b. Para os demais sistemas observa-se uma distribuição de tamanho de grãos larga, sendo a mais aberta para o sistema R04, o que indica uma maior heterogeneidade na microestrutura deste sistema quando comparado com os sistemas R02 e R03.

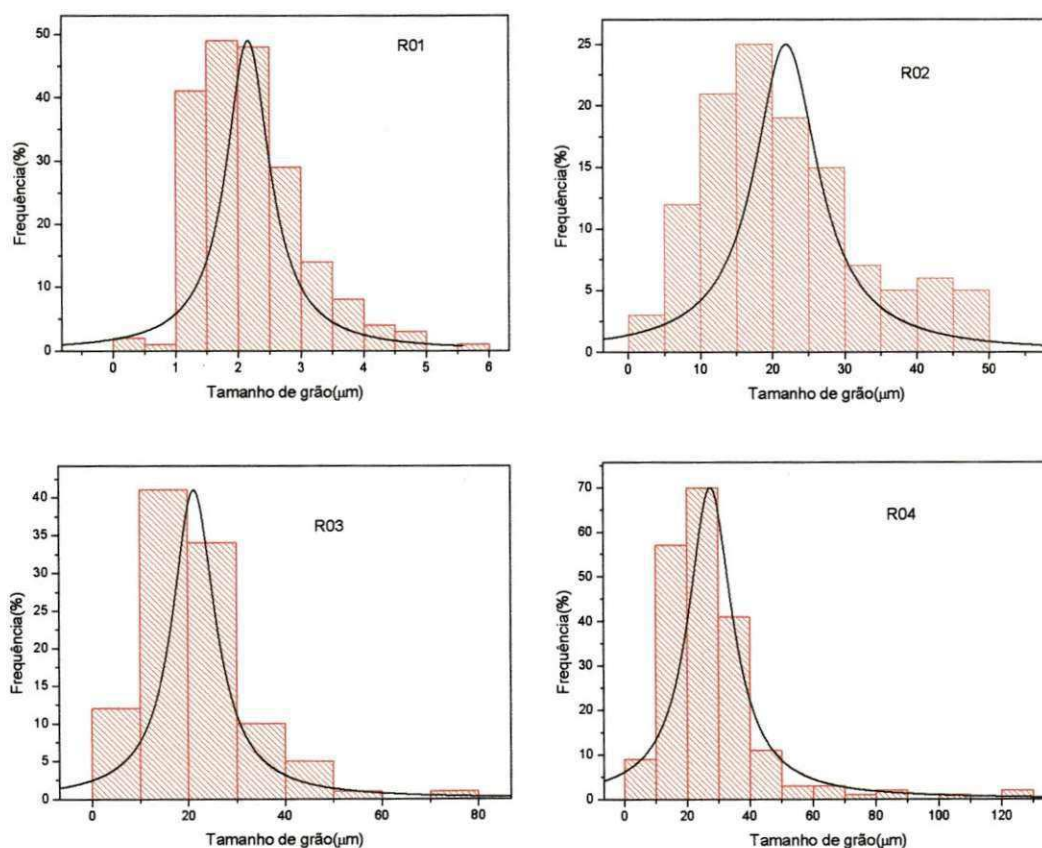


Figura 29 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de grãos dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min

A Figura 30 mostra os histogramas e as curvas de distribuição de Lorentz para o tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min. Podemos observar, pelas as curvas de distribuição de Lorentz, que houve uma estreita distribuição dos tamanhos de poros para o sistema R01. Mostrando desta forma a formação de uma microestrutura homogênea. Para os demais sistemas observou-se uma distribuição larga de tamanho médio de poros intergranulares, principalmente para o sistema R02, onde observou-se a maior heterogeneidade no tamanho dos poros.

