

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DE  
MICROONDAS DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z OBTIDA  
PELO MÉTODO DO CITRATO

Valeska da Rocha Caffarena

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

---

Dra. Maria Luisa Gregori, Ph. D.

---

Profa. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

---

Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Prof. Luiz Carlos de Carvalho Benyosef, D.Sc.

---

Dra. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2004

CAFFARENA, VALESKA DA ROCHA

Estudo das propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo Z obtida pelo método do citrato [Rio de Janeiro] 2004

XXVIII, 230 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Absorvedores de Microondas

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ABSORVEDORAS DE MICROONDAS DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z OBTIDA PELO MÉTODO DO CITRATO

Valeska da Rocha Caffarena

Fevereiro/2004

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara

Maria Luisa Gregori

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Do ponto de vista cristalográfico, a hexaferrita de bário tipo Z é um dos compostos mais complexos da família das hexaferritas e sua obtenção requer altas temperaturas (1250 a 1300°C) quando obtido pelo método cerâmico tradicional de mistura de pós. Entretanto, diversos métodos químicos têm sido utilizados para sua síntese, mas a fase única tipo Z não pode ser obtida em temperaturas menores que 1200°C. O método do precursor citrato é um dos mais promissores para se obter este material em temperaturas menores.

Pós de ferritas hexagonais tipo Z nanométricos com estrutura planar foram obtidos pelo método sol-gel de citrato e calcinados em diferentes temperaturas para estudar o processo de evolução de formação de fases. A fase desejada formou-se em atmosfera de N<sub>2</sub> a 950°C, que é notoriamente menor que a utilizada no método de mistura de óxidos.

Difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), Análise Térmicas (ATG e ATD), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e magnetometria de extração (PPMS) foram utilizadas para caracterizar os pós. A microestrutura dos corpos sinterizados também foi investigada e o material obtido apresentou boas propriedades magnéticas verificadas através de suas curvas de histerese.

Outro objetivo desta tese foi estudar as propriedades eletromagnéticas de hexaferritas (Cu, Zn)-Co<sub>2</sub>Z visando seu uso como absorvedores nas faixas das banda S e X-Ku. De uma maneira geral, as composições apresentaram boas propriedades para uso como absorvedores de microondas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE MAGNETIC AND MICROWAVE ABSORBER PROPERTIES OF Z-TYPE BARIUM HEXAFERRITE OBTAINED BY CITRATE PRECURSOR METHOD

Valeska da Rocha Caffarena

February/2004

Advisors: Tsuneharu Ogasawara  
Maria Luisa Gregori

Department: Metallurgical and Materials Engineering

From crystallographic viewpoint, Z-type barium hexaferrite is one of most complex compounds in the family of hexaferrites and its manufacture requires high temperature (1250 to 1300°C) when prepared by traditional ceramic powder mixing method. However, several chemical methods have been used to synthesize it, but the Z-type single phase cannot be formed at a temperature below 1200°C. Citrate precursor method is one of the most promising methods to produce this material at lower temperatures.

Nano-sized powders of Z-type hexagonal ferrite with planar structure were prepared by citrate sol-gel method and processed at different temperatures to study phase evolution process. In N<sub>2</sub> atmosphere, the desired phase was formed at 950°C, which is remarkably lower than that required for powder mixing method.

X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Thermal Analysis (TGA and DTA), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM) and extraction magnetometry (PPMS) were used to characterize the powders. It was also determined the microstructure of sintered bodies which presented good magnetic properties as verified by using magnetic hysteresisgraphy.

Electromagnetic properties of (Cu, Zn)-Co<sub>2</sub>Z hexaferrites were also investigated as potential microwave absorber in the range of bands S and X-Ku. Generally all the tested compositions presented good results in that sense.



Jeff, meu amor,  
dedico este trabalho a você  
pelo apoio, incentivo, carinho e  
por ter aprendido sobre ferritas para discutir comigo.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu saúde e possibilitou tudo o que foi feito.

Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara pela orientação.

À Dra. Maria Luisa Gregori pela disponibilização dos laboratórios junto ao Grupo de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM.

A Profa. e amiga Vitória Tupinambá Barthem, do Instituto de Física da UFRJ, pela amizade, idéias, discussões e incentivo. Agradeço, também, os ensinamentos e a ajuda na realização de análises de MAV e no magnetômetro de extração e, por ter me ensinado a operar os equipamentos.

Ao Prof. Dominique Givord, do CNRS/ Grenoble, pela ajuda na obtenção e análise dos dados de anisotropia magnetocristalina.

À "amigona" Magali Silveira Pinho, do IPqM, pelo apoio, incentivo e discussões sobre materiais absorvedores, confecção de corpos de prova hexaferrita:poli-cloropreno e realização dos ensaios de absorção de microondas.

Ao amigo Roberto da Costa Lima, do IPqM, pela realização dos ensaios de absorção de microondas.

À amiga Márcia Cristina Cavaco dos Santos, do IPqM, pela realização dos ensaios de picnometria de hélio para os pós.

A meus inúmeros amigos, que não terão seus nomes citados aqui não por esquecimento mas por falta de espaço, por todo incentivo, ajuda, compreensão e carinho. E em especial, à amiga Sandra da Silva Marins.

A todos os demais professores, técnicos e funcionários, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Reinaldo Antonio Sales Ribeiro, José Roberto da Rocha Bernardo, Márcia Soares Sader, Jacinto da Silva Teixeira e Luis Carlos Barbosa Xavier pelo auxílio técnico indispensável.

À Profa. Glória de Almeida Soares pela realização do MET dos pós.

À técnica Cleunice Maria Silveira Martins, do Instituto de Geociências da UFRJ, pela importante colaboração na área de Fluorescência de Raios-X.

Aos professores do Instituto de Física da UFRJ, Miguel Alexandre Novak e Helio Salim de Amorim, e ao Prof. Alberto Passos Guimarães Filho, do CBPF, por terem estado sempre prontos a ajudar e terem apoiado e incentivado o trabalho.

Ao Dr. Ângelo M. S. Gomes, do CBPF, pela realização de ensaios de Magnetometria de Amostra Vibrante.

Ao Prof. Ricardo Rhomberg Martins, da Escola de Engenharia, por ter-se prontificado a ajudar e colocado seu laboratório a meu dispor e ter torcido por mim.

À técnica Valéria Conde Alves de Moraes (CBPF) e aos doutores Hélio Salim de Amorim (IF) e Reiner Neuman (CETEM) pela realização de difração de raios-X.

Ao Dr. Cristiano Honório de Oliveira, do CETEM, pela realização de análises térmicas.

Ao Dr. Márcio Sens, do CEPTEL e aos técnicos de seu laboratório, pela disponibilização de equipamentos para a realização dos ensaios de caracterização das propriedades elétricas.

Ao Prof. Luiz Carlos C. Benyosef e ao Eng. Maurício Bochner, do Observatório Nacional, pela montagem do aparato para obtenção das curvas de histerese dos toróides e pelos inúmeros dias de trabalho árduo na obtenção dos resultados.

Ao CNPQ e à FAPERJ pelo suporte financeiro direto ou indireto.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) pelo uso de suas instalações.

À minha família, que todo o tempo torceu por mim.

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – MATERIAIS MAGNÉTICOS: TIPOS E APLICAÇÕES.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. OBJETIVOS.....</b>	<b>7</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. CHIP INDUTOR MULTICAMADA (MLCI).....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. MATERIAL ABSORVEDOR DE MICROONDAS (RAM).....</b>	<b>11</b>
<b>2.3. HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4. EFEITO DOS ÍONS SUBSTITUINTES.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5. ASPECTOS RELEVANTES SOBRE MÉTODOS DE SÍNTESE.....</b>	<b>25</b>
<b>2.6. MÉTODO DO PRECURSOR CITRATO.....</b>	<b>27</b>
<b>2.7. AVALIAÇÃO DE PERMEABILIDADE E PERMISSIVIDADE COMPLEXAS DO MATERIAL.....</b>	<b>31</b>
2.7.1. PERMISSIVIDADE E PERMEABILIDADE COMPLEXAS.....	31
2.7.2. MÉTODO DE TRANSMISSÃO/REFLEXÃO (T/R) UTILIZANDO GUIAS-DE-ONDAS RETANGULARES.....	34
2.7.3. ALGORÍTMO DE NICOLSON-ROSS-WEIR (NRW).....	37
2.7.4 SISTEMA DE MEDIDAS.....	38
2.7.4.1. ESPESSURA DA AMOSTRA.....	40
2.7.4.2. COMPÓSITOS DE FERRITA-POLÍMERO PARA DETERMINAÇÃO DE PERMEABILIDADE E PERMISSIVIDADES COMPLEXAS.....	41
<b>2.8. POLICLOROPRENO COMO MATRIZ ELASTOMÉRICA.....</b>	<b>44</b>
<b>2.9. RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS.....</b>	<b>48</b>

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>54</b>
<b>3.1. MATERIAIS.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....</b>	<b>57</b>
<b>3.3. METODOLOGIA.....</b>	<b>65</b>
3.3.1. SÍNTESE DO PÓ.....	65
3.3.2. ELIMINAÇÃO DO PRECURSOR ORGÂNICO.....	69
3.3.3. CALCINAÇÃO DO PÓ OBTIDO.....	69
<b>3.4. OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS FERRITA-POLÍMERO.....</b>	<b>69</b>
3.4.1. MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS.....	69
3.4.2. DETERMINAÇÃO DE ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA.....	71
<b>3.5. COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS.....</b>	<b>74</b>
3.5.2. OBTENÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS.....	74
3.5.2. AVALIAÇÃO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	75
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE FERRITAS.....</b>	<b>80</b>
4.1.1. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL.....	80
4.1.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	88
4.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	91
4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	93
4.1.5. CURVAS DE HISTERESE POR MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE.....	101

4.1.5.1. INFLUÊNCIA DAS FASES FORMADAS.....	102
4.1.5.2. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES.....	107
4.1.5.3. CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E AS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS.....	114
4.1.6. CURVAS DE HISTERESE PELA MAGNETOMETRIA DE EXTRAÇÃO.....	119
4.1.7. DENSIDADE DOS PÓS.....	127
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>128</b>
4.2.1. MEDIDAS DE REFLETIVIDADE DE COMPÓSITOS DE HEXAFERRITA-POLICLOROPRENO.....	128
4.2.2. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES NAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FERRITA-POLICLOROPRENO.....	130
4.2.2.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz).....	131
4.2.2.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).....	135
4.2.3. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPÓSITOS FERRITA-POLICLOROPRENO.....	140
4.2.3.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz).....	140
4.2.3.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).....	146
4.2.4. EFEITO DOS ÍONS SUBSTITUINTES SOBRE OS FATORES DE DISSIPAÇÃO DIELÉTRICA E MAGNÉTICA.....	150
4.2.4.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz).....	150
4.2.4.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).....	155
4.2.5. AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE MICROONDAS.....	159
4.2.5.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz).....	167
4.2.5.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).....	169
4.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS.....	171
4.2.7. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE COMPÓSITOS HEXAFERRITA-EPÓXI.....	175

<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS.....</b>	<b>185</b>
4.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS.....	185
4.3.2. RESISTIVIDADE ELÉTRICA DAS PASTILHAS.....	194
4.3.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS TORÓIDES.....	196
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>209</b>
<b>6 – SUGESTÕES.....</b>	<b>213</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>216</b>
<b>ANEXO 1 – CONVERSÃO DE UNIDADES.....</b>	<b>226</b>
<b>ANEXO 2 – CURVAS DE HISTERESE DAS PEÇAS SINTERIZADAS.....</b>	<b>229</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Alinhamento de momentos magnéticos em materiais.....	2
Figura 2 – Esquema de um MLCI evidenciando seus constituintes.....	6
Figura 3 – (a) PCI com chip indutor acoplado; (b) conjunto de MLCI; (c) MLCI em detalhe.....	8
Figura 4 – (a) Esquema de um Chip Indutor Multicamada (MLCI); (b) Dimensões de dispositivo MLCI típico (1,0 x 0,5 mm).....	10
Figura 5 – Navio “Sea Shadow”.....	12
Figura 6 – Avião F-117.....	12
Figura 7 - Vista da seção transversal da célula unitária da hexaferrita de bário tipo Z.....	16
Figura 8 - Estrutura cristalina da hexaferrita de bário tipo Z.....	17
Figura 9 – Reações envolvidas no método do precursor citrato.....	30
Figura 10 – Esquema de medição de permeabilidade e de permissividades pelo método T/R.....	34
Figura 11 – Sistema de medição de permeabilidade e permissividade complexas usando um analisador/ testador de redes.....	38
Figura 12 – Porta-amostra para medidas: (a) na banda S (2,6 a 4,0 GHz) e (b) nas bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).....	39
Figura 13 - Distribuição do pó de ferrita em matriz não magnética.....	43
Figura 14- Estrutura de policloropreno ilustrada pela unidade repetitiva.....	44
Figura 15 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....	60
Figura 16 – (a) Sistema de Medida de Propriedades Físicas (PPMS); (b) Hastes porta-amostras.....	61



Figura 17 – Esquema ilustrativo do enrolamento feito nos toróides.....	63
Figura 18 - Representação simplificada da curva de histerese magnética e das configurações dos domínios magnéticos.....	64
Figura 19 – (a) Fotografia da aparelhagem utilizada na obtenção dos pós pelo método do citrato; (b) Detalhe da aparelhagem evidenciando o balão de três bocas onde se obtém o gel precursor.....	66
Figura 20 – Fluxograma do método de síntese.....	68
Figura 21 – (a) Esquema para obtenção de amostra a ser magnetizada em uma direção preferencial; (b) Amostra submetida a campo de 5000 Oe (0,5 T) na direção indicada pela seta; (c) Posições da amostra para obtenção de curvas de histerese nas direções fácil e difícil de magnetização, respectivamente.....	72
Figura 22 – (a) A área hachurada em azul refere-se à direção 100 (direção fácil de magnetização dos cristais de ferro); (b) a área hachurada em rosa refere-se à direção 111 (difícil).....	73
Figura 23 – Bandas de condução e valência para: (a) condutores e (b) isolantes.....	77
Figura 24 – Equipamento para determinação de resistividade elétrica.....	78
Figura 25 – Medida de resistividade elétrica: (a) Esquema da preparação da amostra; (b) Fotografia de uma amostra utilizada.....	79
Figura 26 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	81
Figura 27 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	82

Figura 28 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	83
Figura 29 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	84
Figura 30 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	85
Figura 31 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	86
Figura 32 - Curvas de Análise Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ , 100 ml ar/min.....	87
Figura 33 - Difratoograma de raios-X em diferentes temperaturas, evidenciando que $950^\circ C$ é a menor temperatura necessária para a formação da fase $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ .....	91
Figura 34 –Difratoograma de raios-X para as hexaferritas de bário tipo Z obtidas, evidenciando a obtenção da fase de interesse a $950^\circ C$ .....	93
Figura 35 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^\circ C$ . Ampliação de 100.000 vezes, operando a 200 kV.....	94
Figura 36 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^\circ C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	95

Figura 37 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^{\circ}C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	96
Figura 38 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^{\circ}C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	97
Figura 39 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^{\circ}C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	98
Figura 40 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^{\circ}C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	99
Figura 41 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , após calcinação a $950^{\circ}C$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.....	100
Figura 42 – Curvas de histerese magnética para pós de ferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ em função da temperatura de calcinação do gel precursor.....	102
Figura 43 – Magnetização máxima atingida para pós de ferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ em função da temperatura de calcinação do gel precursor.....	103
Figura 44 – Variação do campo coercivo com a temperatura de calcinação.....	104
Figura 45 – Curvas de histerese para o material somente seco a $80^{\circ}C$ e calcinado a 400, 500 e $600^{\circ}C$ .....	105

Figura 46 – Curvas de histerese obtidas para o material calcinado a 600, 700, 800 e 850°C.....	105
Figura 47 – Curvas de histerese obtidas para o material calcinado a 700, 800, 850 e 950°C.....	105
Figura 48 – Curvas de histerese para o material sem calcinar e calcinado a 500, 850 e 950°C.....	106
Figura 49 – Curvas de histerese magnéticas para o pó das ferritas calcinados a 950°C.....	107
Figura 50 – Magnetização de saturação para as diferentes composições em estudo..	108
Figura 51 – Variação do campo coercivo com as composições em estudo.....	110
Figura 52 – Variação das propriedades magnéticas com a substituição de $\text{Co}^{2+}$ por $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ nas hexaferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .....	111
Figura 53 – Curva de histerese para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .....	111
Figura 54 – Curvas de histerese para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .....	112
Figura 55 - Curvas de histerese para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .....	113
Figura 56 – Curvas de magnetização para a amostra $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ obtida com diferentes valores de constante de tempo.....	117
Figura 57 – Curvas de magnetização para a amostra $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ obtida em 10 minutos variando-se a constante de tempo.....	118
Figura 58 – Variação do campo coercivo com o tamanho de partícula.....	120

Figura 59 – Curva de histerese para partícula multidomínio (MD) e monodomínio (SD).....	121
Figura 60 – Curvas de magnetização para a amostra $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ em diferentes temperaturas (4,2 K a 300 K) obtidas por magnetometria de extração.....	123
Figura 61 – Dados experimentais de magnetização de saturação e campo coercivo em função de temperatura para a hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ . $T_c$ indica a Temperatura de Curie estimada para o material.....	124
Figura 62 – Ciclos de histerese normalizados pela magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função de $H/T$ para a amostra $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	126
Figura 63 – Permissividade Real ( $\epsilon'$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.....	131
Figura 64 – Permissividade Imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.....	132
Figura 65 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	132
Figura 66 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	133
Figura 67 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	134
Figura 68 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	135
Figura 69 – Permissividade Real ( $\epsilon'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.....	136

Figura 70 – Permissividade Imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.....	136
Figura 71 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	137
Figura 72 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	138
Figura 73 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	139
Figura 74 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	139
Figura 75 – Permeabilidade Real ( $\mu'$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.....	140
Figura 76 – Permeabilidade Imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.....	141
Figura 77 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	143
Figura 78 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	144
Figura 79 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	145
Figura 80 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	145

Figura 81 – Permeabilidade Real ( $\mu'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.....	146
Figura 82 – Permeabilidade Imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.....	147
Figura 83 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	147
Figura 84 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	148
Figura 85 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	149
Figura 86 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	150
Figura 87- Fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_e$ ) na banda S.....	151
Figura 88- Fator de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) na banda S.....	151
Figura 89 – Variação dos fatores de dissipação magnética e dielétrica para as ferritas $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	152
Figura 90 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	153
Figura 91 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	154
Figura 92 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ e $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	154
Figura 93- Fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_e$ ) nas bandas X e Ku.....	155

Figura 94- Fator de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) nas bandas X e Ku.....	155
Figura 95 – Variação dos fatores de dissipação magnética e dielétrica para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	156
Figura 96 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	157
Figura 97 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	158
Figura 98 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .....	158
Figura 99 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ na banda S.....	159
Figura 100 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku....	160
Figura 101 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ na banda S.....	160
Figura 102 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	161
Figura 103 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ na banda S.....	161
Figura 104 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	162
Figura 105 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ na banda S.....	163
Figura 106 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	163
Figura 107 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ na banda S.....	164
Figura 108 – Refletividade (dB) para a ferrita $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ nas bandas X e Ku.....	164



Figura 109 – Refletividade (dB) para a ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ na banda S.....	165
Figura 110 – Refletividade (dB) para a ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ nas bandas X e Ku.....	165
Figura 111 – Refletividade (dB) para a ferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ na banda S.....	166
Figura 112 – Refletividade (dB) para a ferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ nas bandas X e Ku.....	166
Figura 113 – Refletividade (dB) para a espessura de 2,0 mm, na banda S.....	167
Figura 114 – Refletividade (dB) para a espessura de 3,0 mm, na banda S.....	168
Figura 115 – Refletividade (dB) para a espessura de 4,0 mm, na banda S.....	168
Figura 116 – Refletividade (dB) para a espessura de 5,0 mm, na banda S.....	169
Figura 117 – Refletividade (dB) para a espessura de 6,0 mm, na banda S.....	169
Figura 118 – Refletividade (dB) para a espessura de 2,5 mm, nas bandas X e Ku.....	170
Figura 119 – Refletividade (dB) para a espessura de 3,0 mm, nas bandas X e Ku.....	171
Figura 120 – MEV do compósito $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	171
Figura 121 – MEV do compósito $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.....	171
Figura 122 – MEV do compósito $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	172
Figura 123 – MEV do compósito $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.....	172
Figura 124 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	172

Figura 125 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes. ....	172
Figura 126 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes. ....	173
Figura 127 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	173
Figura 128 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	173
Figura 129 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.....	173
Figura 130 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	174
Figura 131 – MEV do compósito $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.....	174
Figura 132 – MEV do compósito $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.....	174
Figura 133 – MEV do compósito $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.....	174
Figura 134 – Curva de histerese para $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ .....	175
Figura 135 – Curva de histerese para $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ .....	176
Figura 136 – Curva de histerese para $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	176
Figura 137 – Curva de histerese para $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	176
Figura 138 – Curva de histerese para $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	177
Figura 139 – Curvas de histerese para $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ nas direções de magnetização (a) fácil e (b) difícil, em função da temperatura. ....	178

Figura 140 – Área entre as curvas de histerese a 4,2 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	178
Figura 141 – Área entre as curvas de histerese a 50 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	178
Figura 142 – Área entre as curvas de histerese a 100 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	179
Figura 143 – Área entre as curvas de histerese a 150 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	179
Figura 144 – Área entre as curvas de histerese a 200 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	179
Figura 145 – Área entre as curvas de histerese a 250 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	179
Figura 146 – Área entre as curvas de histerese a 300 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	179
Figura 147 – Campo coercivo e magnetização de saturação na direção de fácil magnetização, em função da temperatura para a hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	181
Figura 148 – Energia magnetocristalina em função da temperatura para a hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	182
Figura 149 – Dependências do campo coercivo ( $H_c$ ) e do campo anisotrópico ( $H_{an}$ ) da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ em relação à temperatura .....	183
Figura 150 – Curva de magnetização (M) em função da temperatura (T) para a hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	184
Figura 151 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.....	186

Figura 152 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes.....	186
Figura 153 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes (regiões distintas).....	186
Figura 154 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 5000 vezes.....	187
Figura 155 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes (regiões distintas).....	187
Figura 156 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes.....	188
Figura 157 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes.....	188
Figura 158 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.....	189
Figura 159 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes.....	189
Figura 160 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes.....	189
Figura 161 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 5000 vezes.....	189
Figura 162 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.....	190

Figura 163 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes (regiões distintas).....	190
Figura 164 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes.....	191
Figura 165 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 5000 vezes.....	191
Figura 166 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.....	192
Figura 167 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes.....	192
Figura 168 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes.....	192
Figura 169 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , aumento de 10000 vezes.....	193
Figura 170 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes.....	193

Figura 171 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , aumento de 5000 vezes.....	193
Figura 172 – Variação da resistividade elétrica das hexaferritas de bário tipo Z em frequências de 500 Hz a 300 kHz.....	194
Figura 173 – Variação da resistividade elétrica das hexaferritas substituídas com zinco e cobre, em frequências de 500 Hz a 300 kHz.....	195
Figura 174 – Circuito elétrico utilizado para obtenção das curvas de histerese das peças sinterizadas.....	197
Figura 175 – Aparelhagem utilizada na obtenção das curvas de histerese das peças sinterizadas.....	197
Figura 176 – Curva de histerese menor para um material magnético.....	199
Figura 177 – Domínios magnéticos e curva de histerese.....	200
Figura 178 – Variação na forma da curva de histerese com o aumento da corrente aplicada no primário e com o aumento da frequência.....	206
Figura 179 – Permeabilidade relativa em função da frequência para as peças sinterizadas.....	206
Figura 180 – Produto $H_c^* \cdot B_r^*$ em função da frequência para as peças sinterizadas.....	208
Figura 181 – Aspecto das curvas de histerese ( <i>loop</i> menor) dos toróides de hexaferrita de bário tipo Z.....	230

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e as posições cristalográficas para os átomos de Fe na estrutura da hexaferrita de bário tipo Z ( $a = 5,88 \text{ \AA}$ , $c = 52,31 \text{ \AA}$ ).....	19
Tabela 2 - Raios iônicos, coordenação, momento magnético e alinhamento dos íons metálicos na ferrita tipo Z.....	22
Tabela 3 - Propriedades físicas observadas para o policloropreno utilizado.....	47
Tabela 4 - Pesos moleculares numérico ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ) médios e a distribuição de peso molecular de Neoprene W.....	47
Tabela 5 – Massa de amostra em forma de gel (mg) utilizada para as análises térmicas.....	80
Tabela 6- Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ .....	88
Tabela 7- Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ .....	88
Tabela 8- Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .....	89
Tabela 9 - Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	89
Tabela 10 - Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	89
Tabela 11 - Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .....	89
Tabela 12 - Composição estequiométrica para a ferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .....	90
Tabela 13 – Massas de amostra utilizadas na obtenção das curvas de histerese dos pós por magnetometria de amostra vibrante.....	101
Tabela 14 – Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) para as hexaferritas de bário tipo Z obtidas.....	110
Tabela 15 – Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) para a amostra $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ na forma de pó, obtidos por magnetometria de extração (campo máximo de 90 KOe).....	123
Tabela 16 – Densidade ( $g/cm^3$ ) $\pm$ Desvio-padrão para as diferentes composições de hexaferritas de bário tipo Z sintetizadas.....	127

Tabela 17 – Espessura das amostras testadas nos guias-de-ondas.....	129
Tabela 18 – Relação entre as medidas de refletividade (R, dB) e as porcentagens de radiação eletromagnética absorvida pelo material (% Abs) e redução da seção reta radar (RCS, %).....	130
Tabela 19 – Campo coercivo ( $H_c$ ) e magnetização de saturação( $M_s$ ) na direção de fácil magnetização.....	181
Tabela 20 – Simbologia empregada no estudo das curvas de histerese menores.....	201
Tabela 21 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	202
Tabela 22 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	202
Tabela 23 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	203
Tabela 24 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	203
Tabela 25 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	204
Tabela 26 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	204
Tabela 27 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.....	205
Tabela 28 – Conversão de unidades.....	228



# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 – MATERIAIS MAGNÉTICOS: TIPOS E APLICAÇÕES

Na natureza considera-se a existência de cinco tipos de material, segundo seu comportamento em presença de campos magnéticos:

(1) Substâncias ferromagnéticas, como o ferro, cobalto, níquel, gadolínio, disprósio, as ligas, minerais e derivados desses elementos, que ficam permanentemente, imantadas ainda que se retire o agente do campo.

(2) Substâncias paramagnéticas, como a platina, o alumínio, o cromo, o estanho e o potássio, que apresentam uma imantação temporária e tênue, que desaparece ao eliminar-se o campo.

O ferromagnetismo e o paramagnetismo são fenômenos determinados pela existência prévia de uma orientação generalizada dos campos magnéticos eletrônicos ou *spins*, que se reforça temporária ou permanentemente sob a influência dos ímãs.

(3) Substâncias diamagnéticas, como o cobre, zinco, chumbo, prata e mercúrio, que são repelidas pelos ímãs de forma indiscriminada.

A explicação desse comportamento é dada pela física atômica, segundo a qual, a maioria das substâncias apresenta diamagnetismo ou atividade magnética nula na ausência de perturbações externas [1, 2].

(4) Substâncias antiferromagnéticas que apresentam “*spins*” eletrônicos antiparalelos que se compensam produzindo uma magnetização total nula, como na manganita de lantânio ( $\text{LaMnO}_3$ ) e,

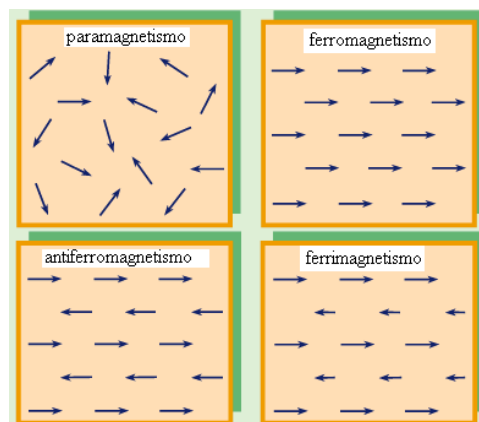
(5) substâncias ferrimagnéticas, nas quais os momentos magnéticos atômicos ou iônicos, em uma direção, são diferentes dos orientados na direção oposta, produzindo uma magnetização resultante, como nas ferritas, por exemplo [1].