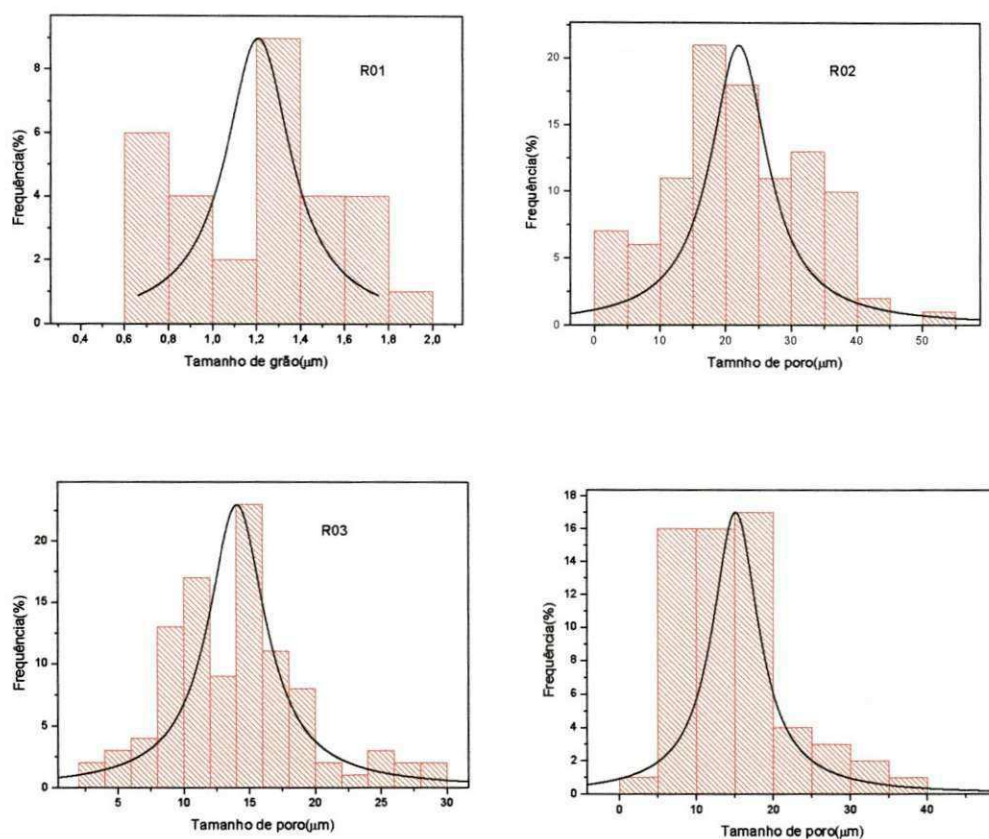
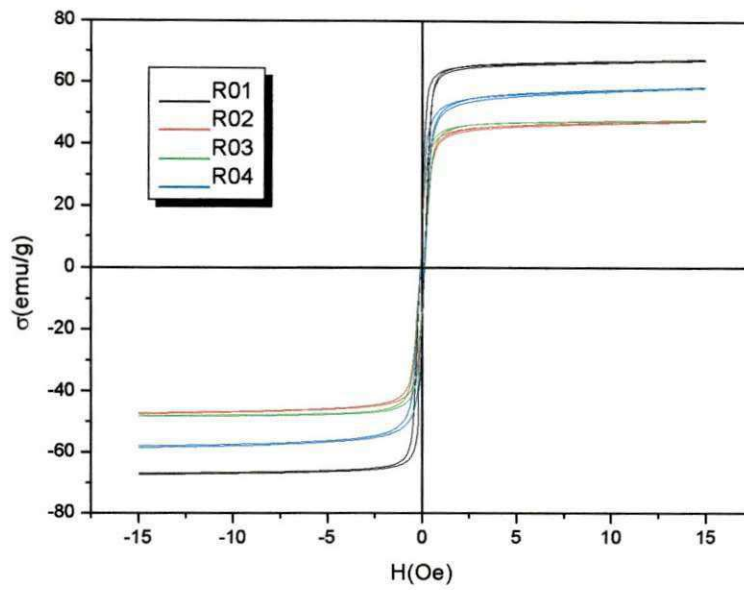


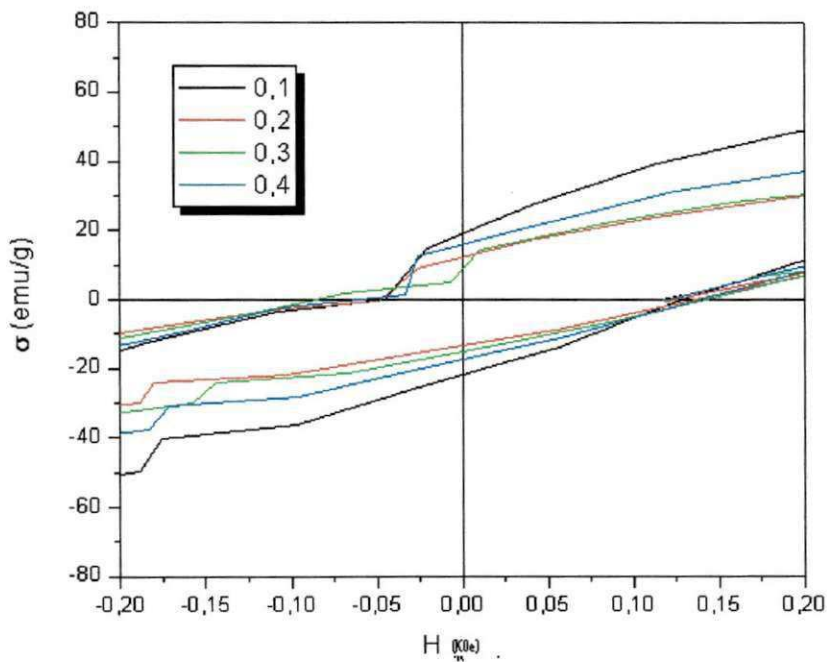
Figura 30 - Histogramas e curvas de distribuição Lorentz do tamanho de poros dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.6-Medidas Magnéticas

A Figura 31a apresenta a dependência da magnetização específica σ em função do campo magnético aplicado H para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°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). Observa-se que o sistema R01 apresenta um comportamento magneticamente mole melhor quando comparado aos demais sistemas. A Figura 31b mostra uma ampliação do eixo x, na faixa de -20K a 0,20 KOe onde podemos determinar valores de campo coercivo (H_c) com maior exatidão.



(a)



(b)

Figura 31 – (a) Histereses Magnética dos sistema R01, R02, R02 e R04 sinterizados a 1200 °C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min e (b) ampliações das histerese para medição da campo coercivo (H_c).

A Tabela 10, mostra os valores da caracterização magnética das amostras sinterizadas a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min

Tabela 10 – Dados da caracterização Magnética dos sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Concentração de Cu	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	Área de Perda (emu/g x KOe)
R01	68,37	19,22	0,101	0,28	1217,68
R02	48,2	12,53	0,108	0,26	845,77
R03	48,5	10,53	0,118	0,22	856,62
R04	60,02	16,06	0,113	0,27	1030,69

Podemos observar que houve uma diminuição do valor da magnetização de saturação (Ms) com o acréscimo do cobre no sistema ($Ni_{1-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$). Este comportamento foi similar ao já observado para os sistemas sinterizados a 1000°C/2h. Porém observamos que o aumento de 200°C na temperatura de sinterização não ocasionou aumento no Ms para os sistemas R01 e R04, enquanto que para os sistemas R02 e R03 foi observada uma redução. Como há um aumento no tamanho dos grãos e diminuição da porosidade aparente era de se esperar um aumento nestes parâmetros. Todavia a formação de fase líquida nos contornos de grão e o aumento do tamanho dos poros intragranulares favorecem a redução destes de Ms.