Os materiais podem, ainda, ser distinguidos entre si pelos seus valores de

permeabilidade magnética ( $\mu$ ), que é definida como sendo a facilidade com que um material pode ser magnetizado. Este é um número adimensional que expressa a relação entre a condutividade magnética do material e a condutividade magnética do ar, ou ainda a relação entre o magnetismo adquirido pelo material pela presença de um magnetismo externo, a indução magnética (B) e, a força de magnetização externa (H).

Deste modo, pode-se dizer que um material ferromagnético ou ferrimagnético apresenta  $\mu > 1$ , um material paramagnético apresenta  $\mu = 1$  e um material diamagnético,  $\mu < 1$  [2, 3].

A Figura 1 apresenta de maneira resumida a orientação dos momentos magnéticos em substâncias paramagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas e ferrimagnéticas. A resultante destes momentos constitui a magnetização total do material.



**Figura 1 – Alinhamento de momentos magnéticos em materiais.**

Os materiais ferromagnéticos possuem uma característica marcante que é conhecida como magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam uma magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Em geral, pode-se classificá-los em dois grupos: materiais ferromagnéticos duros e materiais ferromagnéticos moles ou doces.

De maneira análoga, classificam-se os materiais ferrimagnéticos em duros e

moles.

Geralmente esta classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado. Uma das propriedades que é utilizada para separar dois tipos de ferrimagnetismo é a coercividade ( $H_c$ ), ou seja, o campo necessário para levar a magnetização do material a zero.

Assume-se que um material com coercividade maior que  $10^4$  A/m (125,47 Oe) é duro, e um outro com coercividade menor que 500 A/m (6,27 Oe) é mole. Valores de coercividade de aproximadamente  $10^{-1}$  A/m (0,0013 Oe) até  $10^6$  A/m (12547 Oe) podem ser encontrados e algumas teorias foram desenvolvidas para explicar estas diferenças e, conseqüentemente, o comportamento magnético dos materiais que as exibem [1].

A grande maioria dos materiais magnéticos é utilizada em aplicações tais como núcleos de transformadores, motores, geradores e etc. Para tais aplicações é desejável que o material possua alta magnetização de saturação; baixa coercividade; alta permeabilidade inicial e baixa perdas por histerese, que são características típicas de um material magneticamente mole.

O desenvolvimento de novas tecnologias nas mais diversas áreas (informática, eletrônica, telecomunicações e etc.) tornou-se possível somente a partir do entendimento dos fenômenos magnéticos e da descoberta de novos materiais magnéticos. Estes materiais podem ser utilizados na forma de pó, compósito ou peça sinterizada, a depender da aplicação que se deseja [4, 5]. Comercialmente, as ferritas macias sob a forma de peças sinterizadas são empregadas principalmente em indutores e transformadores.

Dentre os diversos tipos de ferritas, quase todas podem ser classificadas em poucas categorias de acordo com sua aplicação principal e, no caso das ferritas moles de

maior importância comercial a classificação de acordo com suas potenciais aplicações é descrita resumidamente a seguir:

- ◆ Indutores para circuitos ressonantes operando em frequências superiores a 200 kHz.
- ◆ Indutores para circuitos ressonantes operando em faixas de frequências de 100 kHz a 2 MHz; antenas de ferrita para faixas de radio-frequência médias e longas.
- ◆ Aplicações de alta permeabilidade, particularmente em transformadores de banda larga (baixa frequência de corte superior a 1 MHz, dependendo do valor da permeabilidade) e transformadores de pulsos de baixa potência.
- ◆ Aplicações requerendo altos valores de densidade de fluxo de saturação e baixas perdas em altas densidades de fluxo na faixa de frequência de cerca de 10 kHz a 1MHz.
- ◆ Transformadores de banda larga operando na faixa de frequência de 1-300 MHz e transformadores de pulso de curta duração (materiais com permeabilidade > 1000).
- ◆ Transformadores de banda larga operando na faixa aproximada de frequência de 5-300 MHz, transformadores de pulso, antenas de ferrita e núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com permeabilidade entre 500 e 1000).
- ◆ Antenas de ferrita para faixas de radio-frequência média e longas, transformadores de potência operando na faixa aproximada de frequência de 0,5-5MHz e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com permeabilidade entre 150 e 500).
- ◆ Indutores para circuitos ressonantes, operando na faixa aproximada de frequências de 2 a 20 MHz, antenas de ferrita para faixas curtas de radio-frequência, transformadores de potência operando na faixa aproximada de frequência de 2-30 MHz e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com

permeabilidade entre 70 e 150).

- ◆ Indutores para circuitos ressonantes, operando na faixa aproximada de frequências de 10 a 40 MHz e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com permeabilidade entre 35 e 70).
- ◆ Indutores para circuitos ressonantes, operando na faixa aproximada de frequências de 20 a 60 MHz e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com permeabilidade entre 12 e 35).
- ◆ Indutores para circuitos ressonantes, operando acima de 30 MHz e em núcleos para supressão de interferência eletromagnética (materiais com permeabilidade menor que 12).
- ◆ Ferritas dedicadas à supressão de interferência eletromagnética.

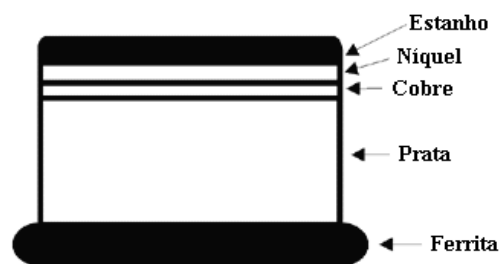
Nesta última aplicação, a ferrita pode estar, ainda, na forma de pó como ocorre no seu uso em MLCI (*chip* indutor multicamada) e tinta absorvedora de radiação eletromagnética, ou de compósito sob a forma de mantas.

À medida que a indústria eletrônica se desenvolve, a miniaturização de componentes eletrônicos torna-se cada vez mais importante e, a tendência atual da indústria de telecomunicações, particularmente na telefonia celular, é o uso de equipamentos projetados para operação em altas frequências e de SMD (*surface mount devices*) miniaturizados. Tamanhos típicos para componentes passivos de SMD são da ordem de 3,0 x 1,6 mm, 2,0 x 1,3 mm ou, menores [6].

Esta crescente miniaturização aliada à necessidade de operação em altas frequências tem determinado a introdução de modificações nas características físicas e elétricas dos componentes individuais utilizados nos circuitos [6]. Capacitores cerâmicos multicamada (MLCC) vêm sendo largamente usados devido a alta eficiência

e estabilidade, enquanto que o uso de indutores cerâmicos multicamada (MLCI) é ainda restrito devido às dificuldades de produção e de obtenção de ferritas capazes de operar em faixas de frequências cada vez mais amplas.

Além disso, os MLCI são produzidos pela alternância de revestimento de ferrita e pastas de eletrodo interno (ligas de prata ou prata-paládio), que são posteriormente queimados em conjunto, a fim de se obter uma estrutura monolítica. A Figura 2 mostra esquematicamente a constituição de um MLCI comercial.



**Figura 2 – Esquema de um MLCI evidenciando seus constituintes.**

A prata, que possui ponto de fusão de  $961^{\circ}\text{C}$ , é usualmente utilizada como eletrodo interno devido ao baixo custo, porém, requer uma temperatura máxima de sinterização da ordem de  $950^{\circ}\text{C}$  para evitar a sua evaporação [7, 8].

Deste modo, as propriedades do MLCI são grandemente dependentes das propriedades magnéticas de ferritas que possam ser obtidas em baixas temperaturas, o que constitui um problema chave na produção deste dispositivo, uma vez que ferritas obtidas pelo método de mistura de óxidos necessitam de elevadas temperaturas para se formarem (em geral, superiores a  $1200^{\circ}\text{C}$ ).

A maioria dos trabalhos nesta área considera o uso de ferrita espinélica de NiZn, aplicada na faixa de 1 a 300 MHz. Porém, para a região de frequências entre 300 e 1000 MHz, não há ainda um material ideal, mas o uso de hexaferritas de bário tipo Z,  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  (onde Me é um cátion divalente) tem sido recentemente citado na

literatura como uma possibilidade viável [4, 9, 10].

Dentro deste contexto, fica clara a necessidade de se estudar as propriedades magnéticas e de absorção de microondas deste novo material, que é promissor para diversas aplicações práticas de elevado valor agregado.

## **1.2. OBJETIVOS**

Os objetivos principais deste trabalho foram a síntese da hexaferrita de bário tipo Z ( $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) pelo método do precursor citrato, a fim de se obter um pó nanométrico, utilizando-se temperaturas inferiores às necessárias no método cerâmico convencional de mistura de óxidos e o estudo de suas propriedades, avaliando-se a possibilidade de seu uso em dispositivos magnéticos tais como os MLCI ou, na absorção de microondas nas bandas S (2,6 a 4,0 GHz), X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).

Para tal, as propriedades magnéticas dos pós e de peças sinterizadas na forma de toróides bem como as de compósitos destas ferritas com policloropreno foram estudadas e os materiais foram submetidos a diversas técnicas de caracterização.

Avaliou-se a substituição parcial de íons  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em sete distintas composições desta ferrita, permitindo-se inferir a influência destes substituintes nas características dos materiais analisados.

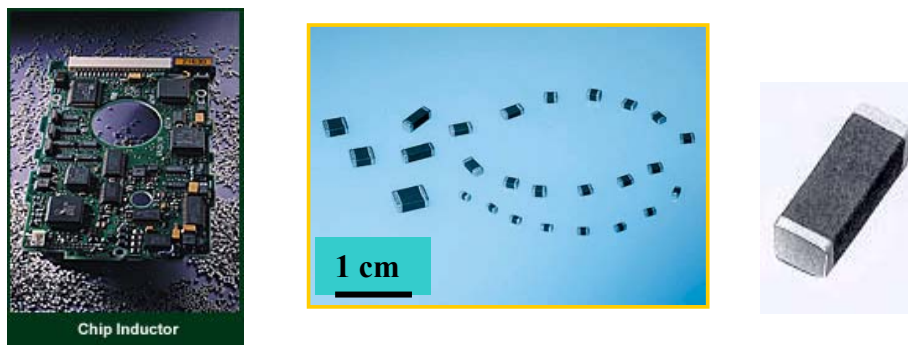
A resistividade elétrica dos materiais na forma de pastilhas sinterizadas foi também estudada.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CHIP INDUTOR MULTICAMADA (MLCI)

Dentre as aplicações para MLCI destacam-se o seu uso na telefonia e em dispositivos de contra-medida para interferência eletromagnética (EMI) em circuitos de alta frequência na faixa de ultra alta frequência (UHF - 300 Hz a 1 GHz).

A Figura 3 (a) mostra um circuito onde se utiliza um chip indutor, a Figura 3 (b) ilustra um conjunto de MLCI dando uma idéia de suas variadas dimensões, da ordem de milímetros, e a Figura 3 (c) mostra um dispositivo MLCI em separado.



(a)

(b)

(c)

**Figura 3 – (a) PCI com chip indutor acoplado; (b) conjunto de MLCI; (c) MLCI em detalhe.**

Devido à miniaturização foi desenvolvido um novo processo de ligação componente-trilha denominado *surface mount device* (SMD), o qual, em vez de efetuar a ligação elétrica por terminais que atravessam os furos das placas de circuito impresso (PCI), passou a fazer diretamente a ligação entre os terminais e as trilhas por um processo semelhante à colagem, com o uso de uma pasta de solda, dispensando-se grande parte dos furos na PCI [11].

A miniaturização dos componentes provocou a redução das dimensões das trilhas de cobre e do seu espaçamento e, houve também aumento do grau de integração



do circuito, que passou a desempenhar um número maior de funções em decorrência da montagem de mais componentes na mesma área física.

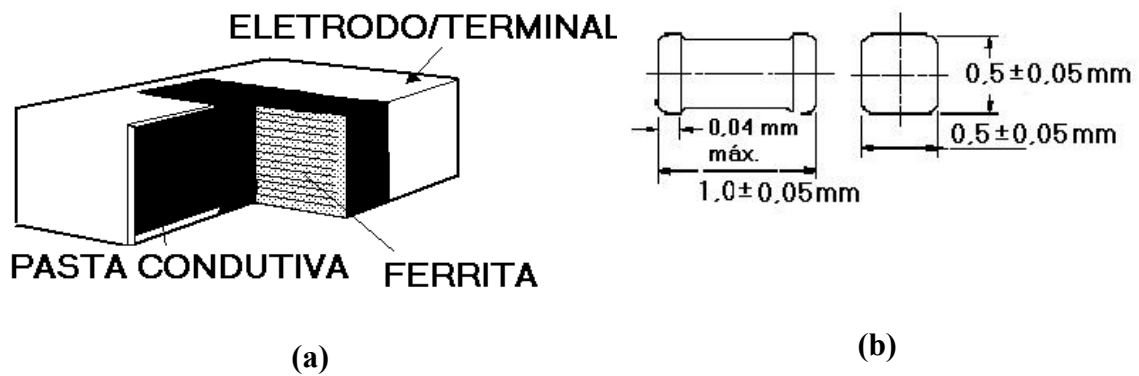
O aumento da complexidade das interligações desencadeou uma outra grande mudança na tecnologia de processo: surgiram as placas de dupla face com trilhas nos dois lados da PCI e, posteriormente, as placas multicamadas [11]. Atualmente, MLCI são os mais importantes SMD passivos da moderna indústria eletrônica [11, 12, 13].

Na era digital, todo o espectro de radio frequência é utilizado, desde a banda 1 a 3 GHz para telecomunicações sem fio e equipamento de medida eletrônica, até as ondas milimétricas na faixa de 70 a 100 GHz. A faixa próxima a de microondas (1 a 3 GHz) tem sido recentemente utilizada em sistemas de telecomunicação sem-fio, tais como telefones celulares, e instrumentos industriais, científicos e médicos. Computadores pessoais mais recentes contém um circuito de alta frequência, que gera ruído harmônico próximo à faixa de GHz.

O problema da interferência entre várias fontes, prevenção de reflexões e multi-reflexões, e inúmeras outras aplicações requerem materiais absorvedores de radiação eletromagnética que sejam eficientes, leves e baratos.

As ferritas hexagonais do tipo Z são materiais promissores para confecção de dispositivos para supressão de interferência eletromagnética, principalmente em aplicações na faixa de até 1,5 GHz, pois este material apresenta alta permeabilidade, frequência de ressonância na faixa de GHz e alta estabilidade térmica, podendo ser utilizado em núcleos de indutores e na comunicação UHF [14].

A Figura 4 (a) mostra esquematicamente um MLCI evidenciando a ferrita, e a Figura 4 (b), as dimensões típicas deste dispositivo. Cabe ressaltar que MLCI pode ser encontrado comercialmente em outras dimensões, porém, geralmente inferiores a 4,0 x 4,0 mm.



**Figura 4 – (a) Esquema de um Chip Indutor Multicamada (MLCI); (b) Dimensões de dispositivo MLCI típico (1,0 x 0,5 mm) [14].**

Como ilustra a Figura 4 (a), os MLCI são produzidos com pastas condutivas de prata ou prata-paládio como eletrodos internos e revestimentos de ferritas.

Embora o uso da hexaferrita de bário tipo Z seja promissor para tal fim, as ferritas espinélicas de NiZn e NiZnCu são ainda as mais utilizadas comercialmente, apesar de apresentarem a desvantagem de ter baixas frequências de ressonância ( $\sim 1$  GHz) [12]. Este último fato deverá em um futuro próximo determinar a substituição das ferritas espinélicas pelas hexaferritas de bário tipo Z, que apresentam um bom desempenho em frequências na faixa de 100 a 1000 MHz [15, 16].

Contudo, devido a sua estrutura cristalina complexa, a formação da fase hexaferrita de bário tipo Z normalmente só ocorre a altas temperaturas ( $1300^\circ\text{C}$ ) quando a síntese for feita pelo método de mistura de pós, tornando-se inconveniente quando se pretende obter MLCI, conforme comentado em detalhes na seção 1.1.

A literatura sobre a síntese de hexaferrita de bário tipo Z é restrita, mas dado o interesse crescente da indústria eletrônica, publicações neste tema têm aumentado nos últimos anos, exceto no Brasil, onde não é do conhecimento deste autor a existência de qualquer outro estudo anterior, sobre este material magnético.

Há grande interesse na obtenção do considerado material em forma de

partículas nanométricas, pois estas exibem propriedades únicas e têm alto potencial para aplicações em diversas áreas, tais como: gravação magnética de alta densidade, ferrofluidos, dispositivos de UHF e refrigeração magnética [17].

Além da importante aplicação como MLCI e das outras mencionadas, este material pode ainda ser utilizado como material absorvedor de microondas (RAM), que é um outro campo de estudo também muito vasto.

## **2.2. MATERIAL ABSORVEDOR DE MICROONDAS (RAM)**

A despeito do recente interesse em RAM (*Radar Absorber Material*), a tecnologia não é nova. Os trabalhos iniciais da produção de materiais absorvedores de microondas antecedem à 2ª Guerra Mundial. Naquela época, EUA, Alemanha e Inglaterra estavam trabalhando intensivamente neste campo.

RAM são revestimentos cujas propriedades elétricas e magnéticas são alteradas para permitir a absorção de energia de microondas em frequências discretas ou de banda larga, conforme o interesse.

A crescente necessidade de “RAM” resultou de dois desenvolvimentos:

- (a) Um número maior de sistemas eletrônicos incorporados nos veículos (aeronaves, navios, tanques, etc.) resultou em um crescimento da interferência eletromagnética (EMI), que pode causar danos de navegação e inabilidade ocasional para o uso do equipamento de radar, daí a necessidade de evitá-la ou minimizá-la [18].

Absorvedores de microondas podem ser efetivamente usados para eliminar estes problemas. Da mesma forma, são eliminados ruídos que prejudicam a recepção de sinais de telecomunicação em edifícios de grandes cidades, através do revestimento de suas paredes externas com materiais absorvedores de microondas.

(b) Há, no âmbito da defesa, necessidade crescente de uma reduzida seção reta radar (RCS) dos sistemas de armas, isto é, redução da área “vista” pelo radar inimigo quando uma onda é refletida a partir de um dado objeto-alvo.

Materiais absorvedores de radar executam um papel chave na tecnologia de camuflagem “*stealth*” e o seu uso é um dos principais fatores na redução da RCS. Além dos materiais absorvedores, a própria geometria dos equipamentos tem sido estudada e navios como o “*Sea Shadow*” (Figura 5) e aviões como o F-117 (Figura 6) levam em consideração estes aspectos no seu próprio desenho a fim de minimizar a reflexão.



**Figura 5 – Navio “Sea Shadow”.**



**Figura 6 – Avião F-117.**

Os absorvedores de microondas devem possuir baixa espessura e normalmente, para tal, um material contendo perdas magnéticas ou dielétricas (grafite, ferrita e etc.) é disperso em uma matriz polimérica (PVC, policloropreno e etc.).

Na década de 50 também houve significativos desenvolvimentos na área de materiais anecóicos de banda larga, que adotavam uma forma piramidal e apresentavam uma mudança de impedância gradual com espaço livre para um material de alta perda. Trabalhos foram feitos em operação a baixas frequências e no aprimoramento das geometrias piramidais [18, 19].

Um maior interesse da força aérea norte-americana em RCS (redução da seção reta radar) iniciou-se na década de 60. A Wright-Patterson Air Force Base financiou uma série de programas de pesquisa e desenvolvimento de RAM.

Este interesse foi revivido mais tarde na década de 70 quando os Estados Unidos anunciaram o desenvolvimento de uma “bomba *stealth*” que poderia penetrar nas defesas soviéticas sem ser detectada pelo radar. Desde esta época, todas as áreas militares têm mostrado interesse na redução de RCS através do uso de materiais absorvedores e estruturas absorvedoras de radar (RAS).

Contudo, a supressão da reflexão de microondas em estruturas metálicas é importante não somente em aplicações militares, mas também em aplicações civis. Absorvedores de microondas têm sido amplamente usados para remover sinais “fantasmas” de televisores, para recobrir as paredes de câmaras anecóicas, na segurança de fornos de microondas e na telefonia celular.

Para cobrir uma larga faixa de frequências, em geral, estes materiais são feitos de uma combinação de diferentes elementos absorvedores de microondas. Ferritas e ferro-carbonil são os materiais mais utilizados na preparação de absorvedores magnéticos.

Para propósito de análise, as propriedades dielétricas de um material são referidas à sua permissividade ( $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ ) e suas propriedades magnéticas, à sua permeabilidade ( $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ ). Ambas são descritas pelos números complexos com partes real e imaginária.

A permeabilidade e a permissividade complexa do material constituinte do absorvedor de microondas são primordiais para a determinação das propriedades de reflexão ou atenuação de microondas incidentes. Materiais dielétricos comumente usados para absorvedores são espumas, plásticos e elastômeros isentos de

propriedades magnéticas resultando em uma permeabilidade igual a 1.

Ferritas são usadas em aplicações de microondas porque elas interagem com a componente magnética da radiação eletromagnética para produzir perdas e mudanças de fase, que podem variar com o campo magnético externo e com a frequência.

Dentre as ferritas utilizadas como RAM, a hexaferrita de bário tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) merece um papel de destaque, pois vem sendo estudada e utilizada em larga escala, enquanto as demais hexaferritas da família (tipos Y, U, X, W e Z) têm sido muito pouco estudadas.

### **2.3. HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z**

É importante ter em mente que se referir à hexaferrita de bário genérica é o mesmo que apontar para a família de óxidos tipo  $p \text{BaO} \cdot q \text{MeO} \cdot r \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dentro desta família há uma variedade de estruturas, cujas células unitárias são constituídas de seções de diferentes tipos de planos atômicos (designados R, S e T) alternadamente empilhados ao longo do eixo c e cujo grupo espacial é  $P6_3/mmc$ .

O bloco R é um bloco com três camadas de íons oxigênio, de composição  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ , T é um bloco com duas camadas de íons bário, de composição  $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$  e ambos têm um arranjo hexagonal fechado de átomos de oxigênio. O bloco S apresenta um arranjo cúbico de empacotamento fechado, tal como o que se encontra nos espinélios, sendo formado por duas camadas de composição  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ .

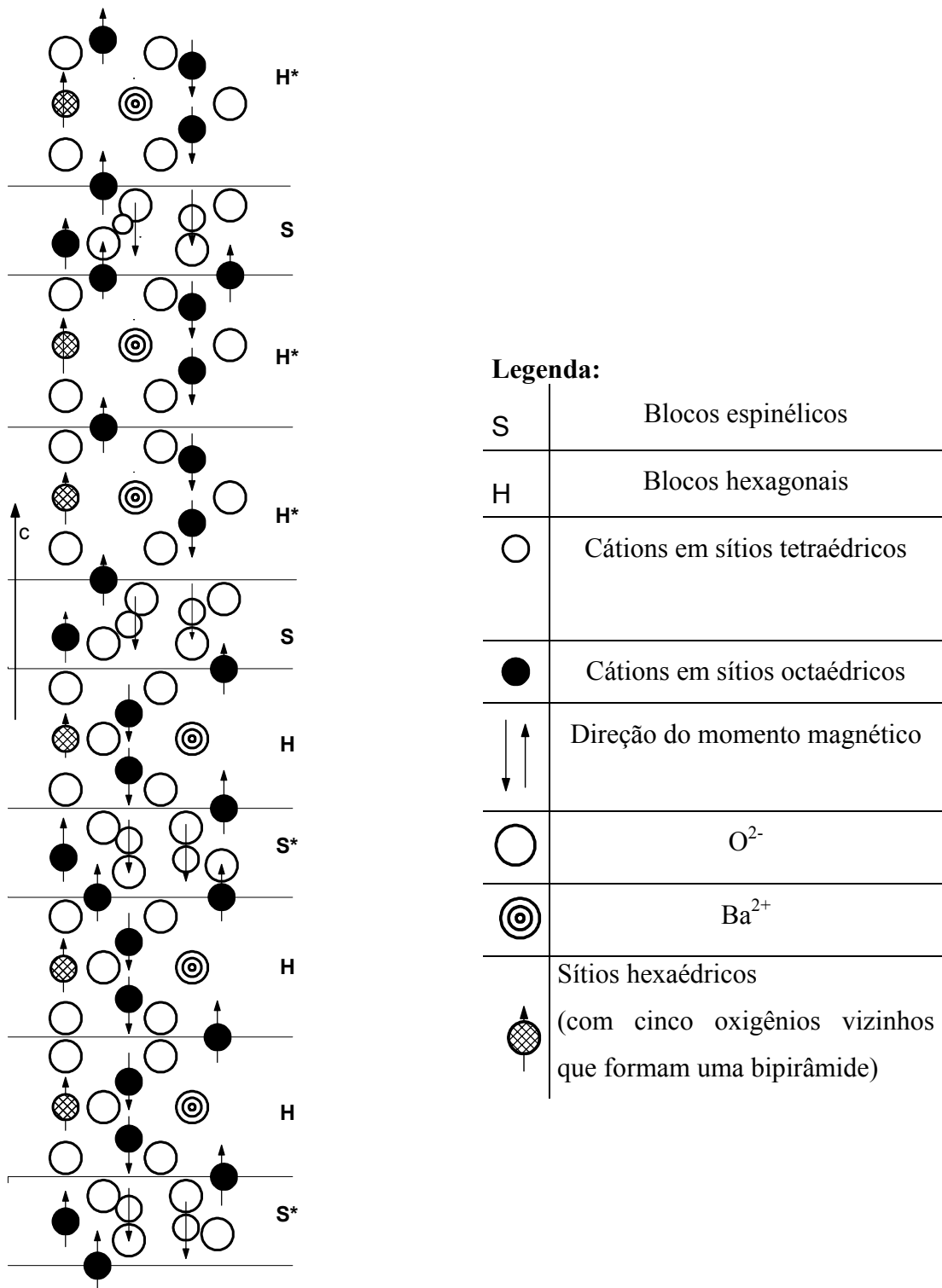
Na classe das ferritas hexagonais, descobertas entre 1952 e 1956 pela Philips, encontram-se as ferritas tipo M ( $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), tipo Y ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), tipo W ( $\text{AB}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), tipo X ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ), tipo U ( $\text{A}_2\text{BFe}_{18}\text{O}_{60}$ ) e tipo Z ( $\text{A}_3\text{B}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ), onde A é um íon divalente como  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  e, B é um íon pequeno divalente tipicamente de metal de transição (Zn, Co, Cu, Ni, etc.) [20, 21].

Do ponto de vista cristalográfico, as hexaferritas de bário tipo Z são os compostos mais complexos da família das ferritas hexagonais e sua célula unitária contém 140 átomos [22-25].

Dentre as possíveis substituições na hexaferrita de bário tipo Z, a ferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) é sem dúvida nenhuma, a mais estudada. Sua estrutura pode ser considerada como uma seqüência regular de blocos de duas ferritas: ferrita BaM,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  e ferrita Y,  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , onde cada bloco apresenta espessura de 11,6 Å e 14,5 Å, respectivamente [24].

O arranjo dos planos atômicos nesta hexaferrita é RSTSR\*S\*T\*S\*, onde o asterisco indica uma rotação de  $180^\circ$  em torno do eixo c [26].

A Figura 7 mostra a vista de uma seção de corte da célula unitária da hexaferrita de bário tipo Z, onde por questão de simplicidade os blocos hexagonais são indicados por H e H\*.