De uma forma geral o aumento da temperatura de sinterização de 1000°C para 1200°C não alterou os parâmetros magnéticos, porém observaram-se mudanças bruscas nos parâmetros microestruturais.

5- Conclusões

De acordo com os resultados obtidos para os sistemas R01, R02, R03 e R04 sinterizados a 1000°C/2h e 1200°C/2h com taxa de aquecimento de 10°C/min, podemos concluir que:

1. Os difratogramas de raios-X mostram para temperatura de sinterização de 1000°C/2h a presença da fase cristalina da ferrita Ni-Zn-Cu para todos os sistemas em estudo e presença de traços da fase secundária hematita apenas para os sistemas R01 e R04. Para os sistemas sinterizados a 1200°C/2h só foi observado a formação da fase cristalina da ferrita Ni-Zn-Cu. O tamanho de cristalito em ambas as temperaturas de sinterização apresentou tendência ao crescimento com a elevação da concentração de cobre, com comportamento não linear. O parâmetro de rede também apresentou este mesmo comportamento em função da substituição de um íon de menor raio iônico por outro de maior raio iônico e devido a mudanças nos estados de oxidação do Cu^{2+} para Cu^+ .

2. Com relação as propriedades físicas densidade geométrica, densidade aparente e porosidade aparente foi observado um aumento na densidade e diminuição da porosidade aparente com o aumento da concentração de cobre tanto para os sistemas sinterizados a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ como a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. A elevação da temperatura de sinterização ocasionou uma redução da densidade geométrica e aparente, e diminuição da porosidade aparente para todos os sistemas estudados.
3. Quanto a microestrutura observou-se para todos os sistemas estudados a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ uma microestrutura heterogênea, com grãos de formato irregular e presença de poros intergranulares e que o aumento da concentração de cobre favoreceu a o aumento no tamanho dos grãos e dos poros. Para os sistemas sinterizados a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ observou-se para concentração de 0,1 mol de cobre (sistema R01) uma microestrutura homogênea, com grão de formato aproximadamente hexagonal e pouca porosidade intergranular. Para concentrações superiores a 0,1 mol observou-se uma microestrutura com grãos de tamanhos heterogêneos, ou seja, uma microestrutura com uma distribuição de tamanho de grãos bimodal com grãos de formato aproximadamente hexagonal, com presença de poros intergranulares e intragranulares (poros aprisionados dentro dos grãos) e presença de fase líquida rica em cobre nos contornos de grãos. O aumento concentração de cobre favoreceu a o aumento também no tamanho dos grãos e dos poros.
4. A microanálise e o mapeamento feito por energia dispersiva (EDS) comprovou que os grãos de ferritas são ricos nos elementos Fe, Ni, Zn e Cu que são os constituintes da fase espinélio. Todavia a fase líquida alojada nos contornos de grão é rica apenas em Cu proveniente do CuO.
5. A magnetização de saturação, o campo coercivo e as perdas por histerese diminuíram de uma forma geral com a elevação da concentração de cobre para ambas temperaturas de sinterização de $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ e $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Comparando os sistemas entre si observou-se que os sistemas R02 e R03, e o R01 e R04 apresentaram comportamento magnético bastante similar em ambas as temperaturas. O aumento da temperatura de sinterização não alterou significamente os parâmetros magnéticos
6. A dopagem do cobre no sistema de ferrita Ni-Zn é viável para produção de dispositivos magneticamente moles ou de alta permeabilidade. Para os sistema R01 não houve mudanças na magnetização de saturação (M_s) para o sistema R01, enquanto para o sistema R04 houve uma redução de 13%, isto tudo comparando

com o sistema Ni-Zn puro. Por outro lado a adição de cobre ocasionou uma redução no valor do Hc de 26% comparando os sistemas R01 com o R04 e uma redução das perdas por histerese de 15% comparando para os mesmos sistemas R01 e R04

6. Sugestões para trabalhos futuros

1. Avaliar o comportamento das ferritas Ni-Zn dopadas com cobre para concentrações intermediárias as estudadas nesta pesquisa. Por exemplo, 0,15; 0,25; 0,35 e 0,45.
2. Avaliar a sinterização destes sistemas em temperaturas de 1050 e 1100°C com patamar de 1h e taxa de 5°C/mim.
3. Avaliar refinamento estrutural pelo método de Rietveld para quantificação e melhor definição dos parâmetros estruturais, assim como para prever a distribuição dos cátions na rede do espinélio.

7. Trabalhos em fase de publicação

1. A. C. F. M. Costa; L. Gama; F. A. Portela; R. A. Torquato; R. H. G. A. Kiminami; S. G. Antonio; C. O. Paiva-Santos; J. B. L. Oliveira; Ni-Cu-Zn ferrites prepared by combustion: synthesis and characterization. Submetido ao Journal Materials Science, 2006.
2. R. A. Torquato; F. A. Portela; L. Gama; D. R. Cornejo; S. M. Rezende; R. H. G. A. Kiminami; A. C. F. M. Costa. Avaliação da microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. Submetido a Revista Cerâmica, 2006.

8. Referências Bibliográficas

1. Bhise, B. V. et al. X-ray infrared and magnetisation studies on Mn substitute Ni-Zn ferrites. *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, p. 922-924, 1991.
2. Tsay, C. Y. et al. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multilayer chip inductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 209, p. 189-192, 2000.
3. Anil Kumar, P. S. Low temperature synthesis of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder and its characterization. *Materials Letter*, v. 27, p. 293-296, 1996.
4. Ishino, K.; Narumiya, Y. Development of magnetic ferrites: control and application of losses. *Ceramic Bulletin*, v. 66, n. 10, p. 1469-1474, 1987.
5. Sugimoto, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. *Journal American Ceramic Society*, v. 82, p. 269-280, 1999.
6. Rezende, S. M. A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996. p. 392-411.
7. Bueno, A. R.; Gomes, L.C.F.; Nóbrega, M. C. S. MnZn ferritas: relações das propriedades magnéticas com a microestrutura In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41., São Paulo, 1997. Anais. São Paulo: associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v. 1, p. 135-138
8. Cunha, F. A. P., Síntese DE pós nanométricos de ferritas Ni-Zn dopada com cobre por reação de combustão. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 2004.
9. Shrotri, J. J. et al , Effect of Cu substitution on the magnetic and electrical properties of Ni-Zn ferrite synthesised by soft chemical method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 59, p. 1-5, 1999.
10. Rahman, I. Z. Ahmed, T.T , A Study on Cu substituted chemically processed Ni-Zn-Cu ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 290-291, p. 1576-1579, 2005.
11. Costa, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.

12. Gama, L. et al , Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with samarium, *Physic B*, in prelo, 2004
13. Pereira, S. L. et al. Avaliação das alterações introduzidas pela prensagem e sinterização nas propriedades magnéticas e hiperfinas das ferritas de NiZn. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 41., 1997, São Paulo. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v. 1, p. 129-131.
14. .Albuquerque, A.S.; Ardisson, J.; Macedo, W. A. A. Propriedades magnéticas de ferrita de níquel e zinco. In: Congresso Brasileiro De Cerâmica, 41., São Paulo, 1997. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v. 1, p. 142-145.
15. .Zhiyuan, L.; Narumiya, Y. Development of magnetic ferrites: control and application of losses. *Ceramic Bulletin*, v. 66, p. 1469-1474, 1987.
16. Pukaszewicz, A. G. M., Tecnologia dos processos de fabricação IV materiais cerâmicos , apostila do centro federal de educação tecnológica do Paraná, unidade Ponta Grossa, 1º semestre, 2001.
17. Alves Jr., C.; Silva, A. G. P. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica*, v.44, n. 289, 1998.
18. Groenou, A. B. V.; Bongers, P. F.; Stuijits, A. L. Magnetism microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. *Materials Science and Engineering*, v. 3, p. 317, 1969.
19. Dias, A.; Mohallem, N. D. S.; Moreira, R. L. Solid-state sintering of hydrothermal powders: densification and grain growth kinetics of nickel-zinc ferrites. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 3, p. 475-486, 1998.
20. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*. Canada: John Wiley & Sons, 1976
21. Shaw, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 3, p. 16-20, 1989.