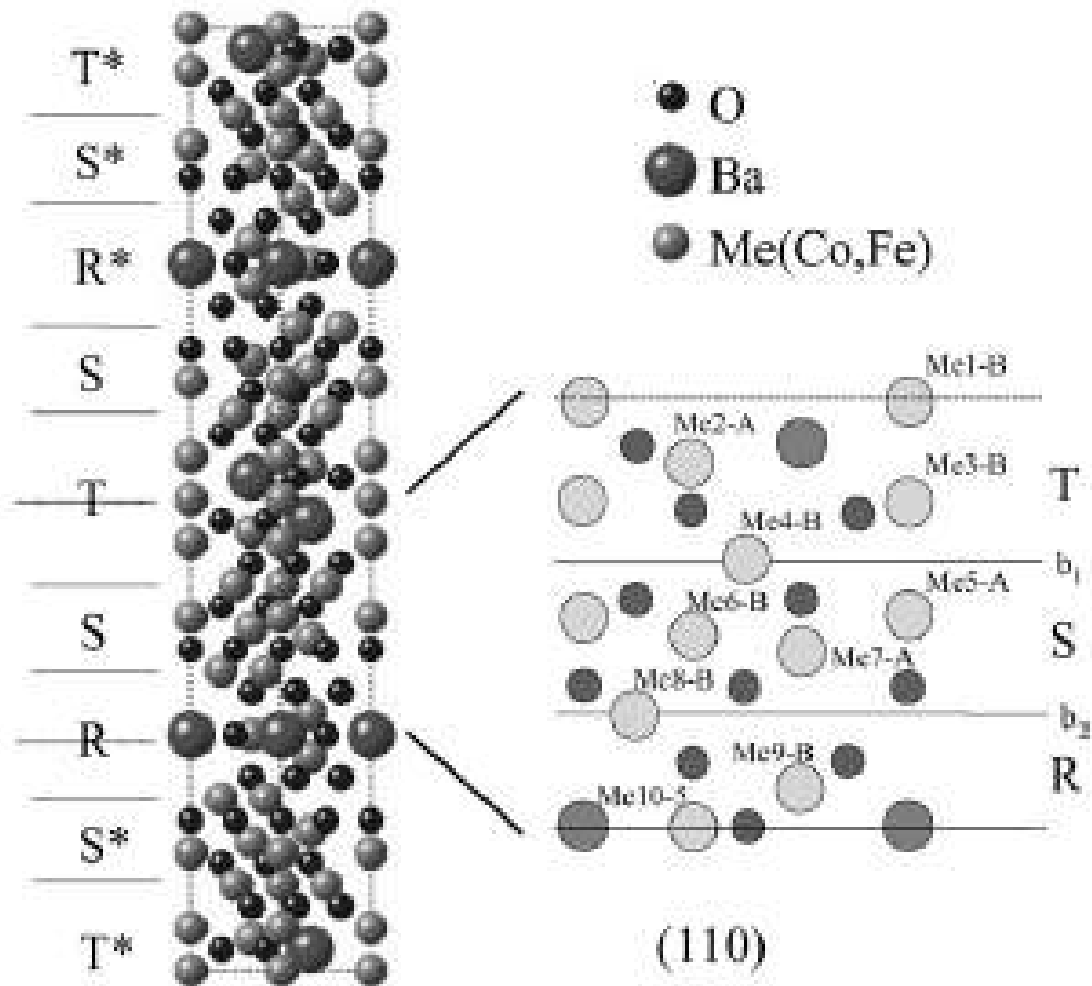


**Figura 7 - Vista da seção transversal da célula unitária da hexaferrita de bário tipo Z.**

A Figura 8 ilustra a estrutura cristalina desta ferrita, sendo que o eixo c da estrutura hexagonal está ao longo da direção vertical, indicando a seqüência de blocos

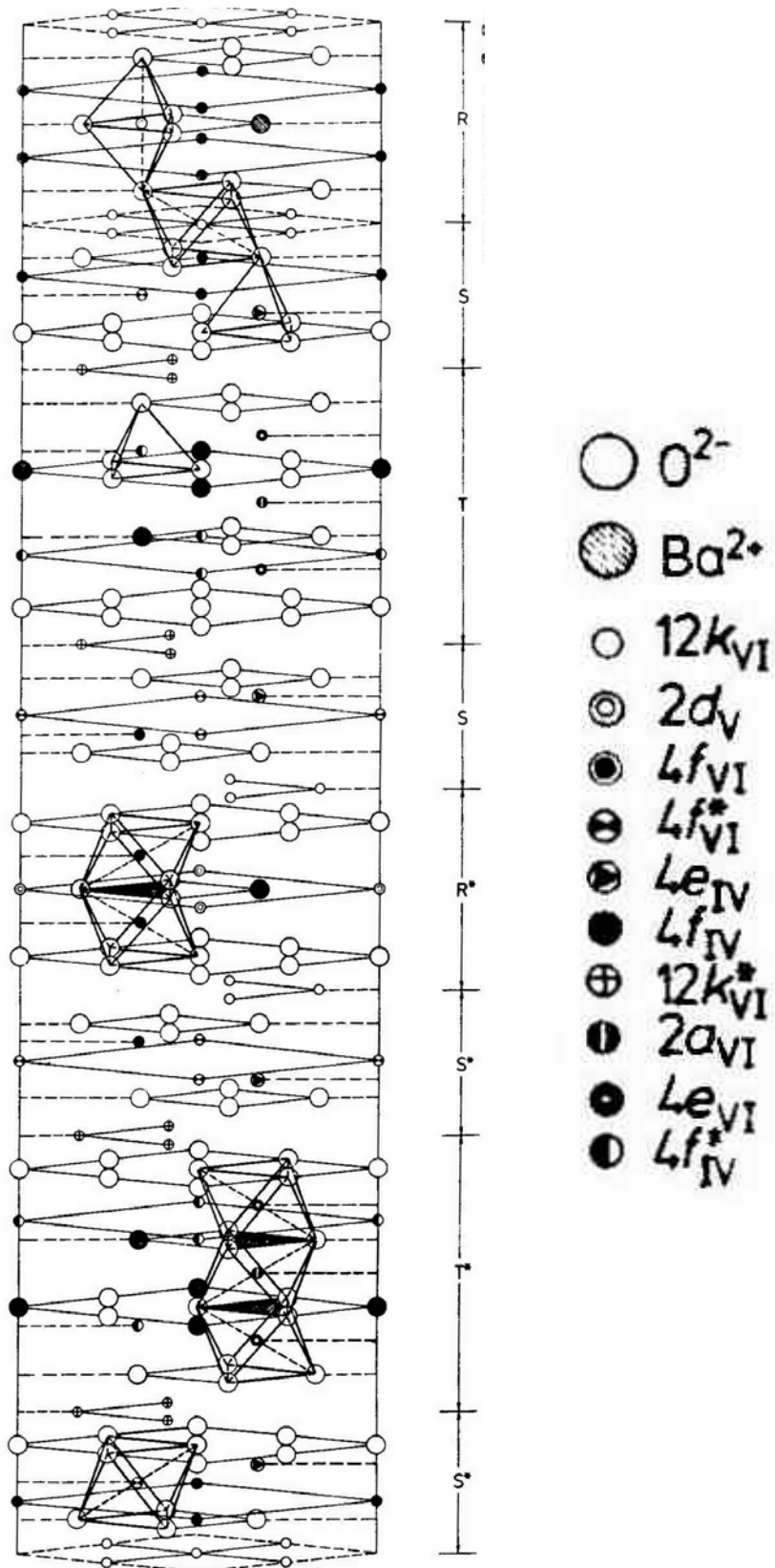


T, S e R. O asterisco indica uma rotação de 180° em torno do eixo c. A Figura 8 (b) mostra as posições atômicas projetadas no plano (110).



(a)

**Figura 8 - Estrutura cristalina da hexaferrita de bário tipo Z: (a) distribuição nos sítios.**



(b)

Figura 8 (cont.) - Estrutura cristalina da hexaferrita de bário tipo Z: b) posições atômicas projetadas no plano (110) [25].

Os íons férricos e os íons divalentes substituintes estão distribuídos em 10 diferentes tipos de sítios denominados Me1-Me10. Os sítios Me4 e Me8 são, respectivamente, circunvizinhos de blocos T-S e S-R representados por (b<sub>1</sub>) e (b<sub>2</sub>) na Figura 8, e os outros oito sítios estão presentes em um destes blocos. Os símbolos –A, –B e –5 indicam sítios tetraédricos, octaédricos e decaédricos (*five fold*), respectivamente.

A Tabela 1 mostra as coordenadas atômicas e as posições cristalográficas para os átomos de Fe na complexa estrutura da hexaferrita de bário tipo Z, segundo estudos de Nicolopoulos [27] e Tachibana [25] para a hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

**Tabela 1 - Coordenadas atômicas e as posições cristalográficas para os átomos de Fe na estrutura da hexaferrita de bário tipo Z (a = 5,88 Å, c = 52,31 Å)**

Descrição dos sítios			Coordenadas atômicas da hexaferrita Ba <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>41</sub>		
Direção do <i>spin</i>	Símbolo de Wyckoff	Bloco	x	y	z
Me1-B ↑	2a	T	0	0	0
Me2-A ↓	4f	T	1/3	2/3	0,0341
Me3-B ↓	4e	T	0	0	0,0454
Me4-B ↑	12k	b <sub>1</sub>	½	0	0,0909
Me5-A ↓	4e	S	0	0	0,125
Me6-B ↑	4f	S	1/3	2/3	0,1364
Me7-A ↓	4f	S	2/3	1/3	0,1477
Me8-B ↑	12k	b <sub>2</sub>	1/6	1/3	0,1818
Me9-B ↓	4f	R	2/3	1/3	0,2273
Me10-5 ↑	2d	R	1/3	2/3	0,25
Ba2	2b	R	0	0	0,25
Ba1	4f	T	2/3	1/3	
O1	12k	T	1/6	1/3	0,0227
O2	12k	T	1/3	1/6	
O3	4f	T	1/3	2/3	0,0682
O4	12k	S	1/6	1/3	
O5	4f	S	2/3	1/3	0,1136
O6	12k	S	1/2	0	
O7	4e	S	0	0	0,1591
O8	12k	R	1/3	1/6	
O9	4f	R	1/3	2/3	0,2045
O10	6h	R	0	1/2	0,25

À temperatura ambiente, este material é magneticamente mole, apresenta elevados valores de campo anisotrópico e permeabilidade, e ressonância ferromagnética na região de GHz, o que o torna útil na região de microondas para a confecção de núcleos de indutores e na comunicação na faixa de UHF (300 MHz a 3 GHz) [28].

#### **2.4. EFEITO DOS ÍONS SUBSTITUINTES**

A classe de ferritas hexagonais com simetria magnética uniaxial inclui ferritas cuja frequência de ressonância natural pode ser escolhida selecionando-se as estruturas apropriadas e fazendo-se substituições atômicas na fórmula química. Deste modo, pode-se alterar a anisotropia magnética do material e, conseqüentemente, as suas propriedades magnéticas [29].

A anisotropia é uma das características mais importantes dos materiais magnéticos, e como tal é um objeto de pesquisa de bastante interesse. Ela está diretamente ligada ao grau de dureza magnética da ferrita, ou seja, quanto maior a dureza magnética (maior o valor de campo coercivo), maior será o seu grau de anisotropia magnética e mais elevada, conseqüentemente, será a frequência de ressonância natural do material.

A anisotropia magnética é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea ao longo de certas direções características de cada material. Em termos de energia pode-se dizer que a energia magnética interna varia quando a magnetização aponta em direções diferentes [30].

Existem três tipos de anisotropias que afetam a quantidade de energia necessária para magnetizar o material:

- A anisotropia de forma que afeta a energia necessária para vencer a relutância da geometria da amostra ou das partículas que a compõem. O eixo de menor relutância,

normalmente o mais longo, necessita de menos energia para magnetizar. O formato esférico, por exemplo, não possui anisotropia de forma [30].

- A anisotropia magnetocristalina que é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. Nas estruturas cristalinas, os átomos podem se solidificar em 14 arranjos bem definidos [30].
- A anisotropia magnetoelástica que é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas. Pode-se reduzir os efeitos danosos desta anisotropia através de tratamentos térmicos, para aliviar as tensões mecânicas.

Apesar dos diferentes mecanismos formadores de anisotropias, seus efeitos são equivalentes sobre a energia necessária para magnetização. Pode-se expressá-las em uma somatória definindo uma anisotropia total do material [30].

Nas hexaferritas de bário tipo Z, íons metálicos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) estão localizados em sítios intersticiais não equivalentes: octaédricos e tetraédricos. Íons  $\text{Co}^{2+}$ , especialmente, possuem forte anisotropia magnetocristalina e sua substituição total ou parcial por  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pode prover propriedades magnéticas complexas cujo estudo se torna interessante [21].

Os trabalhos acerca da síntese de hexaferrita de bário tipo Z são poucos e na sua maioria muito recentes. Dentre estes, cabe destaque à pesquisa desenvolvida por Zhang [4, 9, 10] apontando as promissoras propriedades magnéticas e dielétricas deste material para seu uso em MLCI.

Este contexto sugeriu que se estudasse nesta Tese composições de hexaferritas, onde houvesse a substituição dos íons cobalto por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , na hexaferrita tipo Z mais conhecida, a  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A Tabela 2 mostra os raios iônicos, coordenação, momento magnético e alinhamento dos íons metálicos na hexaferrita tipo Z [31].

**Tabela 2 - Raios iônicos, coordenação, momento magnético e alinhamento dos íons metálicos na ferrita tipo Z.**

Íon	Raio iônico (nm)	Coordenação	Momento magnético/íon	Alinhamento do momento magnético
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0,067 (0,090)	Tetraédrico/ decaédrico	5/4	↑↑
Co <sup>2+</sup>	0,082	Octaédrico	3	↑↑
Cu <sup>2+</sup>	0,085	Octaédrico/ decaédrico	1	↑↓
Zn <sup>2+</sup>	0,078	Tetraédrico	-	-
Ba <sup>2+</sup>	0,143	Sítio do oxigênio	-	-
O <sup>2-</sup>	0,132	Sítio do oxigênio	-	-

Os raios iônicos do Zn<sup>2+</sup> (0,078 nm) e do Cu<sup>2+</sup> (0,085 nm) são muito próximos ao do Co<sup>2+</sup> (0,082 nm) e maiores que os do íon Fe<sup>3+</sup> (0,067 nm), o que a princípio facilita a substituição do cobalto por eles [31].

O íon Co<sup>2+</sup> é um íon de forte anisotropia magnetocristalina, diferentemente dos íons zinco e cobre. Uma vez que o Zn<sup>2+</sup> entra na rede da hexaferrita tipo Z, o grau de anisotropia da hexaferrita Z diminui, o que leva a uma variação na estrutura cristalina com transição de anisotropia planar para axial [15]. O efeito do Zn<sup>2+</sup> é de “diluir” a anisotropia do cobalto.

A interação de supertroca entre os íons magnéticos em diferentes subredes, que resulta no alinhamento do vetor magnético paralelo à direção perpendicular ao eixo c, é mais forte que àquela entre íons de uma mesma subrede. A força da interação de supertroca aumenta quando o íon magnético (Co<sup>2+</sup>) é substituído pelo íon não magnético (Zn<sup>2+</sup>). Isto conduz à estabilidade do alinhamento paralelo entre os íons, e a anisotropia tende a ser perpendicular ao eixo c, o que implica num aumento da permeabilidade inicial. Entretanto, se a substituição for maior que um certo valor, a força de interação tende a decrescer [15].

Quando íons  $Zn^{2+}$ , não magnéticos, entram na rede intersticial, em sítios tetraédricos (A), as fortes interações isotrópicas Fe-Fe que dominam a magnetização de saturação são parcialmente substituídas pelas interações Zn-Fe, dentro de um certo grau de solubilidade ( $x < 0,25$ ) na ferrita  $Ba_3Co_{2(0,8-x)}Zn_{2x}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e, conseqüentemente, a anisotropia e a magnetização destas ferritas aumentam [31].

Íons  $Zn^{2+}$  preferem especialmente sítios A e isto modifica a distribuição original de  $Fe^{3+}$  ou  $Cu^{2+}$  nos dois sítios intersticiais (sítios A: interstício octaédrico; sítios B: interstício tetraédrico) [31].

À medida que o grau de substituição aumenta,  $Zn^{2+}$  distorce a rede cristalina devido a sua configuração eletrônica e a magnetização decresce. A temperatura de Curie também decresce, pois a incorporação de  $Zn^{2+}$  faz com que progressivamente as interações anisotrópicas magnetocristalinas do íon  $Co^{2+}$  diminuam, a anisotropia torna-se fraca e o número de interações Fe-Fe e Co-Fe decresce [31].

Zhang *et alli* [31] assinala que o valor ótimo de  $x$ , onde a magnetização é máxima para a hexaferrita considerada é  $x$  igual a 0,15, o que corresponde à hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , uma das hexaferritas selecionadas para síntese e caracterizações nesta Tese [31].

Recentemente, Wang *et al.* [32] fizeram um estudo considerando apenas a substituição de cobalto por zinco, tendo observado excelentes propriedades a altas frequências (inferiores a 1 GHz). Segundo estes autores, a substituição de cobalto por zinco pode aumentar a magnetização de saturação e, conseqüentemente, a permeabilidade magnética da ferrita, nesta faixa de frequências [16].

Analisando as propriedades elétricas deste material pode ser observado que com o aumento da substituição pelos íons  $Zn^{2+}$  preferencialmente em sítios A, alguns

íons  $\text{Fe}^{3+}$  dos sítios **A** migram para os sítios **B**, decrescendo a probabilidade de ocorrência da reação (1):



Assim, com o aumento da substituição pelos íons  $\text{Zn}^{2+}$  espera-se um aumento da resistividade elétrica das amostras co-substituídas pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , pois a formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e a difusão dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  para sítios **B** decresce gradativamente [33]

Em uma hexaferrita de bário tipo **Z** substituída unicamente com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , espera-se que a relaxação dielétrica e a tangente de perdas desloquem-se para frequências maiores comparadas à hexaferrita dopada unicamente com cobalto. Neste caso, a variação das propriedades dielétricas será resultante principalmente da geração e movimentação de cargas.

A introdução, na rede, do íons  $\text{Cu}^{2+}$  (que é fracamente magnético se comparado ao íon cobalto) faz com que as interações magnéticas fortes Fe-Fe e Co-Fe sejam parcialmente substituídas pelas interações fracas Cu-Fe, levando a um decréscimo no número de interações fortes, o que constitui a razão principal para a redução dos valores de permeabilidade inicial [4].

A incorporação de  $\text{Cu}^{2+}$  permite uma redução na temperatura necessária à formação e à sinterização da hexaferrita tipo **Z** bem como diminui a probabilidade de ocorrência das reações (1), (2) e (3):



Ao mesmo tempo, íons  $\text{Cu}^{2+}$  entram nos interstícios tetraédricos da rede o que, em termos de configuração eletrônica, implica em uma distorção no campo cristalino da



rede dificultando o movimento dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  entre as duas subredes (**A** e **B**) e, conseqüentemente, a resistividade aumenta [33].

## **2.5. ASPECTOS RELEVANTES SOBRE MÉTODOS DE SÍNTESE**

A hexaferrita de bário tipo Z é a ferrita hexagonal de estrutura cristalina mais complexa desta família e a sua obtenção pelo método de mistura de pós só ocorre a altas temperaturas (cerca de  $1300^{\circ}\text{C}$ ). Contudo, métodos químicos de obtenção (tais como: co-precipitação química, síntese hidrotérmica e método do citrato) podem ser utilizados na preparação deste material em forma de um pó mais fino, com maior homogeneidade e na formação da fase de interesse em temperaturas menores.

A co-precipitação química é um método simples que permite a produção de partículas finas de ferrita e sem requerer equipamentos especiais. As principais vantagens deste método são: homogeneidade química, obtenção de partículas finas com uma estreita distribuição de tamanho e boa reatividade do pó, que permite diminuir a temperatura de sinterização da ferrita.

Entretanto, a obtenção de hexaferrita de bário por co-precipitação química apresenta o inconveniente de o hidróxido de bário ser solúvel em água [34]. Este problema é contornado pelo uso de excesso de íons bário, a fim de manter a estequiometria necessária à obtenção da ferrita, isto é, a razão molar Fe/Ba na solução de partida deve ser menor que 8, e isto é crucial na determinação da pureza do produto formado.

A literatura acerca da síntese da hexaferrita de bário tipo Z não relata a obtenção deste material via método de co-precipitação química, enquanto estudos paralelos a esta Tese, realizados pela autora, revelaram que co-precipitados de hidróxidos (de bário, ferro, zinco, cobre, etc.) são possíveis, indicando que

suficientemente altas atividades de hidróxidos mistos são efetivamente alcançadas e/ou que produtos de equilíbrio termodinâmico não são obtidos por razões cinéticas formando produtos metaestáveis em seu lugar. A secagem e calcinação dos co-precipitados resultou em hexaferritas de bário tipo-Z contaminada com outros tipos de hexaferritas [14, 16, 35-38].

O método do precursor citrato [34, 39-41] é um método que permite obter pós de hexaferrita de bário com levado grau de pureza, com partículas finas e bem definidas estequiometricamente, pela co-precipitação de íons bário e ferro em íntima interação, em um mesmo ambiente cristalino.

Diferentemente da preparação da hexaferrita de bário tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) pelo método do citrato, onde pós de BaM são obtidos diretamente a partir da decomposição do precursor, pós da hexaferrita de bário tipo Z ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) não podem ser sintetizados diretamente devido a sua complexidade estrutural, que faz com que esta fase se forme a partir de ferritas intermediárias incluindo hematita, ferrita espinélica de bário, ferrita espinélica de íons de metais de transição substituintes (ferritas espinélicas de cobalto, de cobre e de zinco), hexaferrita tipo M e hexaferrita tipo Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ).

O trabalho recente de Tachibana [25] indica a possibilidade de formação da fase W ( $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) como intermediário, quando a síntese for conduzida em pressão parcial de oxigênio ( $P_{\text{O}_2}$ ) na faixa de 21,3 a 61,3 kPa.

## 2.6. MÉTODO DO PRECURSOR CITRATO

Zhang [31], com a introdução de agentes de sinterização tais como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  etc., conseguiu diminuir a temperatura de formação da hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$  para  $1100^\circ\text{C}$ . A temperatura mínima necessária para a formação da hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$  modificada com Pb,  $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Pb}_{3x}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , foi de  $1120^\circ\text{C}$  e, mesmo para variados valores de x, esta formação não atingiu 100%, estando presentes outras fases indesejáveis, principalmente hexaferrita de bário tipo Y [31].

Como comparação, Wang [39] obteve a formação da hexaferrita tipo Z pelo método cerâmico convencional em temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$ , devido à sua estrutura complexa e aponta como dificuldade a obtenção de peças sinterizadas densas em temperaturas inferiores a  $1270^\circ\text{C}$ .

Zhang *et al.* [31] mostraram que a fase tipo Z ( $\text{Co}_2\text{Z}$ ) não se forma diretamente a partir dos óxidos, mas através de uma gradual transição a partir do óxido simples espinélico ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ), passando a uma mistura de BaM ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) e BaY ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), e finalmente chegando a  $\text{Co}_2\text{Z}$  e que esta somente se forma em temperaturas mínimas de  $1200^\circ\text{C}$ . Este estudo revelou, ainda, que acima desta temperatura a fase que se forma é estável, não se decompõe e não produz composto intermediário, mas normalmente é observada a presença de traços de hexaferrita tipo Y concomitantemente àquela do tipo Z.

Devido a  $\text{Co}_2\text{Z}$  apresentar complexa composição química, qualquer mínimo desvio nas quantidades estequiométricas ou nos estados de oxidação pode causar um efeito adverso em suas propriedades magnéticas [36-37].

Uma vantagem do uso do método do precursor citrato é a otimização da homogeneidade da composição, o que é particularmente importante para a obtenção das

hexaferritas substituídas. Contudo, alguns aspectos da síntese merecem maior atenção, entre eles a pressão de  $O_2(g)$  utilizada durante o processamento.

Oliveira e Ogasawara [34], através de Análise Termodinâmica, observaram que com o aumento da temperatura de reação, tanto vapor d'água como  $CO_2(g)$  se tornam menos prejudiciais na formação da hexaferrita de bário e que as reações para sua decomposição são desfavorecidas. Além disso, a pressão de  $O_2(g)$  deve ser mantida relativamente alta para a adequada obtenção da hexaferrita.

Pelas relações  $p_{O_2(g)}/p_{H_2O(g)}$  e  $p_{O_2(g)}/p_{CO_2(g)}$ , à temperaturas mais baixas requer-se uma menor pressão de oxigênio para impedir os efeitos danosos do  $CO_2(g)$  e do vapor d'água sobre a formação e estabilidade da hexaferrita de bário.

Desta forma, o uso de atmosfera inerte, ou que apresente pressões máximas da ordem de  $10^{-13}$  atm de  $CO_2(g)$  e  $H_2O(g)$ , permite a formação da hexaferrita de bário em temperaturas relativamente baixas, com formação mínima de  $BaCO_3$  e mais fácil prevenção da formação de  $Ba(OH)_2(s)$  [25, 34]. Por isso, nesta Tese a síntese foi conduzida em atmosfera inerte ( $N_2$  super seco).

A síntese pelo método do citrato possibilita uma maior e melhor interação entre as espécies iônicas presentes no meio, uma vez que as distâncias a serem percorridas por elas são da ordem nanométrica (bem menores que as distâncias intergranulares na reação no estado sólido), além do fato de todo o processo ocorrer em solução, um meio ideal para a maior mobilidade de íons [34].

É possível obter-se partículas de dimensões nanométricas gerando, assim, um sólido mais reativo decorrente de sua alta área superficial, fato que é de suma importância para o processamento do pó e para as propriedades finais do material caso este seja utilizado na forma de peças [36, 37].

A obtenção de pós com estas dimensões é interessante também devido às propriedades magnéticas peculiares às nanopartículas e partículas sub-micrométricas, que afetam a absorção de radiação eletromagnética, que é uma das principais aplicações previstas para o material sintetizado.

O efeito do tamanho quântico em nanocristais que faz com que os níveis de energia se dividam e, o espaçamento entre níveis de energia adjacentes aumente inversamente ao volume da partícula. Ao mesmo tempo, com o decréscimo do tamanho de partícula, o número de moléculas incompletas e de defeitos na superfície e interface aumenta rapidamente, o que leva a uma multiplicação discreta dos níveis de energia [42].

Portanto, se o tamanho de partícula do material utilizado como absorvedor for suficientemente pequeno e o espaçamento discreto dos níveis de energia estiver na faixa de energia de microondas, o elétron pode absorver a energia quando ele salta de um nível para outro, o que pode levar a um aumento na atenuação [42].

Este método de síntese permite que o precursor orgânico (citrato) se decomponha a temperaturas mais baixas quando comparado a outros agentes precipitantes. Foi comprovado que sua eliminação total ocorre a temperaturas situadas na faixa de aproximadamente 400-500°C [34].

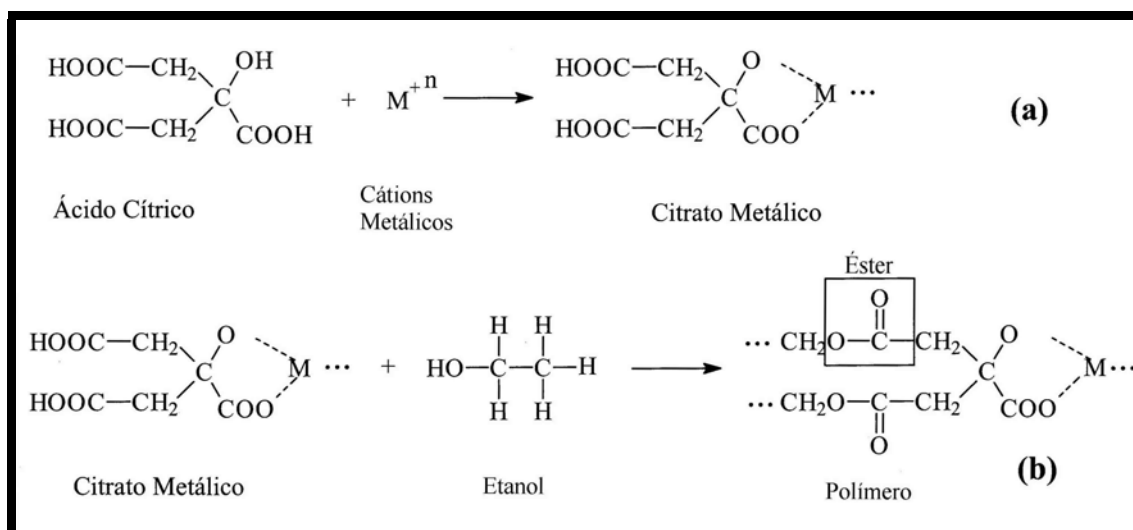
No caso da hexaferrita de bário tipo M, a conversão à fase única BaM se torna possível a temperaturas tão baixas quanto 600°C, temperatura esta inferior à da co-precipitação química. A compreensão desta questão requer o entendimento da química envolvida nas reações.

No método da co-precipitação química, os cátions constituintes nas devidas quantidades estequiométricas são precipitados simultaneamente como hidróxidos. Os hidróxidos passam, então, por uma reação no estado sólido similar à que ocorre no

método da mistura de pós, porém, diferindo-se desta no nível em que se processa a mistura, pois na co-precipitação tal mistura é em nível molecular, enquanto no método convencional a mistura se dá em nível dos tamanhos de partículas dos pós usados (podendo ser de muitos micrômetros).

Então, as taxas de difusão e, por conseguinte as temperaturas usadas são maiores no método cerâmico convencional, pois as espécies devem migrar distâncias maiores durante o processo de difusão por este método do que pelo de co-precipitação.

No método do precursor citrato, os cátions individuais na razão estequiométrica exigida reagem com um ácido orgânico polifuncional, o ácido cítrico, Figura 9 (a), em controladas condições de pH e na presença de um agente quelante (etilenglicol ou álcool) a fim de se obter um precursor complexo, onde se alcança uma mistura em nível atômico dos elementos constituintes pela reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o álcool, Figura 9 (b).



**Figura 9 – Reações envolvidas no método do precursor citrato.**

O ácido cítrico é um ácido triprótico e sua capacidade de formar complexos é acentuada quando o pH é controlado, a fim de permitir a completa dissociação dos três íons hidrogênio [43].

Quando ligantes capazes de reagir com os íons metálicos para formar precipitados estiverem presentes na solução, é muito provável a formação de precipitados indesejáveis de sais metálicos, tais como cloretos metálicos ou hidróxidos metálicos. Entretanto, a formação destes precipitados é fortemente afetada pelo pH da solução e pode ser prevenida pelo seu ajuste [43].

Depois de obtido o precursor complexo metal-citrato na forma de um gel, este é submetido à decomposição térmica. Ocorre, então, a perda da parte orgânica dando origem a um pó com dimensões nanométricas.

É importante notar que a reação no estado sólido controlada por difusão entre os compostos constituintes envolvidos no método cerâmico e no método da co-precipitação química não está presente no método do precursor citrato. Aqui, a reação final é um processo que depende da temperatura de decomposição do precursor. O precursor citrato decompõe-se em temperaturas inferiores a 500°C e, portanto, é possível preparar uma série de ferritas em temperaturas relativamente baixas.

## **2.7. AVALIAÇÃO DE PERMEABILIDADE E PERMISSIVIDADE COMPLEXAS DO MATERIAL**

### **2.7.1. PERMISSIVIDADE E PERMEABILIDADE COMPLEXAS**

A permeabilidade inicial (calculada para pequenos valores de H) pode ser definida pela equação (4):

$$\mu_i = B/H \quad (4)$$

onde B é a indução magnética e H é o campo magnético.

A permeabilidade complexa  $\mu^*$  é dada por:

$$\mu^* = \mu' - j \mu'' \quad (5)$$

onde  $\mu'$  é a parte real da permeabilidade complexa e indica a energia estocada;  $\mu''$  é a parte imaginária da permeabilidade complexa e indica a energia dissipada no material, causada pela histerese e pelas perdas de correntes parasitas.

As perdas dielétricas totais podem ser dadas por:

$$\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon' \quad (6)$$

onde  $\delta_\epsilon$  é o ângulo de fase da condução e  $\tan \delta_\epsilon$  representa a energia perdida em relação à energia acumulada por meio período.

Normalmente, quanto menor a permeabilidade do material, maior será a sua frequência de ressonância. Quanto mais fácil for o movimento das paredes de domínio, maior será a permeabilidade do material.

Em frequências menores do que 10 MHz (onde se utilizam principalmente ferritas Mn-Zn), a permeabilidade está relacionada à facilidade de deslocamento dos domínios magnéticos, que é determinada pela microestrutura do material.

Em frequências compreendidas entre 10 MHz e 2 GHz (onde se utilizam principalmente ferritas NiZn ou hexaferritas planares, como a hexaferrita de bário tipo Z), há uma grande variação da permeabilidade relacionada aos mecanismos de relaxação e ressonância da parede de domínio.

Em frequências superiores a 2 GHz (onde se utilizam principalmente hexaferritas de bário tipo M), a permeabilidade está relacionada à ressonância ferromagnética do material e é dependente de sua anisotropia [29].

A permissividade complexa está relacionada às propriedades dielétricas e condutivas. Quando a condutividade de um material for diferente de zero, a permissividade será dada pela equação 7:



$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (7)$$

Uma das técnicas de medida de permeabilidade e de permissividade, também conhecida como Método de Transmissão /Reflexão, é realizada em guias-de-ondas ou linhas coaxiais [29].

Guias de ondas são dispositivos de microondas constituídos de material condutivo e podem possuir seções circulares, elípticas ou retangulares (estas últimas tendo sido utilizadas nesta Tese).

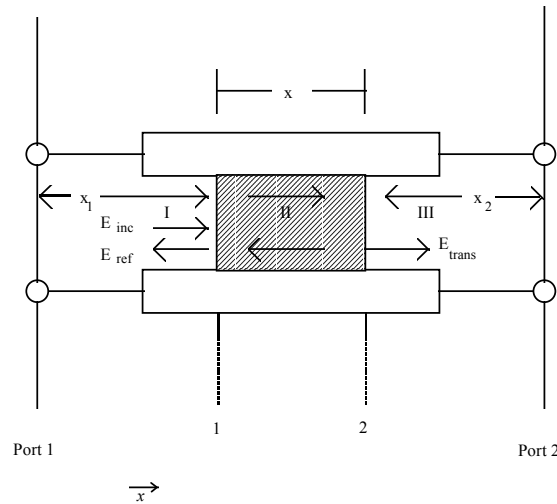
Um dos métodos utilizados para a avaliação da absorção de microondas é a técnica de linha de transmissão/reflexão (T/R), que se aplica a amostras inseridas em um guia-de-ondas. Após a obtenção dos parâmetros S (parâmetros de espalhamento), os valores de permissividade e permeabilidade das amostras podem ser calculados de acordo com o algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW) [29].

O método utilizado pelo Grupo de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM), onde os ensaios foram realizados, utiliza guias-de-ondas com características não ressonantes, dispersão integral e medição por duas portas [19, 29]. Neste método a amostra retangular é acomodada em uma seção de guia-de-ondas e os parâmetros de espalhamento são medidos em um analisador automático de redes. Através das equações de espalhamento são obtidos os parâmetros de dispersão para permissividade e permeabilidade do material de acordo com as equações NRW [9].

## 2.7.2. MÉTODO DE TRANSMISSÃO/REFLEXÃO (T/R) UTILIZANDO GUIAS-DE-ONDAS RETANGULARES

A Figura 10 mostra, esquematicamente, como é feita a medição pelo método de Transmissão/Reflexão (T/R). Uma amostra é colocada em um guia-de-ondas e, submetida a um campo eletromagnético incidente. As distribuições dos campos elétricos incidentes (inc) e refletido (ref) são indicadas nas regiões I, II e III. As portas 1 e 2 denotam calibração das posições do plano de referência [29].

Considera-se que há uma direção de propagação no guia-de-ondas que é  $x$ , e que a área da seção reta do guia-de-ondas é perpendicular e constante ao longo da direção de propagação.



**Figura 10 – Esquema de medição de permeabilidade e permissividade pelo método T/R [29].**

As equações de espalhamento são obtidas a partir de uma análise dos campos elétricos na interface das amostras. As distribuições espaciais dos campos elétricos  $E_I$ ,  $E_{II}$  e  $E_{III}$  em um guia-de-ondas (com tempo de dependência de  $\exp(j\omega t)$ ) nas regiões I, II e III são dadas pelas funções:

$$E_I = \exp(-\gamma_0 x) + C_1 \exp(\gamma_0 x) \quad (8)$$

$$E_{II} = C_2 \exp(-\gamma x) + C_3 \exp(\gamma x) \quad (9)$$

$$E_{III} = C_4 \exp(-\gamma_0 x) \quad (10)$$

$$\gamma = j \sqrt{\frac{\omega^2 \mu_r^* \varepsilon_r^*}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}} \quad (11)$$

$$\gamma_0 = j \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}} \quad (12)$$

$$\varepsilon_r^* = [\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''] \varepsilon_0 = \varepsilon_r^* \varepsilon_0 \quad (13)$$

$$\mu_r^* = [\mu_r' - j\mu_r''] \mu_0 = \mu_r^* \mu_0 \quad (14)$$

onde:

$$j = \sqrt{-1},$$

$c$  = velocidade da luz,

$\omega$  = frequência angular,

$\lambda_c$  = comprimento de onda de corte,

$\varepsilon_0$  = permissividade do vácuo,

$\mu_0$  = permeabilidade do vácuo,

$\varepsilon_r^*$  = permissividade complexa relativa ao vácuo e,

$\mu_r^*$  = permeabilidade complexa relativa ao vácuo.

As constantes  $C_i$  são determinadas a partir das condições de contorno, que pelo campo elétrico são a continuidade das componentes tangenciais nas interfaces. Estas componentes podem ser calculadas pelas equações de Maxwell dado um campo elétrico com apenas um componente transversal. A condição de contorno sobre o campo magnético requer que nenhuma corrente de superfície seja gerada, de tal forma que a componente tangencial do campo magnético seja contínua através da interface [29].

Em um dispositivo de microondas de 2 portas as expressões para os parâmetros de espalhamento são obtidas solucionando as equações 8, 9 e 10 nas condições de

contorno e supondo  $S_{12} = S_{21}$ . As referidas expressões para uma amostra em um guia-de-ondas (onde  $x_1$  e  $x_2$  são as distâncias entre os planos de referência de calibração e as extremidades da amostra) são dadas por:

$$S_{11} = R_1^2 [(\Gamma(1-Z^2))/(1-\Gamma^2 Z^2)] \quad (15)$$

$$S_{22} = R_2^2 [(\Gamma(1-Z^2))/(1-\Gamma^2 Z^2)] \quad (16)$$

$$S_{21} = R_1 R_2 [(Z(1-\Gamma^2))/(1-\Gamma^2 Z^2)] \quad (17)$$

$$R_1 = \exp(-\gamma_0 x_1) \quad (18)$$

$$R_2 = \exp(-\gamma_0 x_2) \quad (19)$$

Onde  $R_1$  e  $R_2$  são as expressões do plano de referência. As equações 15, 16 e 17 são tratadas com detalhes adiante. O coeficiente de transmissão  $Z$  é dado por:

$$Z = \exp(-\gamma x) \quad (20)$$

O coeficiente de reflexão na interface é definido por:

$$\Gamma = \frac{\frac{\gamma_0}{\mu_0} - \frac{\gamma}{\mu^*}}{\frac{\gamma_0}{\mu_0} + \frac{\gamma}{\mu^*}} \quad (21)$$

A face da amostra deve estar contida no plano do flange do guia-de-ondas, situação que torna  $x_1 = 0$  e, conseqüentemente,  $R_1 = 1$ .

### 2.7.3. ALGORÍTMO DE NICOLSON-ROSS-WEIR (NRW)

Nicolson & Ross (1970) [44, 45] e Weir (1974) [46-48] combinaram as equações para  $S_{11}$  e  $S_{21}$  e desenvolveram a fórmula para a permeabilidade e permissividade de um material.

No algoritmo NRW, o coeficiente de reflexão é dado por:

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad (22)$$

$$X = \frac{1 - V_1 V_2}{V_1 - V_2} \quad (23)$$

$$V_1 = S_{21} + S_{11} \quad (24)$$

$$V_2 = S_{21} - S_{11} \quad (25)$$

Na solução de NRW, os parâmetros S devem ser rebatidos para o plano das faces da amostra para que o retardamento do grupo correto seja calculado. A equação 22 é calculada supondo que  $|\Gamma| \leq 1$ . O coeficiente de transmissão Z é dado por:

$$Z = (S_{11} + S_{21} - \Gamma) / (1 - (S_{11} + S_{21}) \Gamma) \quad (26)$$

A permeabilidade é dada por

$$\mu_r^* = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma) \Lambda \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (27)$$

onde:  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no espaço livre e  $\lambda_c$  é o comprimento de onda de corte.  $\Lambda$  é calculado a partir de:

$$1/\Lambda^2 = -[(1/2\pi x) \ln(1/Z)]^2 \quad (28)$$

A permissividade é dada por:

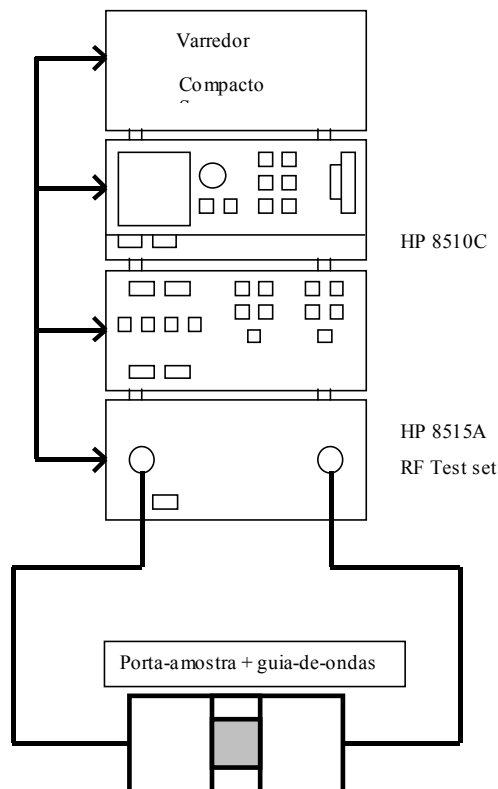
$$\epsilon_r^* = \lambda_0^2 / \mu_r^* [1/\lambda_c^2 - [(1/2\pi x) \ln(1/Z)]^2] \quad (29)$$

#### 2.7.4 SISTEMA DE MEDIDAS

Um analisador de redes é usado para medir a magnitude e a fase da resposta da amostra-teste pela comparação de sinais incidentes com sinais transmitidos pela amostra e que refletem a partir de sua alimentação (“*input*”).

As medidas são feitas por um sistema de analisador vetorial de redes HP 8510 que consiste de um HP 8510C (analisador de redes), um HP 83621A (gerador de RF, “*synthesized sweeper*”) e um HP 8515A (unidade de parâmetros S). A precisão e repetibilidade das medidas dos parâmetros de espalhamento  $S_{11}$  e  $S_{21}$ , são conseguidas pela completa calibração das duas portas.

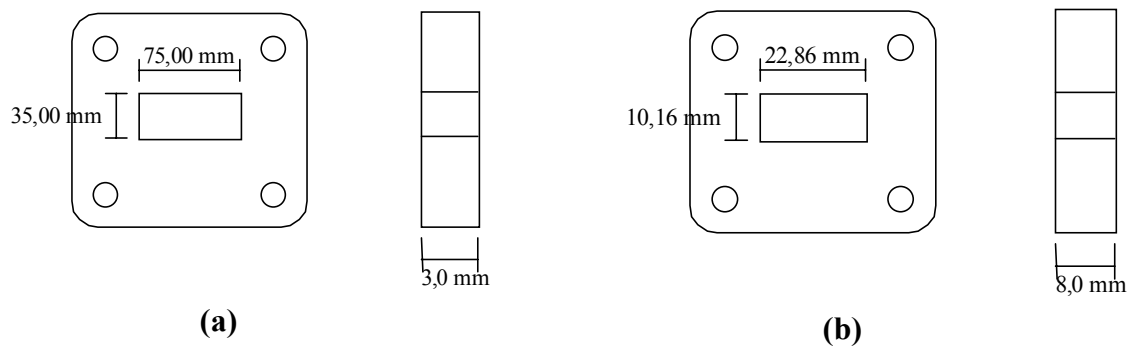
O setup para estas medidas é apresentado na Figura 11.



**Figura 11 – Sistema de medição de permeabilidade e permissividade complexas usando analisador/testador de redes [29].**

Na medição da permissividade ( $\epsilon_r^*$ ) e permeabilidade ( $\mu_r^*$ ) complexas com o equipamento HP 8510, é usado um porta-amostra que deverá acomodar a amostra muito bem moldada dentro dele, de forma que a superfície frontal da mesma fique paralela ao plano de referência da onda eletromagnética incidente, não permitindo espaços entre este e a amostra.

As dimensões utilizadas no porta-amostra são padronizadas para medidas na faixa de frequência desejada e a Figura 12 mostra as dimensões físicas do porta-amostras para: (a) a banda S (2,6 a 4,0 GHz) e, (b) as bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz).



**Figura 12 – Porta-amostra para medidas: (a) na banda S (2,6 a 4,0 GHz) e (b) nas bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz): dimensões em milímetros.**

É importante que a superfície do flange seja a mais nivelada e lisa possível para que se consiga um contato bem acomodado [29].

Seções de guias-de-ondas são introduzidas entre o adaptador do guia e o porta-amostra, para evitar a penetração de umidade. O porta-amostra retangular apresenta a vantagem de moldar facilmente a amostra. Entretanto, a cobertura de frequência é restrita pela característica de passagem alta do guia de onda.

A medida de calibração usa padrões típicos:  $\lambda_{gm}/4$  “off-set” (“line”), curto circuito (“reflect”) e medida thru (onde  $\lambda_{gm}$  é o comprimento de onda do guia de onda na frequência principal).

As medidas usando o HP 8510 C consistem basicamente de dois passos: calibração e medidas das amostras:

- (a) Calibração: Consiste em medir a conexão direta entre as portas, o curto circuito e a seção de linha com extensão finita através da instalação do guia-de-ondas adequado.
- (b) Medidas das amostras: Após certificar-se de que a superfície da amostra está faceando paralelamente o plano de referência incidente, o programa é conduzido para remover matematicamente as reflexões múltiplas ao longo da linha de transmissão.

A seguir, os dados de parâmetros de espalhamento são gravados em DOS para posterior processamento, que consiste em sua conversão às propriedades magnéticas e dielétricas, e processados por um PC.

#### *2.7.4.1. ESPESSURA DA AMOSTRA*

O analisador utilizado na determinação dos parâmetros de espalhamento detecta não somente ondas refletidas da superfície da amostra, mas também ondas transmitidas através do material e, portanto, existem certas restrições quanto à espessura da amostra que devem ser consideradas.

Se a componente de transmissão for extremamente atenuada, ele não a detectará conduzindo à obtenção de falsos resultados. Sob outro aspecto, é preferível uma amostra espessa para minimizar as incertezas estatísticas das medidas. Uma simulação utilizando valores iniciais arbitrários de  $\epsilon_r^*$  e  $\mu_r^*$  ajuda na decisão da melhor espessura. Para isso basta inserir os parâmetros estipulados no algoritmo Nicolson-Ross-Weir invertendo o sentido de resolução do problema [29].



#### 2.4.7.2. COMPÓSITOS DE FERRITA-POLÍMERO PARA DETERMINAÇÃO DE PERMEABILIDADE E PERMISSIVIDADE COMPLEXAS

O projeto de um bom absorvedor requer o controle da permeabilidade complexa (Equação 5), permissividade complexa (Equação 7) e da espessura do material utilizado.

A partir dos dados de permissividade e permeabilidade obtidos para uma amostra de espessura conhecida, os valores de refletividade do material podem ser estimados pela equação 30 [29]:

$$R \text{ (dB)} = 20 \log |\rho| \quad (30)$$

onde valem as equações 31 e 32:

$$\rho = \frac{Z_o \tanh \gamma x - \sqrt{\frac{\mu_o}{\epsilon_o}}}{Z_o \tanh \gamma x + \sqrt{\frac{\mu_o}{\epsilon_o}}} \quad (31)$$

$$Z_o = \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}} = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_o}{\epsilon_r \epsilon_o}} \quad (32)$$

Sendo  $\gamma$  a constante de propagação,  $\mu^*$  a permeabilidade do meio,  $\epsilon^*$  a permissividade do meio,  $\mu_o$  e  $\epsilon_o$  a permeabilidade e permissividade no vácuo.

Devido às características de dispersão das permeabilidades e permissividades complexas, a reflexão é mínima e a absorção é máxima no casamento de uma determinada frequência com uma determinada espessura, denominadas de frequência e espessura de casamento.

Se houver uma segunda espessura e uma segunda frequência, estas serão denominadas segunda espessura e frequência de casamento [49]. As ferritas são os únicos materiais absorvedores conhecidos que apresentam dois pares de espessuras e frequências de casamento. Estes materiais apresentam permissividades e permeabilidades dependentes da frequência.

A permissividade de ferritas policristalinas é geralmente atribuída às cargas no espaço do contorno de grão, enquanto que a permeabilidade é relacionada aos mecanismos de magnetização: rotação de *spin* e movimento de parede de domínio. Quando a frequência da radiação está próxima à frequência de ressonância do material, a amostra absorve energia da radiação eletromagnética e a potência absorvida pela ferrita está diretamente ligada à parte imaginária da susceptibilidade magnética, ou parte imaginária da permeabilidade complexa [50].

Materiais compósitos de ferritas (partículas de ferritas com quantidades adequadas de polímero) têm atraído considerável interesse nos últimos anos por causa das suas propriedades híbridas. Os valores de permeabilidade e sua dependência em relação à frequência podem ser controlados pelo processo de fabricação do compósito.

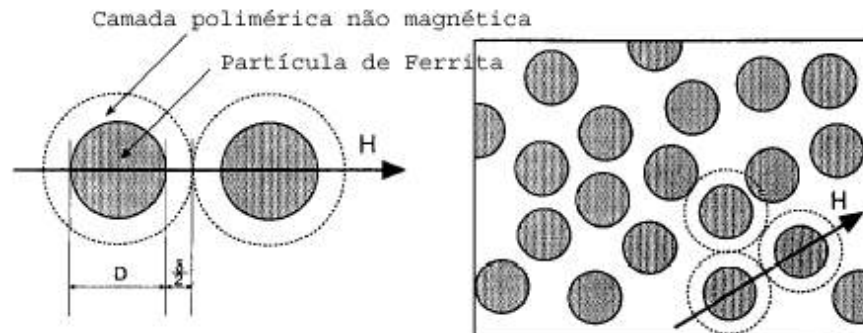
As propriedades magnéticas em ferritas policristalinas são melhores que aquelas dos compósitos de ferritas, porque muitas das propriedades magnéticas dependem de fatores microestruturais como tamanho de grão, região de contorno de grão, estrutura cristalina, homogeneidade da microestrutura e porosidade. Contudo, em compósitos de ferritas as propriedades magnéticas dependem da porcentagem de carregamento da ferrita na matriz e quanto maior for este valor, as propriedades magnéticas se aproximam mais das obtidas em ferritas policristalinas.

Nakamura *et alli.* [51] e Johnson & Visser [52] verificaram que a frequência de ressonância em compósitos de ferrita-polímero pode ser modificada no sentido de frequências maiores, o que estudou, tendo sido desenvolvido um modelo que explica este comportamento.

Em um absorvedor com volume fixo e distribuição homogênea da ferrita na matriz polimérica, um carregamento de 100% ferrita corresponde a ferrita policristalina, enquanto 0% de carregamento consiste apenas da matriz polimérica. Quanto maior for

o carregamento de ferrita na matriz polimérica, menor será o volume de polímero no absorvedor.

A matriz polimérica não apresenta propriedades magnéticas, podendo funcionar da mesma forma que a região do contorno de grão que também não apresenta propriedades magnéticas. A Figura 13 representa este modelo.



**Figura 13 - Distribuição do pó de ferrita em matriz não magnética.**

A matriz polimérica atua como pontos geradores de campos desmagnetizantes, o que gera anisotropia de forma. Quanto maior for o carregamento de ferrita na matriz, menores serão o volume dos campos desmagnetizantes e a anisotropia de forma. Naturalmente, quando o carregamento for 100%, a frequência de ressonância do absorvedor será a mesma da ferrita policristalina.

Por outro lado, quanto menor for este carregamento, maior será a anisotropia de forma e a frequência de ressonância do composto de ferrita. Desta forma, um caminho para se alterar a região de absorção da ferrita é o controle da fração de carregamento no composto.

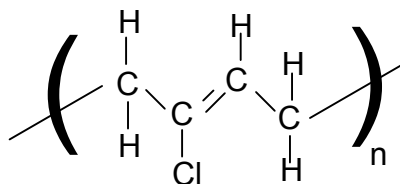
O desempenho do absorvedor depende da porcentagem de carregamento e, desta forma, um carregamento maior implicará em uma melhor eficiência. Este conhecimento levou a autora desta Tese a utilizar compostos com uma proporção em peso 80:20 de hexaferrita de bário tipo Z : policloropreno.

## 2.8. POLICLOROPRENO COMO MATRIZ ELASTOMÉRICA

Será feita aqui uma breve revisão da literatura sobre o policloropreno utilizado na confecção dos compósitos de ferrita para a determinação das propriedades de absorção de microondas pelo Método T/R.

O policloropreno, primeira borracha sintética a ser comercializada no mundo, tornou-se disponível à indústria de elastômeros em 1931, com a denominação “Du Prene”, da Du Pont. Depois, com o nome genérico de Neoprene [para os polímeros de cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno)], conquistou uma sólida posição como matéria prima, inicialmente nos Estados Unidos e, posteriormente em todo o mundo. Ele é também, conhecido comercialmente pelos nomes: Baypren, Mustone, Vairet e Sooprene [19].

O policloropreno (CR) é um homopolímero de 2-cloro-1,3-butadieno, cuja estrutura é derivada do isopreno, pela substituição do grupamento metila por um átomo de cloro. O seu principal produtor e fornecedor é a E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., com indústrias espalhadas pelo mundo todo e oferecendo, aproximadamente, 23 tipos de Neoprene sob a forma sólida e 16 sob a forma de látex [19]. A estrutura de CR, com predominância trans 1,4- (aproximadamente 85%), encontra-se ilustrada na Figura 14 [19].



**Figura 14- Estrutura de policloropreno ilustrada pela unidade repetitiva [19].**

Os policloroprenos disponíveis no mercado são sintetizados pelo mecanismo de polimerização em emulsão [19]. A polimerização ocorre rapidamente na presença

de um radical livre como iniciador, devido ao substituinte cloro na posição 2, que o torna bastante reativo [19].

Borrachas de cloropreno são obtidas pela poliadição em emulsão de 2-cloro-1,3-butadieno, utilizando radicais livres como iniciadores e que ocorre na presença de catalisador, emulsificante, modificador etc., assegurando a obtenção de elevadas taxas de polimerização e grandes massas moleculares. A polimerização comercial ocorre a 40 °C e o material apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_m$ ) de aproximadamente 45 °C e 12 % de cristalinidade. A cadeia polimérica é formada pela adição de unidades monoméricas, das quais aproximadamente 85% são adicionadas na posição trans-1,4 , 10% na cis-1,4 , aproximadamente 1,5 % na posição -1,2 e 1,0% na posição -3,4 [19].

A cristalização de policloropreno ocorre após exposições prolongadas a baixas temperaturas, sendo mais rápida em torno de -10 °C. Devido à capacidade de cristalização, torna-se possível obter vulcanizados com uma boa resistência à tração. Ele é um elastômero altamente versátil, devido à combinação de suas propriedades, tornando-o adequado para diversas aplicações. As propriedades mais importantes deste elastômero consistem na elevada resistência ao calor, aos óleos e solventes orgânicos e, à intempéries, além da elasticidade, resistência à abrasão e propriedades a baixas temperaturas semelhantes ou superiores à borracha natural (NR) e é usualmente utilizado em artefatos expostos à água do mar [19].

O processamento de elastômeros envolve basicamente três etapas: 1) mistura de borracha crua com os respectivos componentes necessários à vulcanização (cargas, antioxidantes, etc.), 2) moldagem da borracha composta na forma desejada e 3) vulcanização por aquecimento, baseada no mecanismo da reticulação aumentando a elasticidade e diminuindo a plasticidade [19].

A vulcanização ou cura, processo descoberto por Charles Goodyear em 1839,

consiste basicamente na reação de enxofre com a borracha, estabelecendo ligações cruzadas entre as macromoléculas, em decorrência das quais todas as características físico-químicas são alteradas [19].

A vulcanização pode ser definida como um processo químico de formação de retículos pela inserção de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. As ligações cruzadas podem originar de cadeias de átomos de enxofre, de um átomo de enxofre apenas, por ligações carbono-carbono, por radicais orgânicos polivalentes ou por íons metálicos polivalentes [19].