22. Genova, L. A.; Bressiani, A. H. A.; Bressiani, J. C. Avaliação dos mecanismos envolvidos na sinterização de alumina com aditivos. In: congresso brasileiro de cerâmica, 34., Blumenau, 1994. Anais...São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994. v. 1, p. 50-61.
23. Varela, J. A.; Longo, E. Princípios de sinterização em estado sólido – parte I: modelos teóricos. Cerâmica, v. 30, n.172, p. 95-102, 1994.
24. German, R. M. Sintering theory and practice. New York: John Wiley & Sons, 1996
25. Rane, K. S.; Verenkar, 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)
26. Pyun, S. I.; Baek, J. T. Microstructural dependence of permeability and permeability spectra in Ni-Zn ferrites. American Ceramic Society Bulletin, v. 64, n. 4, p.602-605, 1985
27. Lee, J. D.; Química Inorgânica; Quarta Edição; Editora Edgard Blucher LTDA; São Paulo; 1997.
28. Huheey, J. E. Química Inorgânica, Princípios de Estructura y Reactividad. Editora Harla S.A., 1981
29. Rezlescu, N. Copper ions influence on the physical properties of a magnesium-zinc ferrite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 182, p. 199-206, 1998.
30. Rana, M. U, Abbas, T. The effect of substitution on microstructure and magnetic properties of Cu_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 246, p. 110-114, 2002
31. Van der Zaag, P. J., Brabers, V. A. M, Jonson, A. Noordemeer, P. F. Bongers, Phys. Rev. B 51 (17), 1995.
32. Schwabe, E.A, Campell, D.A, J. Appl. Phys. 34, 1963.
33. Globus, A., Phys (Paris) Colloq. 1 , 1977.
34. Goldman, A, Modern ferrite Technology, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 15, 1990.
35. Yue, Z.et al, Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method, Materials Science and Engineering, v. B86, p.

64-69, 2001.

36. Jain, G. C.; Das, B. K. & Goel, N. C. Grain growth during sintering of Mn-Zn-Fe ferrites. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v. 14, p. 87-92, 1976.

37. Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S. A., 2002.

38. McCurrie, R. A. *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*. London: University of Bradford, 1994.

39. Kittel, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1976

40. Drofénik, M.; Znidarsic, A.; Zajc, I. Highly resistive grain boundaries in doped MnZn ferrites for high frequency power supplies. *Journal of Applied Physics*, v. 82, n.1, p. 333-340, 1997.

41. Znidarsic, A.; Drofénik, M. Influence of oxygen partial pressure during sintering on the power loss of MnZn ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, v.32, n.3, p. 1941-1945, 1996.

42. Forestier, H. Magnetic transformations of the sesquioxide of iron, of its solid solution and of its ferromagnetic combination (in france). *Annuel Chimique, Paris*, v. 9, p. 316-401, 1928.

43. Guballa, S. et al. Magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn, Zn-Mn, and Ni-Mn ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003.

44. Yang, H. et al. The synthesis and the magnetic properties of Nd₂O₃-doped Ni-Mn ferrites nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003.

45. Klung, H.; Alexander, L. *X-ray diffraction procedures*. New York: Wiley, 1962.

46. D. Louer, T. Roisnel, DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993