No policloropreno, a dupla ligação encontra-se “protegida” pelo átomo de cloro e, desta forma, a vulcanização inicial com enxofre não ocorre. A vulcanização de CR é induzida pela mistura de óxidos de zinco e magnésio, com ou sem a utilização adicional de um acelerador orgânico, de acordo com o tipo de CR utilizado.

Os Neoprenes são classificados como tipo G, W e T. Em 1939 foram produzidos copolímeros com enxofre, que podiam ser peptizados, isto é, quebrados em pequenas moléculas pela ação dos dissulfetos de tiurano, sendo denominados pela Du Pont como Neoprene do tipo G.

Em 1949, com a descoberta de que os mercaptans eram eficientes agentes de transferência de cadeia, tornou-se possível a obtenção de homopolímeros com massa molecular controlada, denominados de Neoprene do tipo W. Sem a presença de átomos de enxofre na cadeia principal, estes homopolímeros apresentam uma maior resistência ao calor [19].

Nos policloroprenos modificados com mercaptans (tipos W e T), somente os átomos em posição alílica participam da vulcanização. Deste modo, por apresentarem menor reatividade em relação as ligações polissulfídicas, necessitam do emprego de aceleradores orgânicos junto aos óxidos metálicos. Os mercaptans possuem a

característica de atuarem como reguladores de polimerização ao mesmo tempo em que exercem a transferência de cadeia [19].

As classes de Neoprene podem ser facilmente diferenciadas pela cor, pois os do tipo G são de cor âmbar, enquanto os dos tipos W e T são brancos ou levemente acinzentados.

A Tabela 3 ilustra algumas propriedades de um policloropreno consistindo de Neoprene do tipo W, da Du Pont, que foi o tipo escolhido para obtenção de compósitos de polímero-hexaferrita de bário na presente Tese).

**Tabela 3 - Propriedades físicas observadas para o policloropreno utilizado**

<b>Propriedade Física</b>	<b>Policloropreno</b>
Forma Física	Cavacos ou lascas
Cor	Branco
Odor	Suave, característico

A densidade do policloropreno foi medida pela picnometria de hélio fornecendo como resultado o valor de  $1,2062 \pm 0,0141 \text{ g/cm}^3$ , referente à média de 5 determinações. As massas moleculares numérica ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ) médias e a polidispersão ( $M_n/M_w$ ) foram determinadas com uma amostra de CR dissolvida em tetrahidrofurano (THF), que teve o papel de fase móvel com fluxo de 1 ml/min. A Tabela 4 relaciona os valores fornecidos pelo cromatógrafo de permeação em gel da Waters, modelo 600 E.

**Tabela 4 - Massas moleculares numérica ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ) médias e a distribuição de massa molecular de Neoprene W utilizado na confecção dos compósitos com ferrita.**

Amostra	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_n / M_w$
CR	93000	442000	4,76

## **2.9. RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS:**

As ferritas são utilizadas em uma ampla faixa de frequências de GHz por reterem significativa permeabilidade. A interação entre as ondas eletromagnéticas e o material podem ser caracterizadas pelas propriedades de permeabilidade e permissividade [53-56].

A permeabilidade e a permissividade são, respectivamente, a derivada da magnetização,  $M$ , em relação ao campo magnético e a derivada da polarização,  $P$ , em relação ao campo elétrico.  $M$  e  $P$  são as somas vetoriais, respectivamente, de todos os momentos de dipolo magnéticos e elétricos por unidade de volume.

É comum encontrar na literatura frases como: “... performance de absorção em banda larga é observada quando a parte imaginária da permeabilidade ( $\mu''$ ) variar inversamente com a frequência, enquanto que a parte real ( $\mu'$ ) permanece constante ...”, ou ainda, “... quando a permeabilidade ( $\mu$ ) é igual à permissividade ( $\epsilon$ ), o coeficiente de reflexão será essencialmente igual a zero para todas as frequências onde  $\mu'' \cdot f \cdot t / c > 1$  (onde:  $f$  é a frequência;  $t$ , a espessura do material absorvedor e,  $c$  é a velocidade da luz ...” [28].

Infelizmente, materiais reais não exibem tais variações destes parâmetros com a frequência, e deve-se também atentar para as relações de Kramers-Kronig, que impõem severas restrições à extensão na qual os valores de  $\mu'$  e  $\mu''$  (ou  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) podem variar independentemente entre si [28].

A quantidade  $\epsilon''$ , referida coloquialmente como a parte imaginária da constante dielétrica, é essencialmente uma manifestação da condutividade CC (ou DC) e é inversamente proporcional à frequência.



Por outro lado, a permeabilidade magnética, é um fenômeno de ressonância e tanto  $\mu'$  quanto  $\mu''$  podem, e devem, variar rapidamente em função da frequência.

A ressonância magnética é a absorção de um fóton de energia, ou seja, de um fóton com energia igual à diferença entre os níveis Zeeman nucleares ou com frequência igual à frequência de precessão do momento no campo B.

Na ressonância ferromagnética, como as forças de interação são fortes, os momentos atômicos tendem a precessar coerentemente quando um campo magnético é aplicado, com frequência dada pela equação 33:

$$f_{res} = -\gamma H_{ef} \quad (33)$$

onde:  $f_{res}$  é a frequência de ressonância e  $H_{ef}$  é a soma do campo magnético constante, campo alternado, campo desmagnetizante e campo anisotrópico. O parâmetro  $\gamma$  é a razão giromagnética e é dado pela equação 34:

$$\gamma = \frac{ge}{2mc} \quad (34)$$

onde:  $g$  é o fator de Landé ( $g=2$ ),  $e$  é a carga do elétron,  $m$  é a massa do elétron e  $c$  é a velocidade da luz.

São observados dois tipos de ressonância em ferritas:

- (a) ressonância devida à parede de domínio (frequências baixas) e,
- (b) ressonância rotacional de *spin* (frequências altas).

Existe um modelo geral de Snoek para a rotação de *spin*, que prediz a frequência de ressonância na forma:

$$f_r = \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) H_{an} \quad (35)$$

onde:  $\gamma$  é a razão giromagnética e  $H_{an}$ , o campo anisotrópico.

Uma ampla variedade de materiais ferromagnéticos pode ser descrita pela equação de Landau-Lifshitz [28]:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma(M \times H) - \frac{\lambda d}{M^2} M \times (M \times H) \quad (36)$$

ou, pela equação aproximadamente equivalente de Gilbert, equação 37:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma(M \times H) + \frac{\alpha}{M} M \times \frac{dM}{dt} \quad (37)$$

onde:

$M$  é o vetor magnetização,  $\gamma$  é a razão giromagnética,  $H$  é o vetor campo magnético,  $\lambda_d$  é o parâmetro de Landau e  $t$  é o tempo.

De acordo com a derivação originalmente publicada por Soohoo, estas equações levam à seguinte relação de dependência da susceptibilidade complexa em relação à frequência [28]:

$$\chi = \frac{\left[ \frac{-\gamma^2 M^2}{4\pi\lambda_d^2} \left( \frac{\omega_o}{\omega} \right) \left( \frac{\omega}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega} \right) - j \frac{\gamma^2 M^2}{\omega\lambda_d} \right]}{\left[ 1 + \left( \frac{\omega_o}{4\pi\lambda_d} \right)^2 \left( \frac{\omega}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega} \right)^2 \right]} \quad (38)$$

onde:  $\omega_o = (4\pi M H_k)^{1/2}$ , onde  $H_k$  é equivalente ao campo anisotrópico no eixo de fácil magnetização.

Substituindo  $\alpha = -\lambda_d/M \cdot \gamma$  e notando que:  $\mu = 1 + \chi$ , obtém-se a equação 39, que relaciona a permeabilidade magnética ( $\mu$ ) à magnetização de saturação ( $M_s$ ), ao campo magnético ( $H$ ) e à frequência ( $f$ ):

$$\mu = 1 + \frac{M_s^2}{M_s H - \left(\frac{f}{2,8}\right)^2 + j\alpha M_s \left(\frac{f}{2,8}\right)} \quad (39)$$

onde: M é a magnetização de saturação (G); H é o campo magnético (Oe)

Portanto, é possível de acordo com a Equação 39, afirmar-se que:

- (a) altos valores de M tendem a produzir altos valores de permeabilidade ( $\mu$ ),
- (b) altos valores de H tendem a produzir pequenos valores de permeabilidade ( $\mu$ ), mas com altas frequências de ressonância e,
- (c) altos valores de  $\alpha$  tendem a produzir picos de permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) largos e com baixa intensidade.

Segundo Wallace [28], apesar das equações 38 e 39 terem sido deduzidas para filmes finos, elas são atualmente utilizadas para materiais como ferritas e são válidas para uma ampla faixa de frequência (f).

Contudo, Grimes [53, 54] afirma que as equações 38 e 39 não se ajustam muito bem para materiais policristalinos e sugere algumas modificações nestas, passando a considerar também o campo anisotrópico e as reescreve segundo as equações 40 e 41:

$$\mu = \frac{\omega_m (\omega_m + i\omega\alpha)}{(\omega_k + i\omega\alpha)(\omega_0 + i\omega\alpha) - \omega^2} + 1 \quad (40)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - \left( \frac{i}{\rho\varepsilon_0\omega} \right) \quad (41)$$

onde:  $\omega_m = \gamma 4\pi M_s$ ,  $\omega_k = \gamma H_k$ ,  $\omega_0 = \gamma H_o$ , e  $\omega$  é o sinal de frequência,  $\gamma$  é a razão giromagnética (2,8 MHz/Oe),  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $H_k$  é o campo anisotrópico,  $H_o$  é o campo externo aplicado,  $\alpha$  é o parâmetro de Gilbert e,  $\rho$  é a resistividade do material.

O parâmetro de Gilbert ( $\alpha$ ) pode assumir valores desde 0,001 (para cristais simples perfeitos) até 0,01 (para filmes finos) e 0,3 ou mais (para ferritas policristalinas) [28].

É interessante, ainda, observar que Wallace [28] utilizou simulação computacional e obteve espectros de permeabilidade ( $\mu$ ) para diversos valores de M, H e  $\alpha$ , na faixa de 1 MHz a 1,5 GHz, com bom ajuste dos dados experimentais à equação 39, para ferritas policristalinas.

Ele conseguiu ainda prever curvas de refletividade para sistemas multicamadas, a partir do conhecimento das permissividades complexas ( $\epsilon^*$ ) destes sistemas nas frequências de interesse.

A simulação feita por Wallace [28] para um sistema constituído de duas camadas de materiais diferentes conduzem a altos valores de H como sendo os valores ótimos para a segunda camada de material absorvedor, enquanto que os valores ótimos de H para a primeira camada são sempre os menores possíveis.

Os valores pequenos de H produzem uma região de absorção de banda larga, na qual  $\mu''$  decresce monotonicamente em função da frequência enquanto que os valores de  $\mu'$  são muito pequenos. Já os valores altos de H, da segunda camada, produzem uma região de banda larga com  $\mu'$  moderado e  $\mu''$  negligenciável.

Ou seja, quando se deseja obter um material absorvedor de banda larga (que absorve numa ampla faixa de frequências) utiliza-se um absorvedor multicamada que pode ser obtido pela sobreposição de camadas de ferritas moles (baixos valores de H) e duras (altos valores de H), por exemplo.

Pode-se, então, pensar em utilizar as equações 38 e 39 para estimar o espectro de permeabilidade das ferritas sintetizadas nesta Tese, ou seja, a partir dos dados de

curvas de histerese seria possível, como fez Wallace [28], estimar-se a refletividade de uma amostra.

Uma vez que sejam conhecidas as propriedades dielétricas em uma dada faixa de frequência e, obtendo-se informações de magnetização de saturação (M) e de campo magnético (H), através das curvas de histerese de determinado material nesta mesma faixa, pode-se estimar pelas equações 30, 31 e 32 a refletividade e, portanto, a absorção em uma determinada banda de frequência.

Porém, a equação 39 também evidencia que os valores de permeabilidade magnética dependem da frequência (f) e, portanto a obtenção de curvas de histerese em frequências fora da faixa de interesse para avaliação da absorção de microondas não permite inferir nem simular nenhum dado de reflexão.

Assim sendo, nesta Tese os dados de absorção de microondas são os dados experimentais obtidos pelo Método T/R, já que as curvas de histerese magnética foram obtidas em frequências máximas de 700 kHz e não poderiam ter seus dados (M e H) utilizados para avaliação na faixa de 2,6 a 4,0 GHz (banda S) ou 8,0 a 16,0 GHz (bandas X e Ku).

Poder-se-ia, ainda, pensar em utilizar os dados das curvas de histerese para avaliação da absorção de radiação em frequências na faixa de kHz, mas quando as medidas de  $\epsilon$ , necessárias à esta avaliação, foram feitas também pelo Método T/R em frequência de GHz, os dados das curvas de histerese seriam insuficientes para prever a absorção na faixa de kHz, já que não se dispõe de dados de permissividade nesta faixa. Outrossim, caso estes dados estivessem disponíveis, a equação 39 seria aplicável. Além, sabe-se que a hexaferrita de bário tipo Z apresenta frequência de ressonância próxima a 1 GHz, ou seja, não há *a priori* interesse em estimações na faixa de kHz.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS:

#### 3.1. MATERIAIS

Foram obtidas amostras de pó de hexaferrita de bário tipo Z ( $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ , onde  $Me = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}$ ), com as seguintes composições:

- ◆  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,
- ◆  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ ,
- ◆  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ ,
- ◆  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ,
- ◆  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ,
- ◆  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e
- ◆  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .

As sínteses foram conduzidas em atmosfera de  $N_2$  super-seco (4,6 FID da White Martins), tendo sido utilizados os seguintes reagentes da VETEC S.A.:

- a) Nitrato férrico nonahidratado,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;
- b) Nitrato de bário,  $Ba(NO_3)_2$ ;
- c) Nitrato de cobalto hexahidratado,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ;
- d) Nitrato de zinco hexahidratado,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ ;
- e) Nitrato de cobre II trihidratado,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ ;
- f) Ácido cítrico monohidratado ( $HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H \cdot H_2O$ );
- g) Solução de amônia ( $NH_4OH$ ) concentrada;
- h) Álcool etílico P.A. absoluto ( $CH_3CH_2OH$ ).

Na obtenção e caracterização do material utilizou-se além da vidraria, balanças eletrônicas, placas de aquecimento, bidestilador, banho de óleo, estufa, cadinhos, etc.,

os seguintes equipamentos e instrumentos:

- a) Medidor de pH Quimis,
- b) Forno Carbolite - modelo RHF 1500 - Temperatura máxima de 1500°C,
- c) Prensa Hidráulica Carver de 15 t modelo de acionamento manual,
- d) Matriz de aço, ferramenta de moldagem para obtenção de pastilhas e toróides,
- e) Equipamento para análises TG/DTA: TA Instruments SDT-2960 do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM),
- f) Equipamento para realização de Fluorescência de raios-X: Philips, modelo PW 2400, do Instituto de Geologia da UFRJ, com precisão de 99,9%,
- g) Difratômetro Siemens AXS D5005 do CETEM,
- h) Difratômetro Zeiss HGZ 4/C com gerador Seifert modelo ID3000 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF),
- i) Difratômetro Siemens tipo F para policristais em geometria Bragg-Brentano acoplado a gerador de alta tensão Philips modelo PW-1825 de alta estabilidade do Instituto de Física da UFRJ (IF/UFRJ), operando com radiação de cobre,
- j) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS modelo DSM 940 A, do PEMM/COPPE/UFRJ, operando sob tensões aceleradoras dos elétrons de 20 a 25 kV, com poder de ampliações de imagens de 200 a 20000 vezes,
- k) Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) Jeol 2000 FX do PEMM/COPPE/UFRJ,
- l) Picnômetro de Hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 pertencente ao Grupo de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM-RJ).
- m) Magnetômetros de amostra vibrante VSM PAR modelo 4500 do IF/ UFRJ,
- n) Magnetômetro de amostra vibrante VSM PAR modelo 155 do CBPF,
- o) Magnetômetro de extração Physical Properties Measurement System (PPMS) da

Quantum Design, modelo 6000 operando em temperaturas de 1,9 K a 300 K, do IF/UFRJ.

- p) Misturador de cilindros Berstorff, 10 x 22,5 cm, com aquecimento por circulação de óleo.
- q) Prensa de Bancada Feed S. Carver Inc., modelo C., com aquecimento elétrico, sem resfriamento automático,
- r) Prensa de Bancada Feed S. Carver Inc., modelo C., com circulação de água.
- s) Cromatógrafo de permeação em gel da Waters, modelo 600 E, para determinação de peso molecular do policloropreno.
- t) Analisador de Redes HP 8510 - Sistema de medidas composto por: HP 8510C – Analisador Vetorial de Redes; HP 83621A – Gerador de RF; e HP 8515 A, todos fabricados pela Hewlett Packard, do IPqM;
- u) Osciloscópio Mixed Signal Oscilloscope, Agilent modelo 54621 D, do LDSM/Observatório Nacional (ON),
- v) Gerador de Funções Hewlett-Packard 3312 A, do ON,
- w) Fonte de alimentação de 30 V/ 5 A, SME, do ON,
- x) Equipamento Power Supply da Harrison, modelo 6284 A, DC, do ON e,
- y) Sistema para Medidas de Resistividade - Precision Inductance Analyzer 3245 e Measurement System Controller - produzidos pela Wayne Kerr, do Centro de Pesquisas da Eletrobrás (CEPEL).



### **3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS**

**ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG):** Neste tipo de procedimento, é observada qualquer alteração na massa do material a ser analisado, de acordo com variações de temperatura. É possível observar-se, portanto, perda de água porventura existente no material e estruturas orgânicas presentes podem ter sua decomposição avaliada por este processo. Foi utilizado o equipamento TA Instruments SDT-2960 do CETEM, utilizando alumina ( $Al_2O_3$ ) como padrão, taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  ao ar e fluxo de ar de 100 ml/min.

**ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD):** Neste tipo de análise, pode-se avaliar qualquer reação que ocorra com o material, ao longo de variações de temperatura, com caráter endotérmico ou exotérmico. Mudanças de fases nos materiais, quebras de ligações, alterações em parâmetros de rede, etc. são geralmente acompanhadas de reações envolvendo energia liberada ou absorvida e todos esses parâmetros podem ser percebidos através de picos ou vales existentes nos diagramas desse procedimento. Foi utilizado o equipamento TA Instruments SDT-2960 do CETEM, acoplado ao TGA.

**ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X:** Este método é de grande valia para atestar a presença de elementos químicos qualitativamente e quantitativamente na amostra analisada. Através dele pode-se conhecer a exata estequiometria do material, bem como detectar qualquer traço de interferentes na composição. Qualquer elemento químico situado entre o boro ( $Z=5$ ) e o urânio ( $Z=92$ ) pode ser detectado e quantificado. Através dessa análise, pôde-se confirmar a proporção dos elementos constituintes da hexaferrita de bário sintetizada.

Certa quantidade de pó de hexaferrita de bário tipo Z finamente moído foi prensado,

juntamente com um aglomerante polimérico, em uma fina pastilha que, quando inserida no aparelho, sofreu a ação de raios-X. A amostra excitada emite outras radiações de diversas intensidades que são detectadas e comparadas com padrões existentes, convertendo-se em características de determinados elementos sob determinada concentração. Foi utilizado o equipamento da marca Philips, modelo PW 2400, do Instituto de Geologia da UFRJ, com precisão de 99,9%.

***DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X:*** Para a identificação de fases cristalinas presentes no material formado foi utilizada a difratometria de raios-X do pó obtida pela fragmentação das pastilhas sinterizadas. Certa quantidade deste pó foi depositado sobre uma fina lâmina de vidro e inserido no equipamento. Um feixe de raios-X incidente sobre a amostra sob uma ampla faixa angular, resultou em picos característicos para as distâncias dos arranjos cristalinos do material em análise. Utilizaram-se os equipamentos: Siemens AXS D5005 do CETEM, Zeiss HGZ 4/C com gerador Seifert modelo ID3000 do CBPF e Siemens tipo F para policristais em geometria Bragg-Brentano acoplado a gerador de alta tensão Philips modelo PW-1825 de alta estabilidade do IF/UFRJ, operando com radiação de cobalto.

***MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV):*** Para o acompanhamento da microestrutura do material sendo processado, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite uma boa amostragem acerca da morfologia, tamanho e arranjo das partículas do material em estudo. Fraturas de toróides e pastilhas sinterizadas foram caracterizados a fim de relacionar seus parâmetros microscópicos com as propriedades magnéticas observadas. O equipamento utilizado foi o ZEISS modelo DSM 940 A, do PEMM/COPPE/UFRJ, operando sob tensões aceleradoras dos elétrons de 20 a 25 kV, com poder de ampliações de imagens de 200 a 20000 vezes.

Os compósitos hexaferrita-policloropreno também foram analisados pela fratura crioscópica do material, a fim de se observar a dispersão das partículas de hexaferrita na matriz polimérica.

**MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET):** A microscopia eletrônica de transmissão tem grande poder de resolução (0,2 nm ou 0,3 nm), podendo revelar a posição de átomos individuais e identificar nanopartículas por difração de feixe convergente. Os pós obtidos pelo método do citrato tiveram suas características morfológicas observadas utilizando-se o equipamento JEOL 2000 FX do PEMM/COPPE/UFRJ, com aumentos de 100000 vezes.

**DENSIMETRIA:** A densidade dos pós obtidos foi determinada pelo Picnômetro de Hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 pertencente ao Grupo de Materiais do Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM-RJ).

Neste ensaio os volumes dos corpos-de-prova foram determinados pelo volume de gás deslocado por adsorção e desorção. O hélio por ser um gás inerte e de tamanho pequeno é capaz de penetrar até mesmo em poros diminutos.

Os corpos-de-prova foram previamente pesados, e colocados no porta-amostra de volume conhecido. Foram selados para serem submetidos à uma série de inserções de gás hélio a alta pressão ( $\cong 134,45$  MPa). O gás penetrou nos poros aparentes dos corpos-de-prova, e depois foi expelido. Através do volume de gás liberado, foi possível calcular-se o volume da amostra. Dividindo-se a massa por esse volume, o resultado é o valor da densidade absoluta ( $d = m/v$ ).

**MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE:** O Magnetômetro de Amostra Vibrante - MAV, é um instrumento de grande sensibilidade e permite a medida do momento magnético de amostras com volumes mínimos da ordem de  $0,1 \text{ mm}^3$ . Este instrumento pode ser acoplado à um eletroímã ou solenóide e permite a caracterização

de ímãs, materiais de baixa e alta permeabilidade. É composto de uma unidade de vibração e unidade de controle com interface para um microcomputador.

As amostras, na forma de pó enrolado em fita teflon, foram pesadas e fixadas na extremidade de uma haste rígida do magnetômetro e o campo foi aplicado na direção transversal à direção de vibração. A constante de tempo utilizada foi de 0,01 segundo e o tempo de análise foi de 10 minutos para cada amostra, pois foi observado que valores de constante de tempo superiores a 0,1 afetam o perfil da curva de histerese levando a resultado incorretos.

Nesta Tese, foram utilizados os magnetômetros de amostra vibrante VSM PAR modelo 4500 (do IF/UFRJ) e modelo 155 (do CBPF), com campo aplicado máximo de 1 T (10000 Oe). A foto do equipamento é mostrada na Figura 15:



**Figura 15 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).**

***MAGNETOMETRIA DE EXTRAÇÃO, DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE HISTERESE e DE CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, DESDE 4,2 K ATÉ 300 K:*** Foi utilizado o equipamento SISTEMA

DE MEDIDA DE PROPRIEDADES FÍSICAS (PPMS) - Quantum Design System, do Instituto de Física da UFRJ. Na magnetometria de extração, o material magnético é deslocado através das bobinas de detecção e o fluxo induzido é integrado. Usualmente, a configuração das bobinas de detecção usada no magnetômetro de extração é de simetria axial com duas bobinas enroladas em série e em oposição com o objetivo de cancelar contribuições externas não oriundas da amostra.

O equipamento utilizado alcança campo máximo de 9 T (90000 Oe) e opera com hélio, permitindo o resfriamento até 1,9 K.

A Figura 16 (a) ilustra uma foto do equipamento utilizado e a Figura 16 (b), diferentes tipos de hastes na extremidade das quais as amostras são fixadas.



**Figura 16 – (a) Sistema de Medida de Propriedades Físicas (PPMS); (b) Hastes porta-amostras.**

Foram analisadas amostras na forma de pó não orientado magneticamente e, orientado segundo o procedimentos no item 3.4.2.

## ***DETERMINAÇÃO DE ENERGIA E ANISOTROPIA***

***MAGNETOCRISTALINA:*** Novamente, o equipamento PPMS do Instituto de Física da UFRJ foi utilizado, tendo para tal sido determinadas as curvas de histerese na direção de fácil magnetização e na direção difícil.

A anisotropia confere ao material diferentes energias de magnetização para cada direção e a partir das curvas de magnetização obtidas em diferentes direções, é possível estimar a anisotropia magnetocristalina do material.

O material na forma de pó foi misturado à resina epóxi, tendo sido obtido um cilindro deste compósito com 0,5 cm de diâmetro e 0,35 cm de altura, que foi magnetizado com campo de 0,5 T (5000 Oe) na direção do eixo do cilindro. As medidas foram feitas com o cilindro na direção de magnetização (fácil) e, posteriormente, repetidas na direção perpendicular (difícil).

### ***MEDIDAS DE PERMISSIVIDADE E PERMEABILIDADE COMPLEXA:***

Estas medidas foram feitas em um sistema analisador de redes HP 8510 que consiste de um analisador vetorial de redes HP 8510C, um gerador de RF HP 83621A e uma unidade para os parâmetros S HP 8515A, do Instituto de Pesquisas da Marinha. As amostras utilizadas consistiram de compósitos de ferrita:policloropreno com percentual em peso 80:20 e foram avaliadas nas bandas S (2,6 a 4,0 GHz) e X-Ku (8,0 a 16,0 GHz).

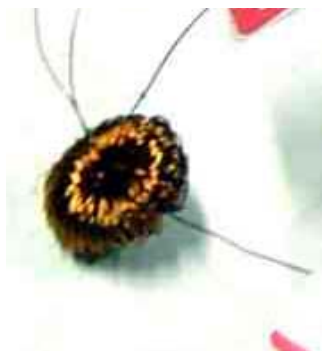
Os dados de parâmetros de espalhamento medidos pelo HP8510C são convertidos em propriedades magnéticas e dielétricas e, processados por um PC, realizando as conversões requeridas e plotando os resultados.

***MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA:*** A caracterização elétrica foi realizada em amostras na forma de pastilhas sinterizadas, cujas superfícies foram revestidas com cola prata e fios foram fixados nos dois lados e ligados ao analisador.

Os materiais foram testados a 3,0 V, frequências de 0,5 a 300 kHz e corrente alternada de 1,0 A, utilizando-se o equipamento Analisador de Indutância 3245 acoplado ao Controlador de Sistema de Medidas – Wayne Kerr, do CEPEL.

***DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE HISTERESE MAGNÉTICAS DOS TORÓIDES:*** As amostras na forma de toróides receberam duas camadas de enrolamento com fio de cobre nº 28; o enrolamento interno sendo o enrolamento primário e o externo, o secundário. Utilizou-se 70 voltas em cada enrolamento, o mais igualmente espaçadas possível, e as curvas de histerese foram obtidas utilizando um osciloscópio e um circuito elétrico específico, tendo as medidas sido conduzidas no Laboratório de Desenvolvimento de Sensores Magnéticos, do Observatório Nacional.

A Figura 17 ilustra um esquema representativo do tipo de enrolamento feito nos toróides. Por cima do enrolamento primário foi feito um secundário, com igual número de voltas.



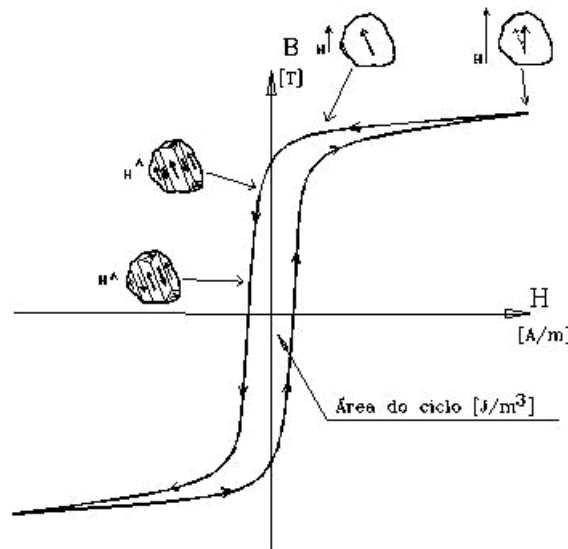
**Figura 17 – Esquema ilustrativo do enrolamento feito nos toróides.**

Quando o material é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante  $H$ , ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. Existem dois mecanismos relevantes que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o deslocamento das paredes de domínios e a rotação dos momentos.

O primeiro, atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo as demais paredes de domínios.

Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então, a rotação dos momentos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo. Estes processos são dissipativos, resultando na curva de histerese magnética. A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizá-lo.

A Figura 18 apresenta uma curva típica de um material policristalino de alta permeabilidade, submetido a elevados níveis de indução sob regime de corrente alternada. Foram incluídos a título de ilustração, diagramas simplificados das configurações dos domínios magnéticos dentro de um grão dependendo do nível de magnetização.



**Figura 18 - Representação simplificada da curva de histerese magnética e das configurações dos domínios magnéticos.**

Inicialmente, os domínios magnéticos estão orientados randomicamente e a magnetização é nula. Quando um campo magnético externo é aplicado, os domínios tendem a se alinhar com a direção deste, até que a magnetização de saturação é



atingida. Após a remoção do campo, a amostra retém uma certa magnetização denominada magnetização remanescente, que é menor que a de saturação. É necessária a aplicação de um campo magnético na direção contrária para que a amostra desmagnetize. Aumentando-se continuamente o campo, a saturação é obtida nesta direção, e assim observa-se a curva de histerese do material.

Alguns parâmetros importantes que podem ser obtidos desta curva são: o campo coercivo ( $H_c$ ), a indução remanente ( $B_r$ ), a indução de saturação ( $B_s$ ) e a permeabilidade magnética ( $B/H$ ).

As curvas de histerese foram obtidas com corrente de cerca de 250 mA e frequências de 380 Hz a 700 kHz para as amostras das sete composições em estudo.

### **3.3. METODOLOGIA**

#### **3.3.1. SÍNTESE DO PÓ**

O tamanho de partícula e a pureza das matérias primas são fatores que influenciam o produto final devendo, portanto, ser cuidadosamente estudados.

No caso específico da síntese de ferritas para altas frequências, é muito importante que não haja contaminantes envolvidos na reação, tendo em vista que qualquer alteração na estrutura cristalina, tal como a presença de um íon indesejado, poderá interferir na performance do material.

Foram preparadas, de acordo com a ferrita de interesse, soluções contendo os cátions necessários. O solvente utilizado foi água bidestilada e os solutos foram:

- a) nitrato férrico nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,
- b) nitrato de bário,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,
- c) ácido cítrico monohidratado,  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- d) nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,

e) nitrato de zinco hexahidratado,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,

f) nitrato de cobre II trihidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Para tal, os reagentes foram pesados em balança analítica de acordo com os cálculos estequiométricos previamente feitos, tendo sido utilizada razão estequiométrica 1: 1 (cátions de interesse : ácido cítrico).

As soluções foram, então, misturadas em um balão de três bocas, que foi previamente vedado e mantido sob atmosfera de nitrogênio super-seco. As bocas do balão foram fechadas com septos de borracha, sendo que em uma delas foi acoplada entrada para o nitrogênio, na boca central foi colocado o condensador de refluxo e a outra boca, ficou destinada à introdução de reagentes.

A Figura 19 mostra em detalhes a foto da aparelhagem utilizada para obtenção dos pós precursores para obtenção de hexaferritas de bário tipo Z:



(a)



(b)

**Figura 19 – (a) Fotografia da aparelhagem utilizada na obtenção dos pós pelo método do citrato; (b) Detalhe da aparelhagem evidenciando o balão de três bocas onde se obtém o gel precursor.**

As soluções foram mantidas sob intensa agitação e a mistura resultante,

aquecida a 80°C em banho de óleo para se completar o processo reacional. Esta etapa de aquecimento foi realizada sob refluxo a fim de se manter a atmosfera inerte e possibilitar futuras adições de base volátil (NH<sub>4</sub>OH).

Solução de amônia (NH<sub>4</sub>OH) concentrada foi adicionada por gotejamento à mistura sob agitação, a fim de elevar o pH até 7,5-8,0, possibilitando a completa dissociação do ácido cítrico [43].

Álcool etílico foi adicionado por gotejamento à mistura reacional, sob intensa agitação, para promover a precipitação do complexo citrato de bário e metais. O material obtido foi um gel altamente viscoso, que ficou aderido às paredes do balão.

Após a obtenção do gel, o excesso de solução resultante da mistura e do álcool etílico foi removido por secagem lenta conduzida em capela utilizando a placa de aquecimento.

O aquecimento até temperaturas moderadas (cerca de 100° C) causa a reação de condensação, com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nesta temperatura ocorre a reação de poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando em uma resina polimérica sólida, que pode ser utilizada para preparar filmes finos ou pós.

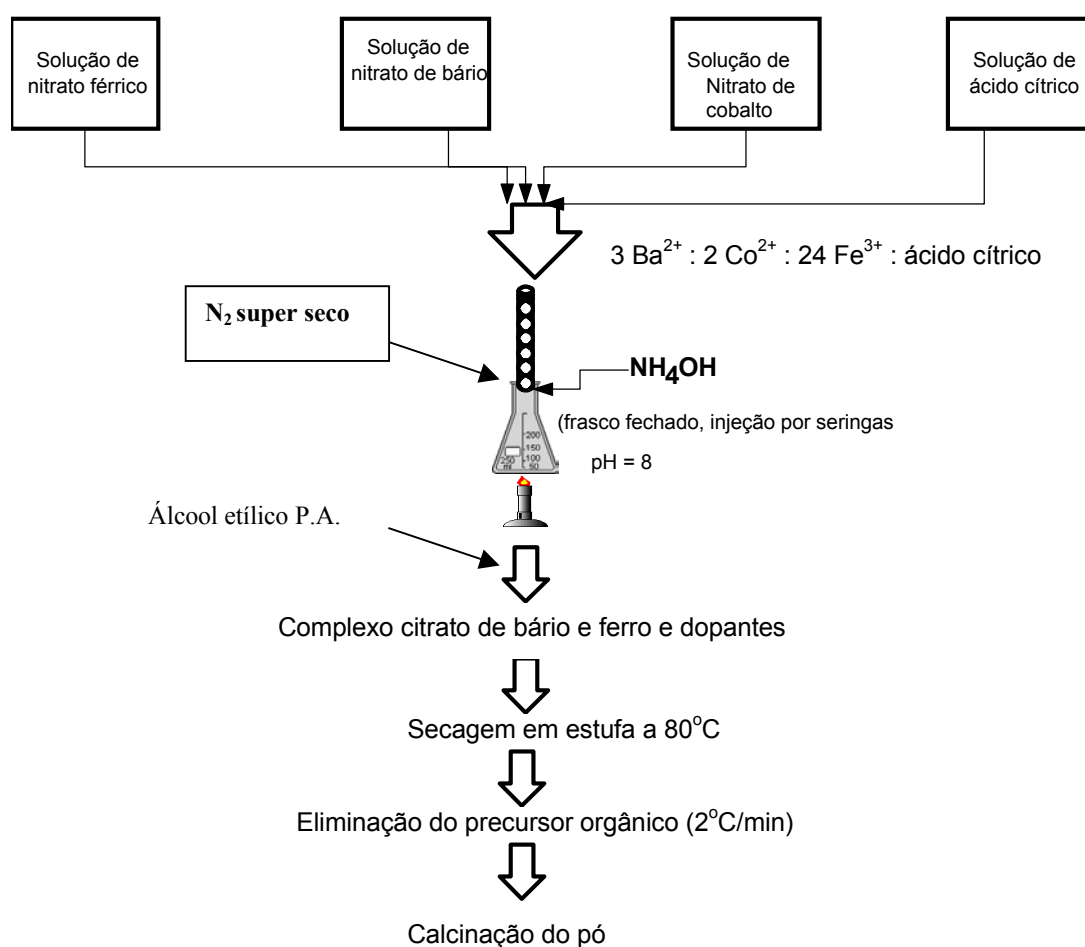
Em seguida, o balão de três bocas com o gel aderido no fundo foi levado à 80°C para secagem em estufa até que o gel se desprendesse.

A partir da etapa de precipitação do sólido amorfo, cessou-se a atmosfera inerte de nitrogênio, uma vez que o sólido já havia se formado e o efeito deletério do ar atmosférico sobre ele seria menos prejudicial do que para as soluções.

Todo o processo de síntese, realizado sob atmosfera de nitrogênio super-seco teve como objetivo evitar o contato das soluções com contaminantes do ar atmosférico, principalmente o dióxido de carbono [34].

Para a obtenção dos pós, a matriz polimerizada foi, posteriormente decomposta por tratamentos térmicos com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e sintetizar a fase desejada, tendo sido realizados ensaios de ATG e ATD para cada um dos géis obtidos visando determinar o ciclo de queima ideal.

A Figura 20 ilustra esquematicamente o processo de obtenção da hexaferrita de bário  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  de acordo com o anteriormente descrito.



**Figura 20 – Fluxograma do método de síntese.**

No caso da síntese de hexaferritas substituídas com cobre e zinco, a única diferença neste processo foi a adição de soluções contendo estes cátions na proporção

estequiométrica, no início da síntese.

### 3.3.2. ELIMINAÇÃO DO PRECURSOR ORGÂNICO

Após a etapa de secagem, o sólido foi levado ao forno para decomposição e eliminação do precursor orgânico (citrato), que foi conduzida com taxa de 2° C/min a fim de garantir sua completa eliminação.

A fim de avaliar as condições de temperatura ideal para a decomposição, bem como o comportamento do complexo sob aquecimento, procedeu-se previamente às análises termogravimétricas (TGA) e termodiferenciais (DTA).

### 3.3.3. CALCINAÇÃO DO PÓ OBTIDO

Primeiramente, o material foi calcinado em diversas temperaturas entre 600 e 1200 °C durante 4 horas, para analisar qual seria a menor temperatura necessária à obtenção da fase cristalina de hexaferrita de bário tipo Z dopada, o que foi avaliado por difração de raios-X.

Verificou-se que a 950°C/ 4horas era possível obter-se a fase  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , cuja carta encontra-se disponível (*JCPDS* 19-97) e esta passou a ser a temperatura utilizada na obtenção das demais composições.

## **3.4. OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS FERRITA-POLÍMERO**

Foram produzidos compósitos para dois propósitos distintos: avaliação de absorção de microondas e determinação de anisotropia magnetocristalina.

### 3.4.1. MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS

Foram produzidas placas retangulares de ferrita-policloropreno com dimensões variadas de acordo com o guia-de-onda utilizado para medição da absorção

de microondas pelo Método T/R.

O policloropreno (CR) com os aditivos de vulcanização e o pó de hexaferrita do tipo Z (calcinado a 950°C/ 4 horas) foram misturados (em misturador de cilindros Berstorff) e a mistura resultante foi moldada por compressão a 150°C e 6,7 MPa, com tempo de vulcanização ( $T_{c90}$ ) de 35 min, para a produção dos corpos-de-prova sob a forma de tapetes vulcanizados.

O policloropreno é um elastômero que sofre cristalização sob pressão, desta forma, os corpos de prova tiveram a demarcação da orientação na etapa de moldagem por compressão.

As condições de preparo foram:

- Composição da mistura de hexaferrita tipo Z : CR, igual a 80:20 (% em peso);
- Temperatura inicial dos rolos frios: limite superior de 50°C;
- Velocidade dos rolos (anterior e posterior): 22 e 25 rpm;
- A adição dos aceleradores da vulcanização foi feita depois da adição da hexaferrita tipo Z ao policloropreno.

### 3.4.2. DETERMINAÇÃO DE ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

Os compósitos destinados à avaliação da anisotropia e obtenção das curvas de histerese em temperaturas de 4,2 a 300 K foram confeccionados com uma mistura de hexaferrita tipo Z com resina epóxi Araldite®, na forma de cilindros com 0,5 cm de diâmetro e 0,35 cm de altura. A finalidade da resina foi somente a de manter as partículas de hexaferrita alinhadas na direção do campo aplicado.

As partículas de ferrita foram misturadas à resina, no interior de um “canudinho” transparente com uma das pontas fechada para evitar perda de material, como mostra a Figura 21 (a).

A mistura foi imediatamente submetida a um campo magnético de 5.000 Oe (398,5 kA/m) utilizando-se o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) para gerar o campo, como mostra a Figura 21 (b). A amostra permaneceu na direção do campo aplicado por cerca de 2 horas, ao fim das quais já havia endurecido, mas somente foi utilizada para medições após as 24 horas seguintes.

Os pequenos cilindros com as partículas magnéticas orientadas na direção do campo aplicado foram, então, submetidos a campos de até 90000 Oe (9 T) no magnetômetro de extração utilizando o equipamento PPMS (Physical Property Measurement System) do Instituto de Física da UFRJ, a fim de se obter curvas de histerese nas direções fácil (paralela ao campo inicialmente aplicado) e difícil (perpendicular ao campo inicial) de magnetização (Figura 21 –c).

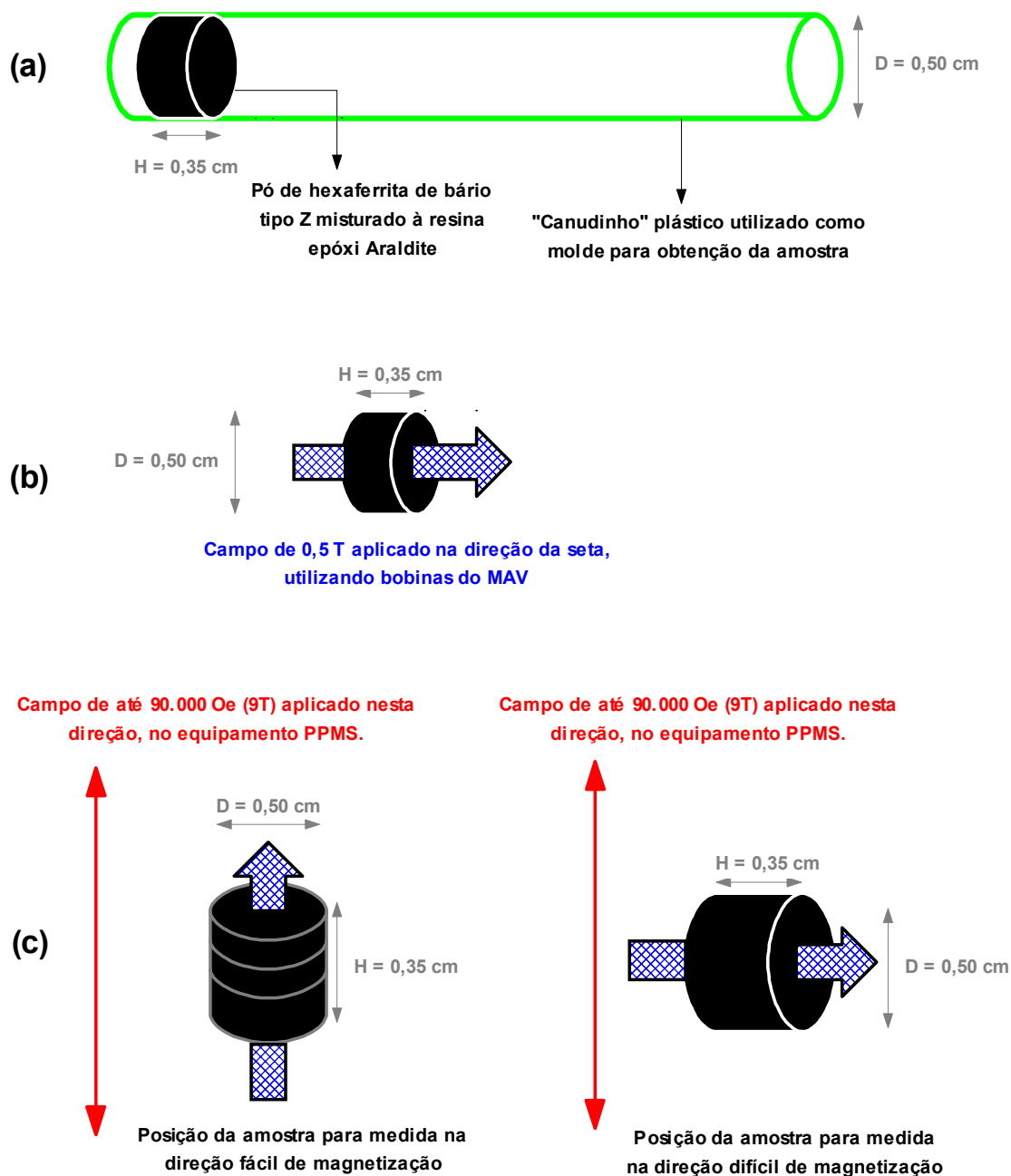
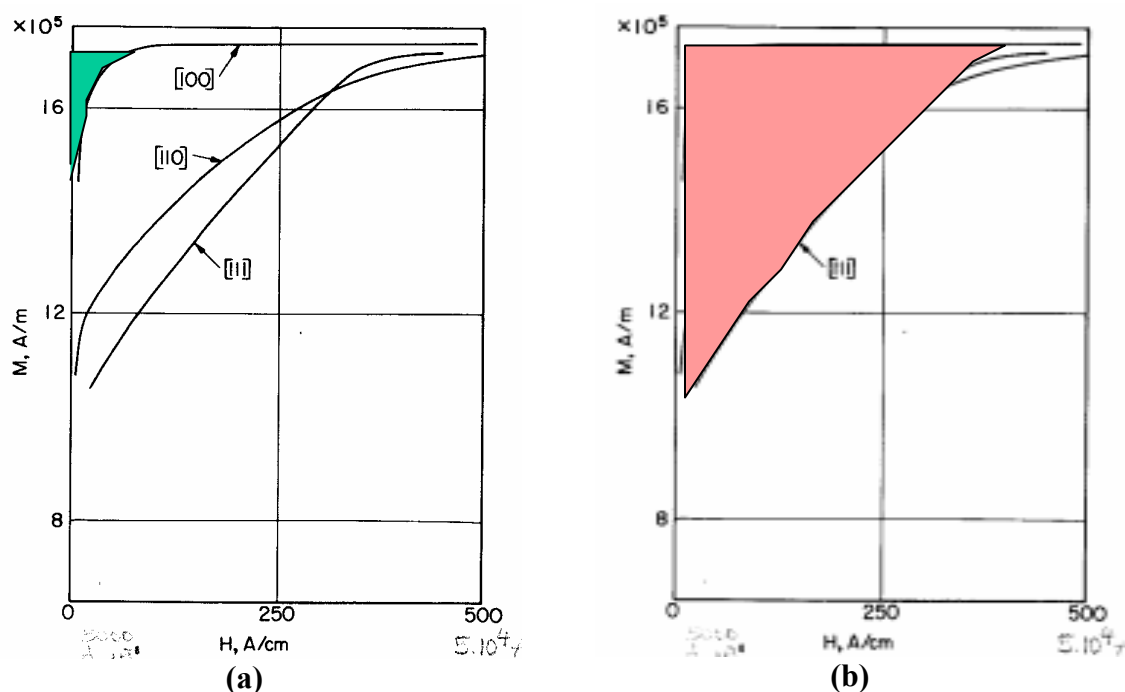


Figura 21 – (a) Esquema para obtenção de amostra a ser magnetizada em uma direção preferencial; (b) Amostra submetida a campo de 5000 Oe (0,5 T) na direção indicada pela seta; (c) Posições da amostra para obtenção de curvas de histerese nas direções fácil e difícil de magnetização, respectivamente.

A magnetização diferenciada de um material em relação a diferentes direções de aplicação do campo magnético externo é conhecida como anisotropia magnetocristalina.



Chen [57] aplicou um método para determinação da anisotropia, que utiliza unicamente as curvas de magnetização do material. Este método, detalhado a seguir, foi utilizado nesta Tese para avaliar a anisotropia magnetocristalina da hexaferrita de bário tipo Z, ou seja, utilizando unicamente as curvas de magnetização do material orientado magneticamente em direção conhecida para inferir sobre a sua anisotropia. Chen [57] aplicou o método às curvas de magnetização obtidas nas direções 100, 110 e 111, para cristais de ferro. A Figura 22 mostra as curvas de magnetização analisadas em seu estudo.



**Figura 22 – (a) A área hachurada em azul refere-se à direção 100 (direção fácil de magnetização dos cristais de ferro); (b) a área hachurada em rosa refere-se à direção 111 (difícil).**

A área sobre as curvas de magnetização é dada pela Equação 42 e a diferença entre elas, a energia magnetocristalina (K), pela Equação 43:

$$\int HdM \approx \mu_0 H^2 / 2 \tag{42}$$

$$\Delta E = \text{área}(111) - \text{área}(100) \approx \text{área}(111) \tag{43}$$

Ou seja, a área mostrada na Figura 22 (b), que é a diferença entre as curvas de magnetização na direção fácil e difícil, pode ser utilizada para estimar a anisotropia magnetocristalina do material.

Chen [57] encontrou, por este método: Área (111)  $\approx 3,4 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , valor que se compara muito bem àquele experimentalmente aceito do coeficiente de anisotropia para o ferro ( $K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

### **3.5. COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DE PEÇAS CERÂMICAS**

O pó de hexaferrita calcinado a 410°C foi prensado uniaxialmente em prensa hidráulica a 1000 kg/cm<sup>2</sup> tendo sido necessária a adição de poli(acetato de vinila) - PVA (ligante), de modo a obter toróides com diâmetro externo de 1,95 cm e interno, de 0,95 cm, aproximadamente.

De maneira análoga, foram obtidas pastilhas cilíndricas de 1,5 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura para avaliação da resistividade elétrica do material, não tendo sido necessária a adição de qualquer ligante na compactação destas amostras.

As peças conformadas foram depois sinterizadas a 950°C durante 4 horas.

As propriedades magnéticas do material sinterizado na forma de toróide foram avaliadas com o uso de circuito específico e de osciloscópio. As pastilhas foram utilizadas para avaliação da resistividade elétrica do material.

#### **3.5.1. OBTENÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS**

Utilizou-se taxa de aquecimento de 2 °C/min até a temperatura de decomposição do precursor orgânico, aí permanecendo por 60 minutos, e posterior continuação do aquecimento das peças (toróides ou pastilhas) com taxa de 10 °C/min até o patamar de 4 horas a 950°C.

### 3.5.2. AVALIAÇÃO DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A natureza elétrica de um material é caracterizada por sua condutividade ou, inversamente, por sua resistividade, sua constante dielétrica e coeficientes que indicam as taxas de mudança em função da temperatura, da frequência, etc.

A resistência elétrica ( $R$ ) é igual a um ohm ( $\Omega$ ) quando uma diferença de potencial de 1 volt ( $V$ ) através de um material produz uma corrente ( $i$ ) de um ampère; ou seja:

$$V = R \cdot i \quad (44)$$

A resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca do material, isto é, é inerente à estrutura deste e não dependente do tamanho da amostra. A relação entre resistividade elétrica e resistência é dada por:

$$R = \rho L/A \quad (45)$$

onde:  $R$  é a resistência,  $\rho$  é a resistividade,  $L$  é o comprimento e  $A$  é a área da amostra.

A condutividade elétrica de um sólido depende da densidade de elétrons livres e da facilidade com que eles se movem através da estrutura cristalina.

Os metais apresentam muitos elétrons livres enquanto outros, como o vidro, poucos. Todos os metais são bons condutores de eletricidade, mas a sua densidade de elétrons livres e a facilidade com que eles se movem na estrutura cristalina do metal variam com o número atômico do elemento.

De forma mais detalhada, alguns dos fatores que afetam a condutividade e a resistividade dos sólidos são:

(a) **Movimento de elétrons:**

Em um condutor, existem elétrons livres que se movimentam de forma aleatória, em todas as direções. Quando um potencial elétrico é aplicado, há uma tendência para que os elétrons se movam em direção à carga positiva; portanto,

embora o movimento dos elétrons ainda seja aleatório, a média de todos os movimentos é nessa direção.

**(b) Níveis de energia do elétron:**

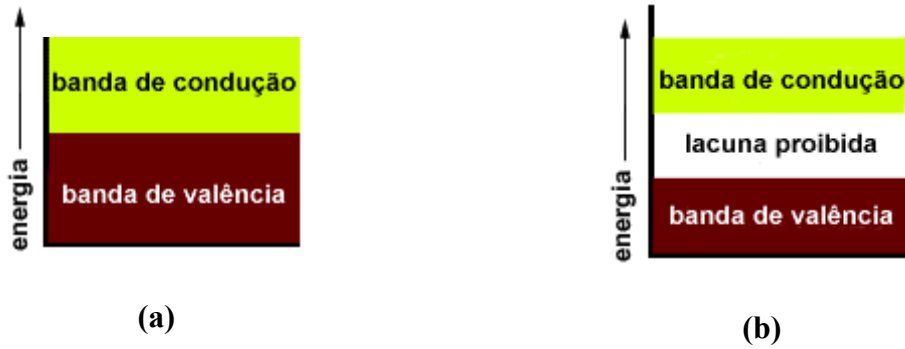
Os elétrons de um sólido possuem níveis variados de energia. A energia de um elétron pode aumentar de maneira quantizada. Em um cristal, os níveis de energia permitidos aos elétrons estão unidos em faixas denominadas *bandas*. A menor banda de energia é denominada banda de valência e a maior banda de energia é denominada banda de condução.

A condução eletrônica em sólidos requer a existência de uma banda de condução, o que pode exigir que os elétrons consigam migrar da banda de valência para a banda de condução. Isso ocorre com a introdução de energia na forma de calor, luz ou quando um campo elétrico é aplicado.

Uma vez na banda de condução, os elétrons podem se mover livremente entre os átomos e esse movimento é a corrente elétrica.

Em sólidos que são bons condutores, como os metais, a banda de valência e a banda de condução se encontram fortemente unidas, portanto pouca energia é necessária para que os elétrons se movam da banda de valência para a banda de condução (Figura 23 – a).

Em condutores pobres, como o vidro, há uma grande lacuna (gap) entre as bandas. Os elétrons precisam de uma grande quantidade de energia para atravessar a lacuna, e raramente o fazem (Figura 23 – b). Uma vez que poucos elétrons conseguem chegar à banda de condução, esses materiais apresentam baixa condutividade (e alta resistividade) e são bons isolantes.



**Figura 23 – Bandas de condução e valência para: (a) condutores e (b) isolantes.**

As unidades de resistividade são ohm-centímetro e ohm-metro, e as de condutividade são mhos/metro, ou siemens/metro.

Materiais que são geralmente considerados como "bons condutores" têm uma resistividade de  $10^{-5}$  a  $10^{-10}$  ohm-centímetro ( $10^{-7}$  a  $10^{-1}$  ohm-metro) e uma condutividade de  $10^{10}$  mhos/metro.

Os materiais classificados como condutores intermediários (semicondutores) têm uma resistividade de  $10^{-8}$  ohm-centímetro ( $10^{-10}$  ohm-metro) e, condutividade de  $10^{-7}$  a 1 mhos/metro. Os condutores "pobres" ou isolantes têm uma resistividade de  $10^{10}$  a  $10^{17}$  ohm-centímetro (10 a  $10^{15}$  ohm-metro) e uma condutividade de  $10^{-15}$  a  $10^{-8}$  mhos/metro.

As ferritas, de modo geral, são semicondutores e a análise do comportamento da resistividade elétrica com a frequência pode ser utilizada para avaliar como as substituições de cobalto por cobre e zinco nas hexaferritas modificam suas propriedades elétricas.

A condutividade em ferritas se deve principalmente à troca de elétrons entre íons que apresentam valências diferentes dentro de sítios cristalográficos semelhantes, e como mostrado anteriormente, na seção 2.4, espera-se que a introdução simultânea de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em hexaferritas de bário tipo Z eleve a sua resistividade e, por

consequente, diminua a condutividade.

A avaliação da resistividade elétrica das amostras de hexaferrita de bário tipo Z foi realizada com pastilhas sinterizadas, cujas áreas circulares foram recobertas com material condutor (cola prata) enquanto que a face lateral foi pintada com esmalte incolor.

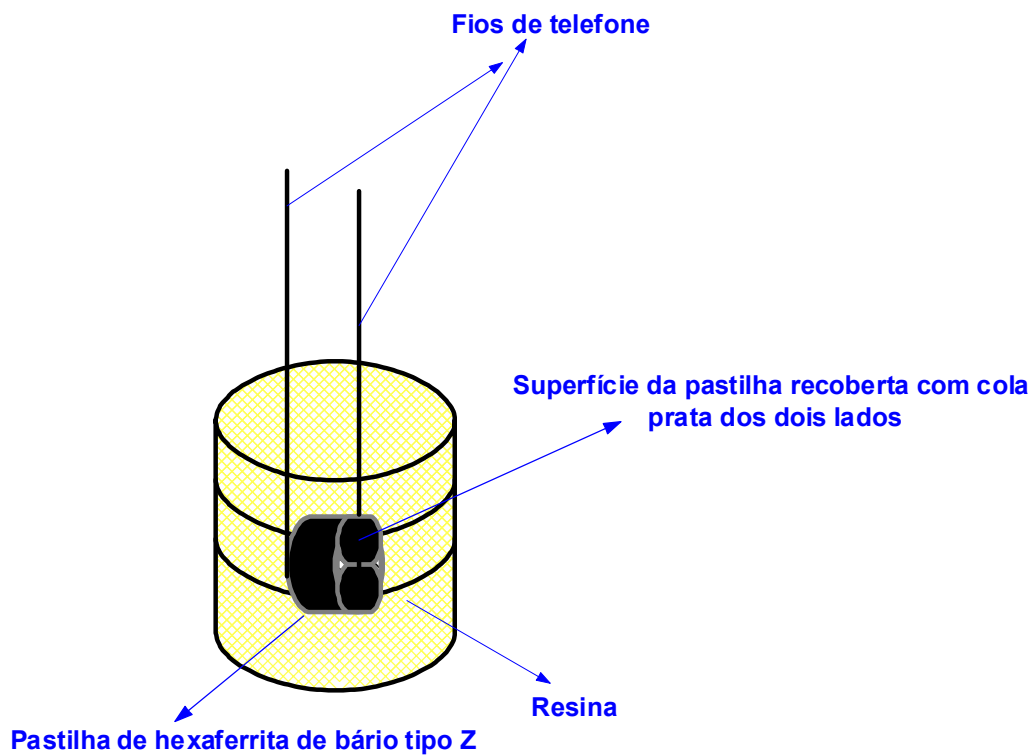
Um fio de telefone foi colado à cola prata em cada uma das seções circulares das pastilhas que, nesta condição, foram embutidas em resina e deixadas secar durante 24 horas.

A Figura 24 mostra o equipamento Analisador de Indutância 3245, da Walker Kerr, utilizado na determinação da resistividade elétrica.

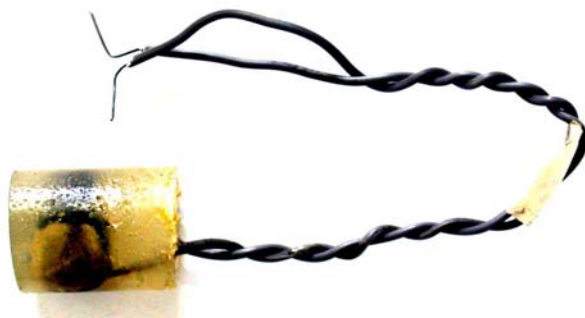


**Figura 24 – Equipamento para determinação de resistividade elétrica.**

A Figura 25 (a) mostra o esquema utilizado para obtenção das amostras e a Figura 25 (b), uma fotografia de amostra preparada para medição de resistividade.



(a)



(b)

**Figura 25 – Medida de resistividade elétrica: (a) Esquema de preparação da amostra; (b) Fotografia de uma amostra utilizada.**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE FERRITAS

#### 4.1.1. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TERMODIFERENCIAL

A fim de determinar a temperatura necessária à decomposição do precursor citrato foram utilizadas as análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD). Optou-se por utilizar a porcentagem da massa residual de amostra na temperatura T (°C) em relação à massa inicial da mesma amostra nos gráficos de ATG, para facilitar a comparação entre os diferentes resultados, já que as massas de amostras iniciais utilizadas na análise foram diferentes. A Tabela 5 apresenta as massas de amostra utilizadas nestas análises para cada uma das composições finais de hexaferritas tipo Z.

**Tabela 5 – Massa de amostra em forma de gel (mg) utilizada para as análises térmicas.**

<b>COMPOSIÇÃO FINAL DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z</b>	<b>MASSA DE AMOSTRA (mg)</b>
$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	14,2433
$Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$	10,8474
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$	17,3784
$Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	15,6783
$Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	14,4728
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	12,5024
$Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$	14,9319

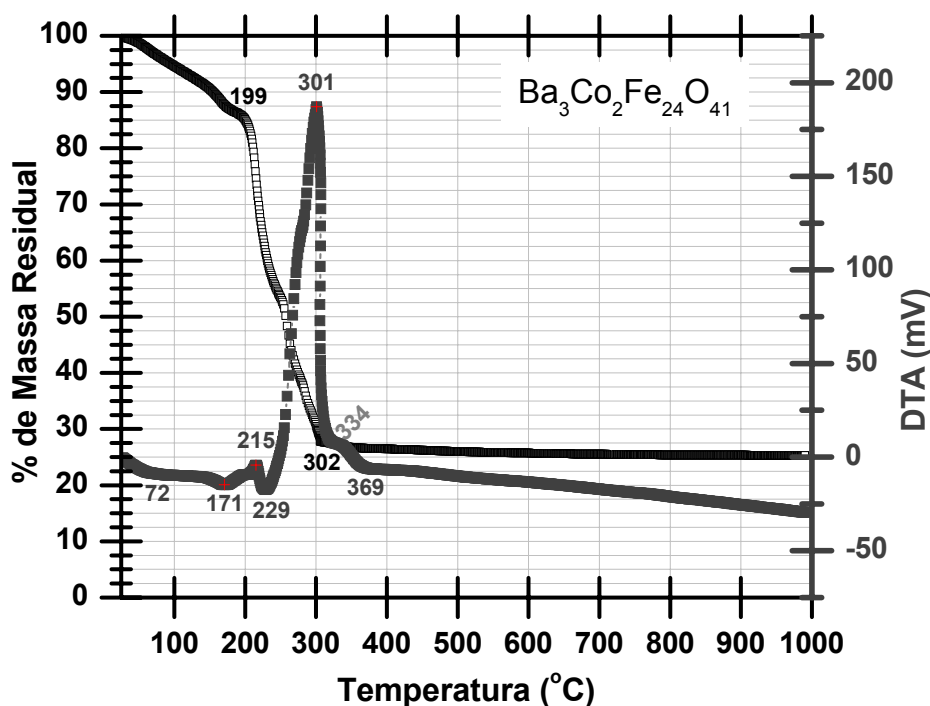
As Figuras 26 a 32 mostram as curvas obtidas pelas análises térmicas para os géis, onde a curva em preto refere-se aos resultados de ATG e a outra, aos resultados de ATD.



De forma geral, acima de 410°C não há perda de massa significativa para nenhuma das amostras, o que pode ser evidenciado pela observação das curvas de ATG, e isto indica que o material orgânico é eliminado nesta temperatura.

A Figura 26 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da hexaferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 199°C, 199°C a 229°C, 229°C a 369°C são acompanhadas por dois picos endotérmicos e três picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 72°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre, quando presente, ocorre nas proximidades de 150°C - 229°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 229°C até 369°C. Observa-se uma perda de massa total de 72,5% entre a temperatura inicial e 400°C.



**Figura 26 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.**

A Figura 27 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 197°C e 197°C a 384°C são acompanhadas por um pico endotérmico e quatro picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 75°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre, quando presente, ocorre nas proximidades de 150°C a 229°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 229°C até 384°C. Observa-se perda de massa total de 82% entre a temperatura inicial e 400°C.

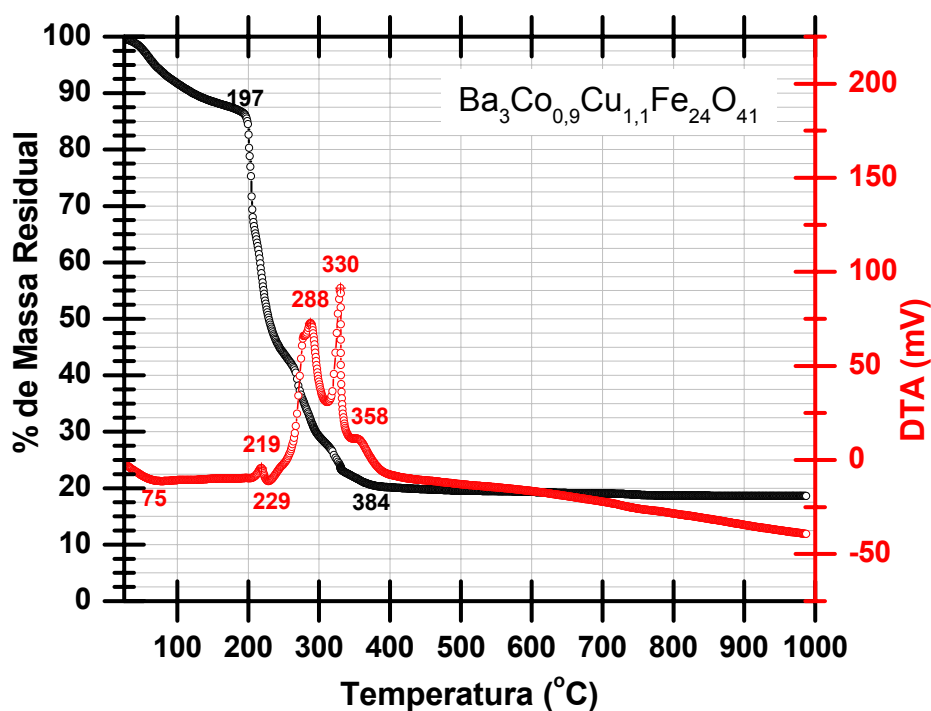
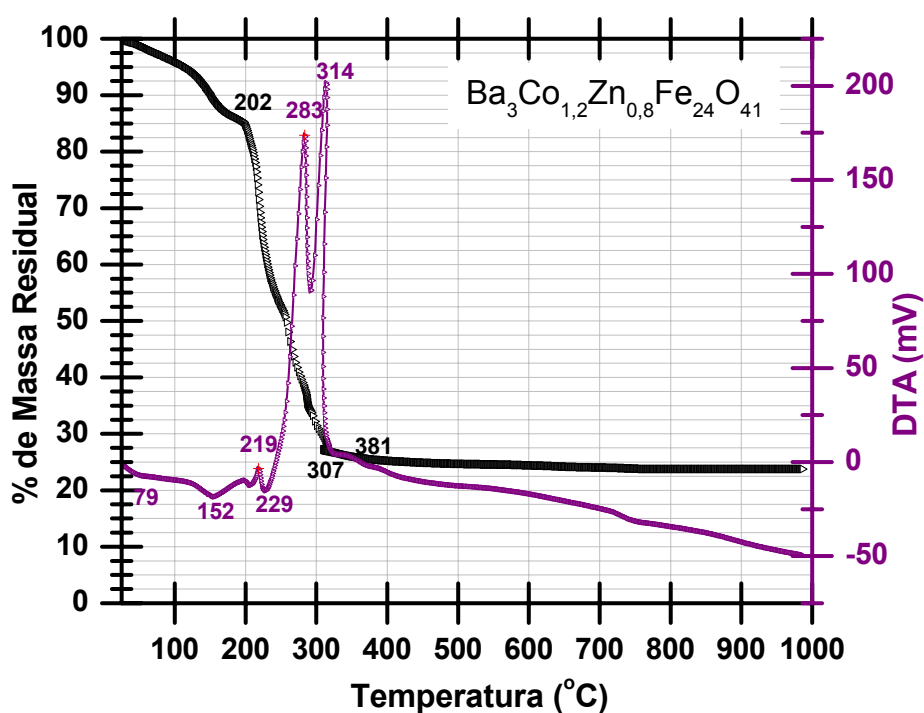


Figura 27 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.

A Figura 28 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 202°C, 202°C a 307°C e, 307°C a 381°C são acompanhadas por dois picos endotérmicos e três picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 79°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre, quando presente, ocorre no intervalo de temperatura de 150°C a 229°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 229°C a 381°C. Observa-se perda de massa total de 75% entre a temperatura inicial e 400°C.

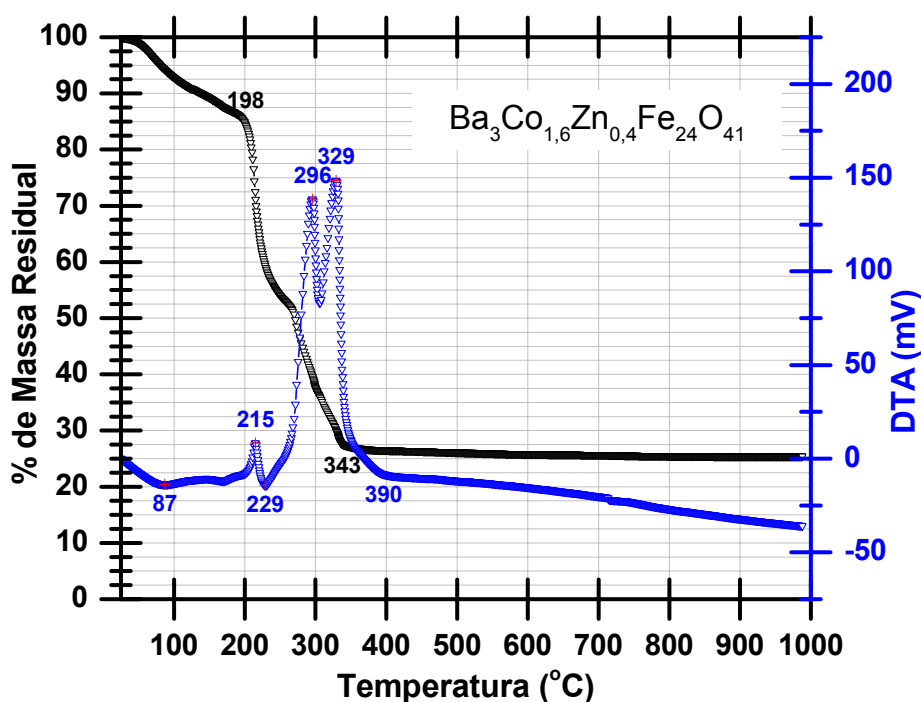


**Figura 28 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.**

A Figura 29 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 198°C e 198°C a

343°C são acompanhadas por um pico endotérmico e três picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 87°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre ocorre nas proximidades de 215°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 229°C a 390°C. Observa-se perda de massa total de 75% entre a temperatura inicial e 400°C.

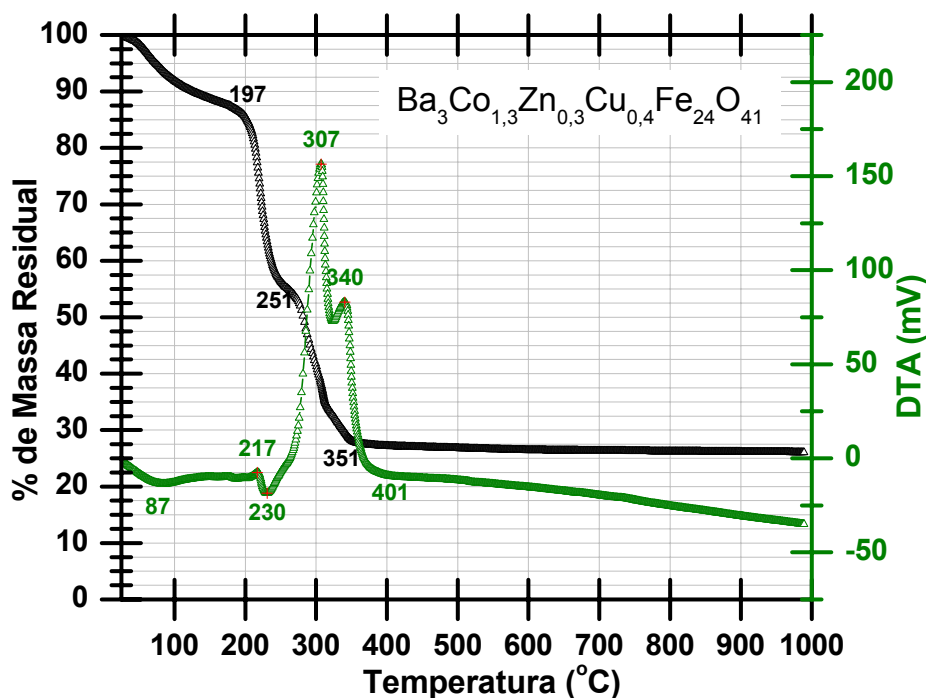


**Figura 29 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.**

A Figura 30 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 197°C, 197°C a 351°C e 351°C a 401°C são acompanhadas por um pico endotérmico e três picos

exotérmicos. No intervalo de 25°C a 87°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre ocorre nas proximidades de 217°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 230°C a 401°C. Observa-se perda de massa total de 75% entre a temperatura inicial e 400°C.



**Figura 30 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.**

A Figura 31 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 192°C, 192°C a 248°C, 248°C a 302°C e 302°C e 410°C são acompanhadas por dois picos endotérmicos e três picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 90°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre ocorre entre 200°C e 260°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 260°C a 410°C. Observa-se perda de massa total de 65% entre a temperatura inicial e 400°C.

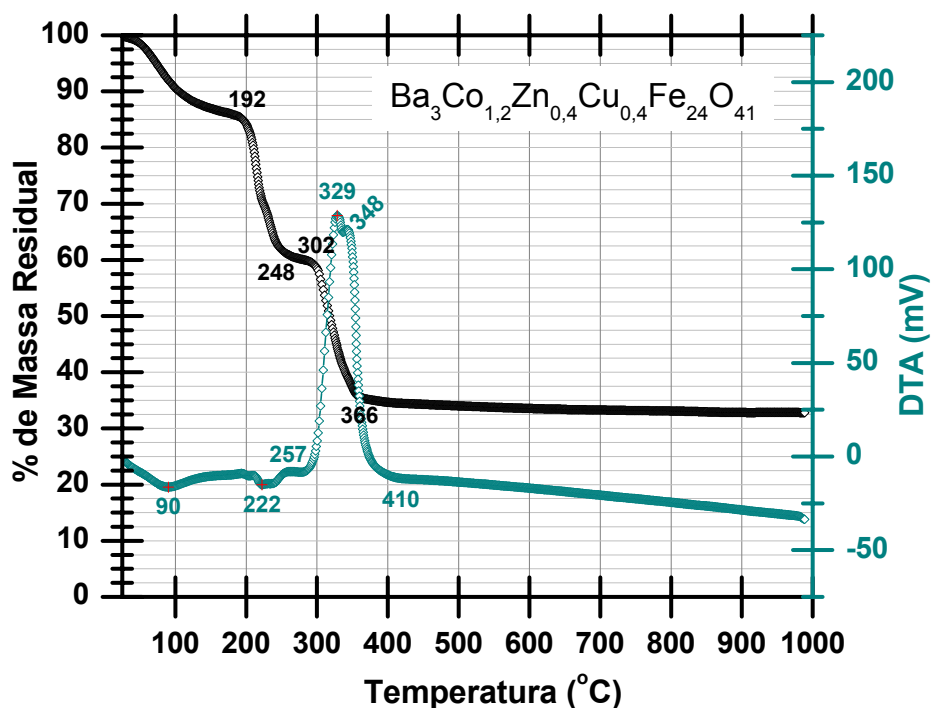
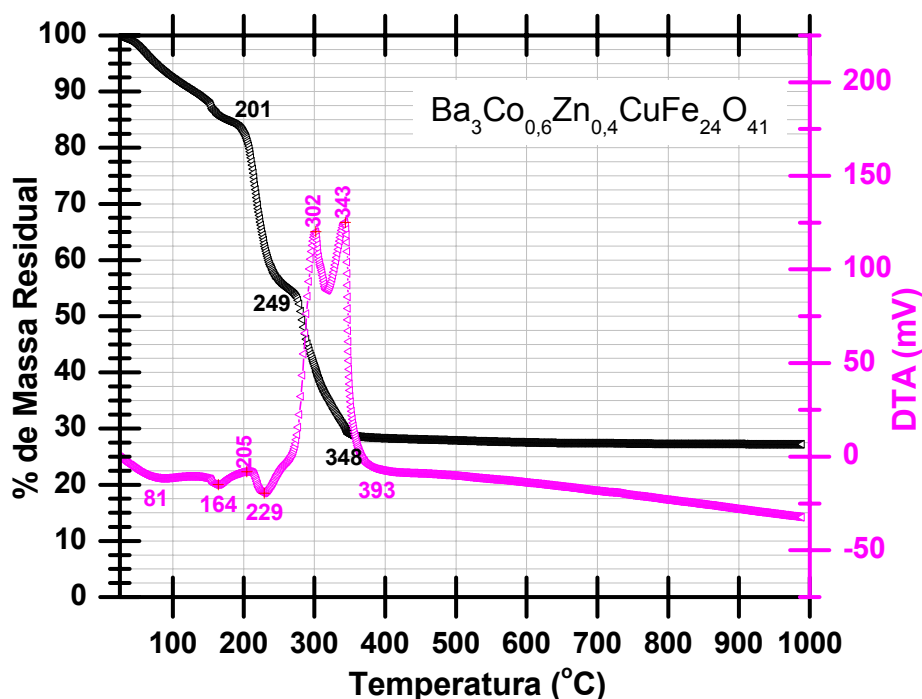


Figura 31 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}C/min$ , 100 ml ar/min.

A Figura 32 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ . As perdas de massa nos intervalos de 25°C a 201°C, 201°C a 249°C e 249°C a 348°C são acompanhadas por dois picos endotérmicos e três picos exotérmicos. No intervalo de 25°C a 81°C ocorre perda de massa devida à eliminação de água.

A decomposição do ácido cítrico livre ocorre entre 160°C e 229°C e os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 229°C a 393°C. Observa-se perda de massa total de 72,5% entre a temperatura inicial e 400°C.



**Figura 32 - Curvas de Análises Termogravimétrica e Termodiferencial para o gel utilizado na obtenção da ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , taxa de aquecimento de 10 °C/min, 100 ml ar/min.**

A partir dos resultados obtidos, observou-se que não houve perda de massa significativa acima de 410°C para nenhuma das amostras e por isso, os géis foram aquecidos até esta temperatura com taxa de 2 °C/min e, a temperatura foi mantida aí por 60 minutos a fim de garantir a completa eliminação do precursor orgânico.

Após, os pós foram calcinados em temperatura superiores a 600°C e as fases cristalinas presentes foram determinadas por difração de raios-X, a fim de verificar-se qual seria a menor temperatura necessária à formação da fase hexaferrita de bário Z.

#### 4.1.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Os pós calcinados foram submetidos à análise química pela fluorescência de raios-X, a fim de determinar as relações estequiométricas dos elementos presentes nos mesmos e compará-las àquelas inicialmente planejadas.

Foi assegurada a estequiometria dos materiais sintetizados da seguinte maneira: foram realizadas diversas bateladas de sínteses de uma dada composição nominal até se atingir a quantidade de material necessária que satisfizesse a estequiometria originalmente proposta para os testes realizados subsequentemente.

As Tabelas 6 a 12 mostram as composições médias (% em peso) para os elementos e óxidos em cada das sete distintas composições de ferritas em estudo, obtidas por FRX. Observa-se que as composições obtidas pelo método do citrato são muito próximas às esperadas, tendo desvios praticamente desprezíveis.

**Tabela 6 - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ .**

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,31	16,3093
Co	4,67	4,6659
Fe	53,06	53,0575
BaO	18,21	18,2094
CoO	5,93	5,9326
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,89	75,8580

**Tabela 7 - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ .**

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,28	16,2766
Co	2,09	2,0955
Cu	2,76	02,7616
Fe	52,95	52,9511
BaO	18,17	18,1729
CoO	2,66	2,6643
CuO	3,46	3,4569
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,71	75,7059



**Tabela 8** - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,28	16,2760
Co	2,79	2,7938
Zn	2,07	2,0667
Fe	52,95	52,9492
BaO	18,17	18,1722
CoO	3,55	3,5523
ZnO	2,57	2,5723
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,70	75,7031

**Tabela 9** - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,29	16,2927
Co	3,73	3,7289
Zn	1,03	1,0344
Fe	53,00	53,0033
BaO	18,19	18,1908
CoO	4,74	4,7412
ZnO	1,29	1,2875
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,78	75,7805

**Tabela 10** - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,28	16,2849
Co	3,03	3,0283
Zn	0,78	0,7754
Cu	1,00	1,0047
Fe	52,98	52,9781
BaO	18,18	18,1821
CoO	3,85	3,8504
ZnO	0,97	0,9652
CuO	1,28	1,2577
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,75	75,7446

**Tabela 11** - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
Ba	16,28	16,2808
Co	2,79	2,7947
Zn	1,03	1,0336
Cu	1,00	1,0045
Fe	52,96	52,9646
BaO	18,18	18,1775
CoO	3,55	3,5533
ZnO	1,29	1,2865
CuO	1,26	1,2574
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,73	75,7252

**Tabela 12 - Composição estequiométrica para a ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .**

Componentes	% em peso	
	Obtida	Prevista
<b>Ba</b>	16,26	16,2630
<b>Co</b>	1,39	1,3958
<b>Zn</b>	1,03	1,0325
<b>Cu</b>	2,51	2,5084
<b>Fe</b>	52,91	52,9067
<b>BaO</b>	18,16	18,1576
<b>CoO</b>	1,78	1,7747
<b>ZnO</b>	1,29	1,2851
<b>CuO</b>	3,14	3,1400
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	75,64	75,6425

Um fator extremamente importante evidenciado pela fluorescência de raios-X foi a ausência de carbono nos materiais analisados. Uma vez que utilizou-se um precipitante orgânico (ácido cítrico) na síntese, havia a possibilidade de se encontrar vestígios de carbono, o que representaria um fator de deterioração dos parâmetros de processamento e das propriedades finais do pó. A ausência de carbono atesta o sucesso da etapa de eliminação do precursor citrato conduzida pela calcinação a 410°C.

A ausência de outros elementos interferentes evidencia a pureza das matérias-primas utilizadas, bem como a eficiência do processo de síntese.

A discrepância entre as composições obtidas e as pretendidas é desprezível.

#### 4.1.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  é a única hexaferrita de bário tipo Z que possui o seu difratograma-padrão (JCPDS 19-97). Sendo assim, conduziu-se preliminarmente um estudo de evolução da formação das fases em função da temperatura de calcinação para esta composição, e os difratogramas de raios-X são mostrados na Figura 33 para temperaturas entre 600°C e 1150°C.

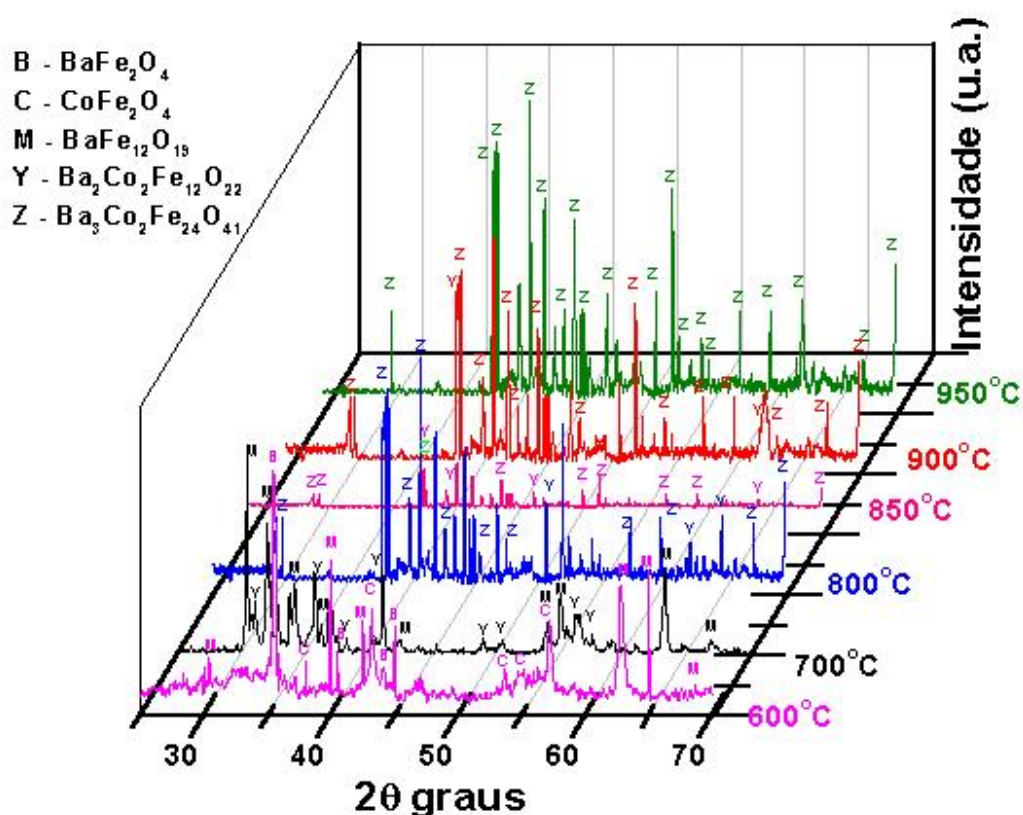


Figura 33 - Difratograma de raios-X em diferentes temperaturas, evidenciando que 950°C é a menor temperatura necessária para a formação da fase  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Como era esperado, a formação da fase hexaferrita de bário tipo Z ocorre gradualmente. A 600°C tem-se uma mistura de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferrita de bário ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), hexaferrita de bário tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) e hexaferrita de bário tipo Y ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) [14]. A 800°C, há formação de fases tipo

M e espinélicas. A 850°C, há formação das fases Y e Z ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ); a 900°C prepondera a fase  $\text{Co}_2\text{Z}$  desejada havendo ainda picos referentes à fase Y e, a 950°C, já é possível obter-se a fase tipo Z como fase majoritária (a fase tipo Y, se presente, está como traços).

Este resultado mostra que o uso do método do citrato em atmosfera inerte consegue efetivamente reduzir a temperatura necessária à formação da hexaferrita tipo Z, pois quando sintetizado ao ar o difratograma obtido para o pó calcinado a 1000°C revela a presença de fases  $\text{Co}_2\text{Y}$  (traços) e  $\text{Co}_2\text{Z}$ ; e somente a 1150°C, observa-se unicamente picos referentes à de fase tipo Z [14].

Contudo, de acordo com estudos de Pullar [60, 61], há pequenas quantidades de fase tipo Y ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), não detectáveis por DRX (traços), coexistindo com a fase tipo Z mesmo em temperaturas mais elevadas.

Considerando-se que as diferenças entre as substituições estudadas não deveriam afetar grandemente a temperatura de formação da fase hexaferrita de bário tipo Z, todos os demais materiais foram calcinados a 950°C e, os difratogramas foram obtidos para esta temperatura.

A literatura evidencia que a substituição de cobalto pelo cobre em hexaferrita de bário tipo Z reduz a temperatura de formação desta fase. Portanto, mesmo não tendo sido avaliada nesta Tese, era de se esperar que as amostras substituídas com cobre seriam obtidas em sua fase Z em temperatura ainda menor do que 950°C.

A Figura 34 mostra os difratogramas obtidos para todas as composições (A =  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , B =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , C =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , D =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , E =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , F =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e G =  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) calcinadas a 950°C, mostrando a obtenção da fase tipo Z.

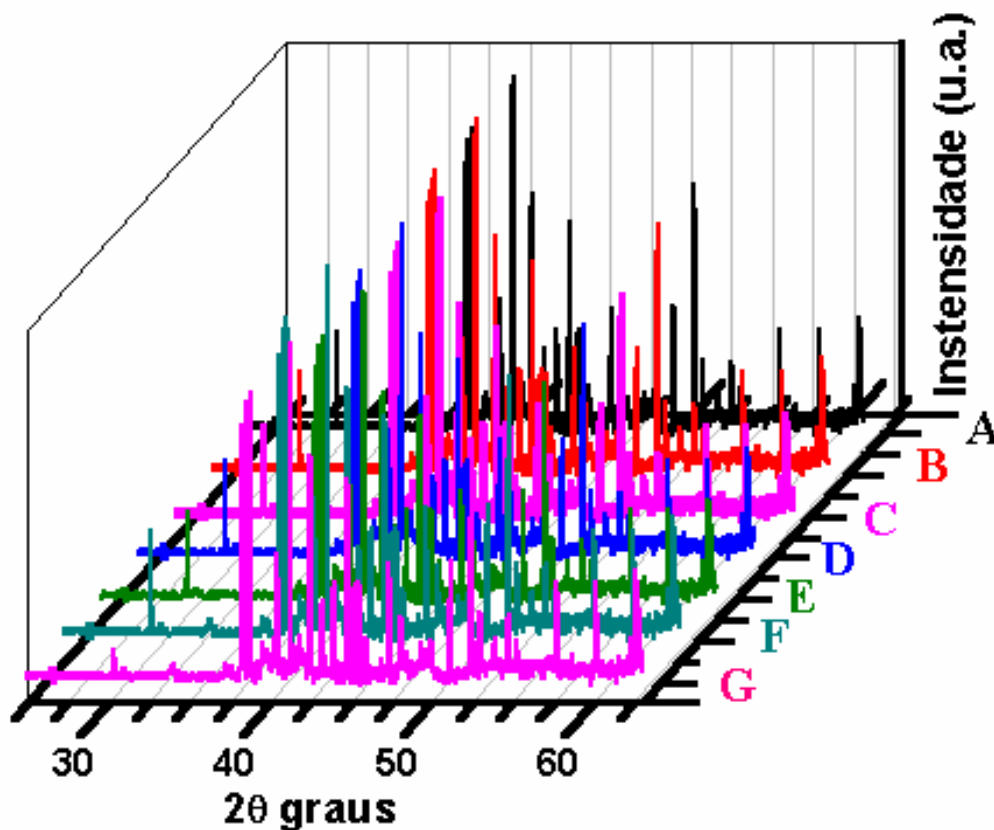
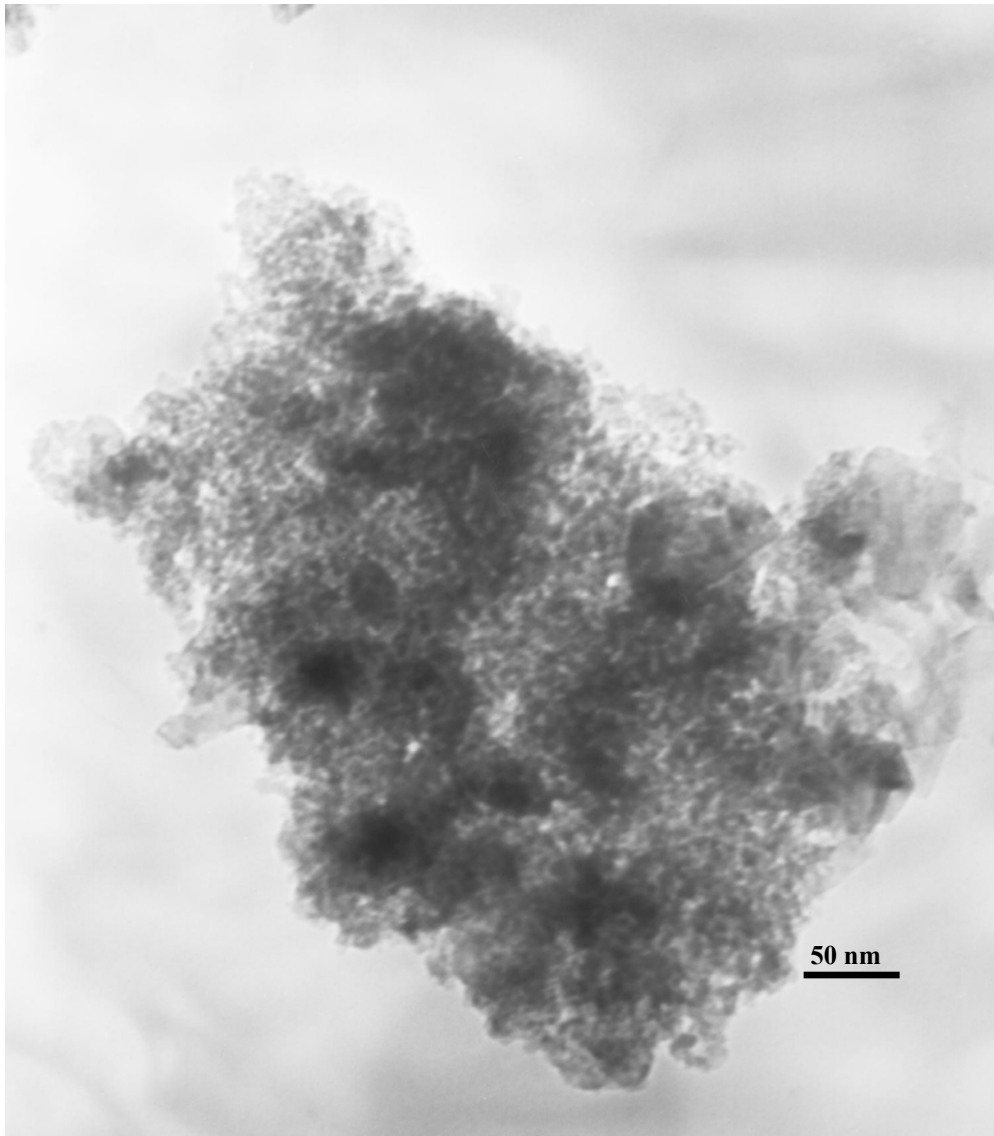


Figura 34 –Difratograma de raios-X para as hexaferritas de bário tipo Z obtidas, evidenciando a obtenção da fase de interesse a 950°C.

#### 4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada utilizando-se o microscópio JEOL 2000 FX, operando a 200 kV, para estudar as características morfológicas dos pós de hexaferritas de bário tipo Z obtidos pelo método citrato e calcinados a 950°C; as Figuras 35 a 41 mostram as micrografias correspondentes.

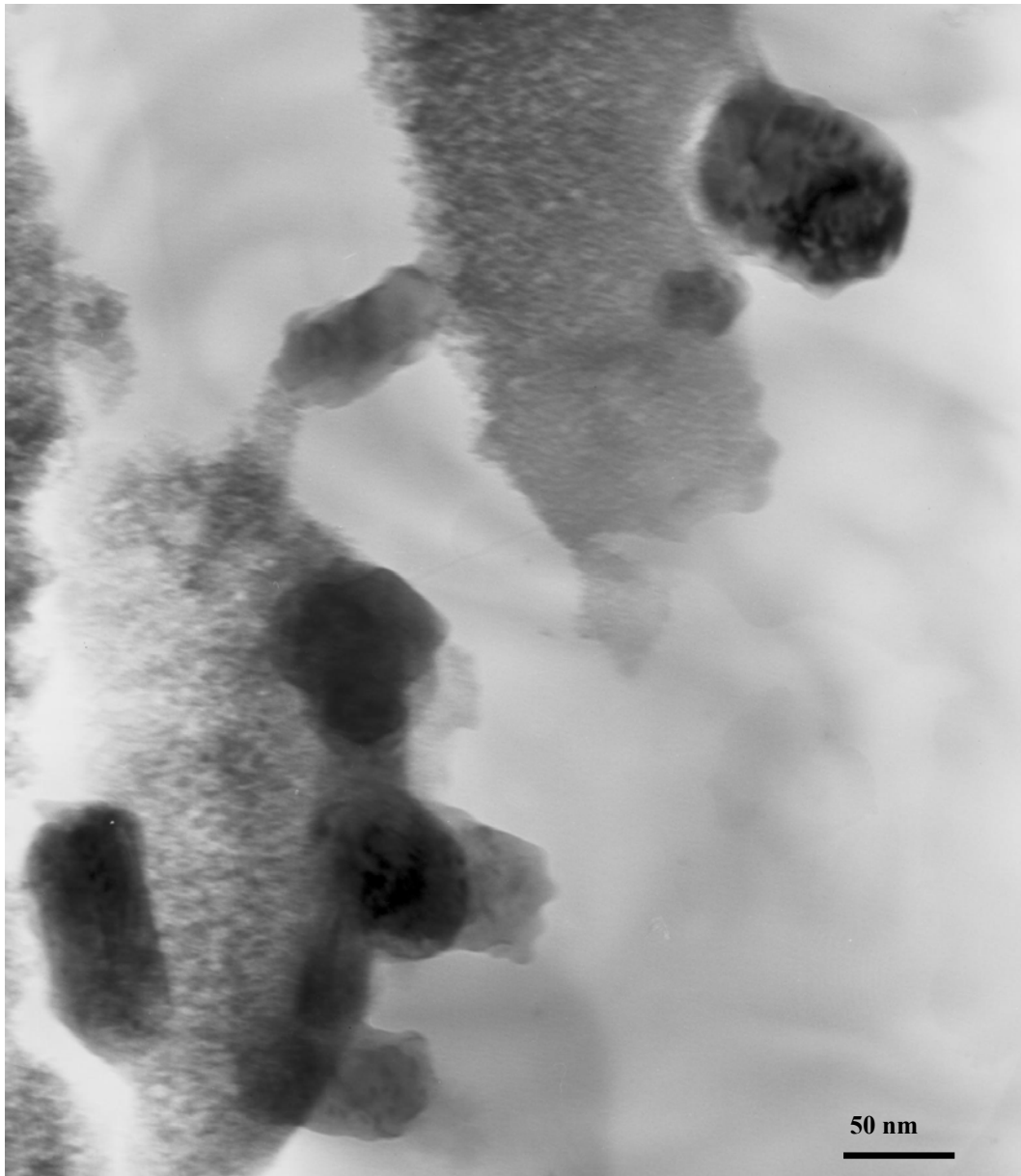
A Figura 35 mostra a morfologia do pó da ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  revelando claramente a presença de partículas nanométricas com dimensões inferiores a 20 nm, que se encontram extremamente aglomeradas, constituindo uma morfologia esponjosa intercalada por formações mais densas tendendo à morfologia de placa.



**Figura 35 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

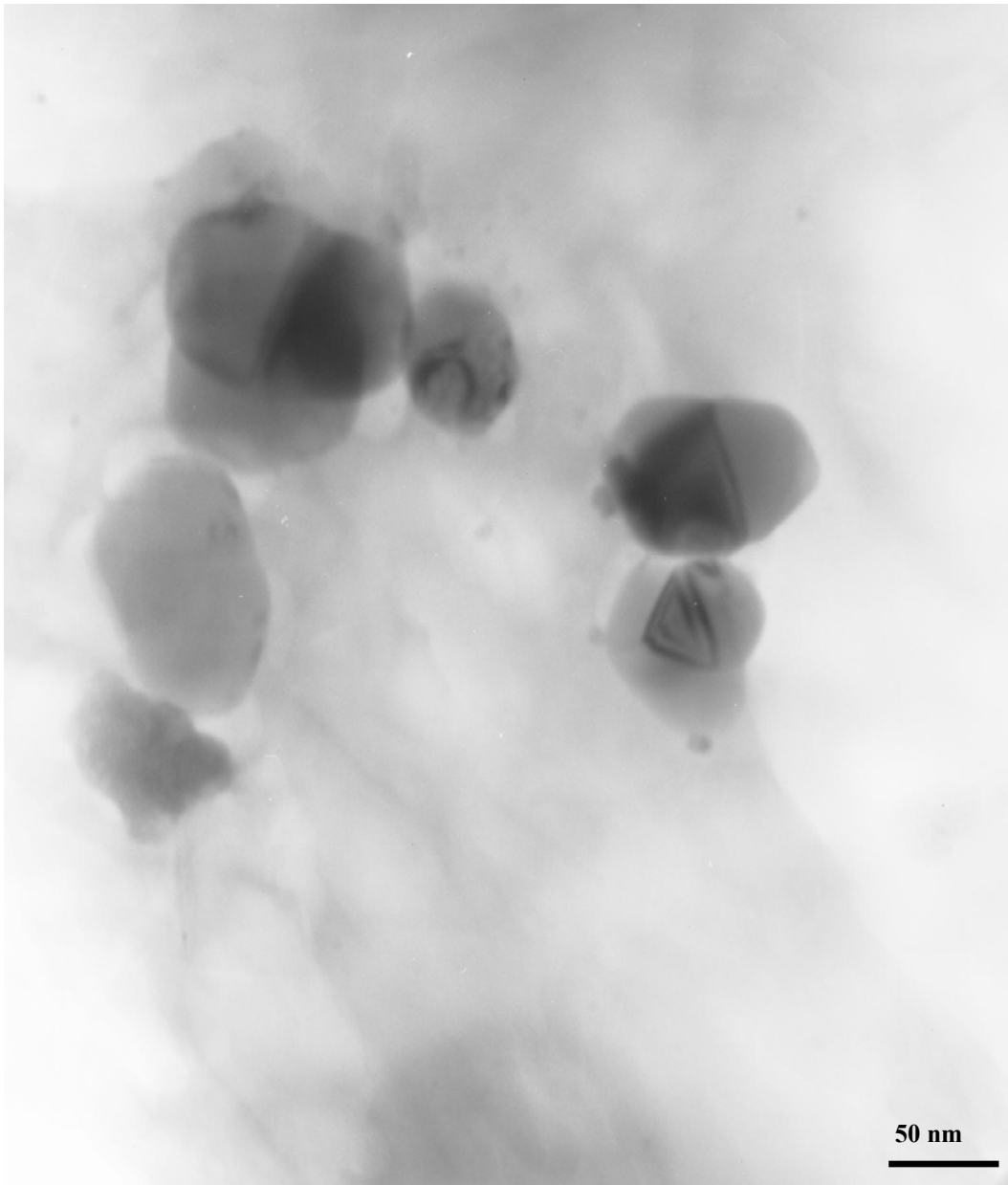
A Figura 36 apresenta a micrografia da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  evidenciando a morfologia dupla de matriz esponjosa (que pode ser constituída de partículas nanométricas) intercalada pelo desenvolvimento de regiões mais densas em forma de placas.

Aparentemente, a amostra apresenta pós com dimensões de alguns nanômetros que estão aglomerados e outros, com cerca de 100 nm.



**Figura 36 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

A Figura 37 apresenta a micrografia da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  evidenciando a presença de placas densas com forma hexagonal de 50 a 100 nm de diâmetro, aproximadamente.



**Figura 37 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

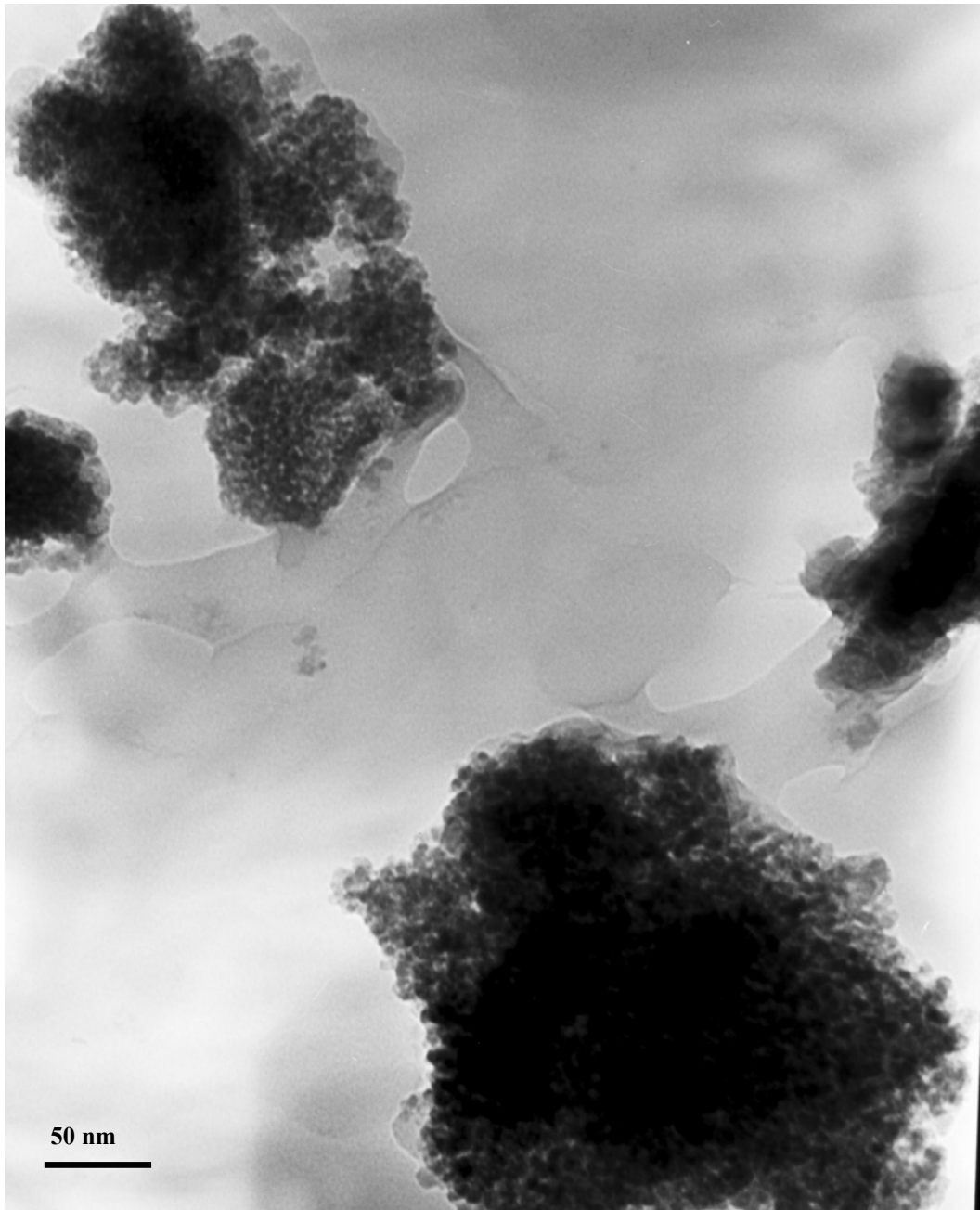
A Figura 38 mostra a morfologia do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revelando a presença de uma morfologia esponjosa de partículas nanométricas aglomeradas com dimensões inferiores a 10 nm, e de uma segunda morfologia mais densa e de extensão variável que pode alcançar mais de 100 nm de diâmetro, porém nada claramente definido como placa hexagonal.





**Figura 38 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

A Figura 39 mostra a morfologia do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revelando uma morfologia esponjosa de partículas nanométricas ( $\sim 10$  nm) aglomeradas e uma segunda morfologia contínua de extensão variável, podendo o diâmetro ser maior do que 100 nm.



**Figura 39 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

A Figura 40 mostra a morfologia do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revelando uma morfologia interna densa de extensão muito grande (com diâmetro maior do que 300 nm) circundada (ou intercalada) por uma segunda morfologia formada pela aglomeração de partículas nanométricas (diâmetro  $< 10$  nm).



**Figura 40 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100.000 vezes, operando a 200 KV.**

A Figura 41 apresenta a micrografia da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  revelando uma morfologia esponjosa de partículas nanométricas (diâmetro  $< 100$  nm) aglomeradas.



**Figura 41 - Fotomicrografia eletrônica de transmissão do pó da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , após calcinação a  $950^\circ\text{C}$ . Ampliação de 100000 vezes, operando a 200 kV.**

#### 4.1.5. CURVAS DE HISTERESE POR MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

O comportamento da magnetização dos pós das ferritas sintetizadas foi determinado pela magnetometria de amostra vibrante. Depois de pesados, os pós foram encapsulados em fita teflon e submetidos a campos magnéticos de até 10 kOe, à temperatura ambiente (300 K). As massas de amostras utilizadas estão na Tabela 13.

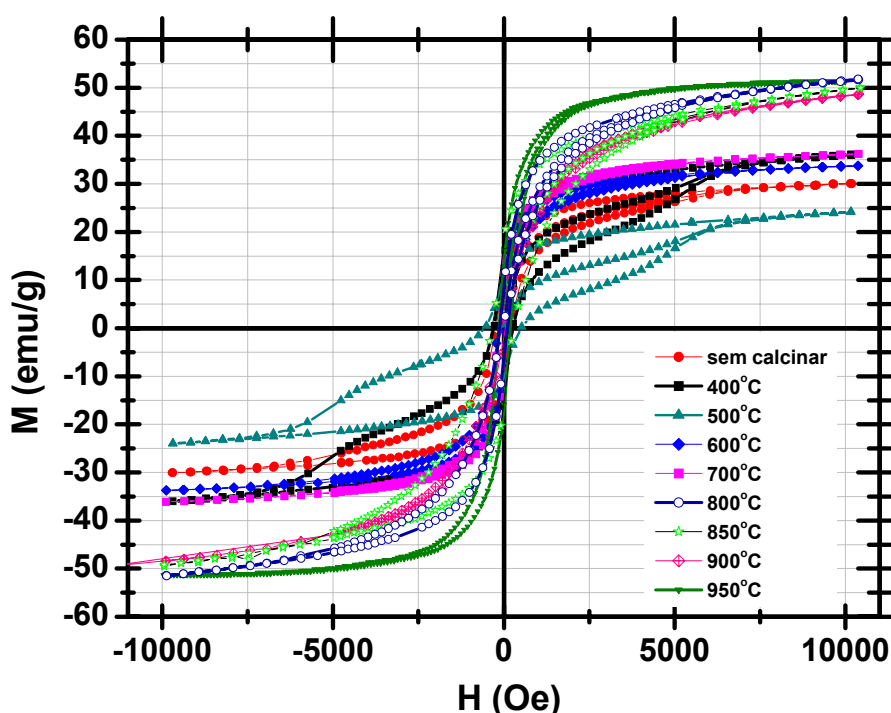
**Tabela 13 – Massas de amostra utilizadas na obtenção das curvas de histerese dos pós pela magnetometria de amostra vibrante.**

<b>COMPOSIÇÃO DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z</b>	<b>MASSA DE AMOSTRA (g)</b>
$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	0,0415
$Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$	0,0384
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$	0,0491
$Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	0,0310
$Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	0,0251
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	0,0332
$Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$	0,0217

Primeiramente, estudou-se a dependência do perfil da curva de magnetização em relação à temperatura de calcinação, com amostras de hexaferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , cuja evolução de fases durante a calcinação já havia sido determinada pela difratometria de raios-X. O objetivo final deste estudo foi correlacionar as propriedades magnéticas com a evolução das fases formadas no processo de calcinação do gel citrato para a síntese da hexaferrita de bário tipo Z.

#### 4.1.5.1. INFLUÊNCIA DAS FASES FORMADAS

A Figura 42 mostra as curvas de histerese magnética das amostras do gel precursor seco a 80°C após ter sido submetido à calcinação em diferentes temperaturas, entre 400 e 950°C, nas quais já ocorreu a eliminação do precursor citrato e houve uma variedade de fases formadas em função da temperatura final de calcinação.



**Figura 42 – Curvas de histerese magnética para os pós de ferrita  $Ba_3C_0_2Fe_{24}O_{41}$  em função da temperatura de calcinação do gel precursor.**

Observa-se que as curvas apresentaram formatos diferentes, ou seja, há uma mudança significativa nas curvas de histerese em função da temperatura de calcinação, o que pode ser atribuído à gradual mudança de fases que ocorre até a obtenção da fase hexaferrita de bário tipo-Z.

Sabe-se, pela difração de raios-X, que a obtenção da fase hexaferrita de bário tipo Z ocorre gradualmente e, que dependendo da temperatura de calcinação, estarão presentes fases intermediárias distintas. Este conhecimento permite correlacionar o perfil das curvas de histerese a estas fases formadas.

Observa-se, por exemplo, que o valor do campo coercivo ( $H_c$ ) decresce com a elevação da temperatura de calcinação, o que está de acordo com o desaparecimento da fase hexaferrita de bário tipo M (magneticamente dura) e formação da fase hexaferrita de bário tipo Z (magneticamente mole).

A Figura 43 mostra o comportamento da magnetização máxima atingida para as amostras submetidas às diversas temperaturas de calcinação. Cabe destacar que nem todas as amostras atingem a saturação magnética, e por isso não se pode considerar o valor máximo obtido para a magnetização como sendo o valor de  $M_s$  para algumas das temperaturas consideradas.

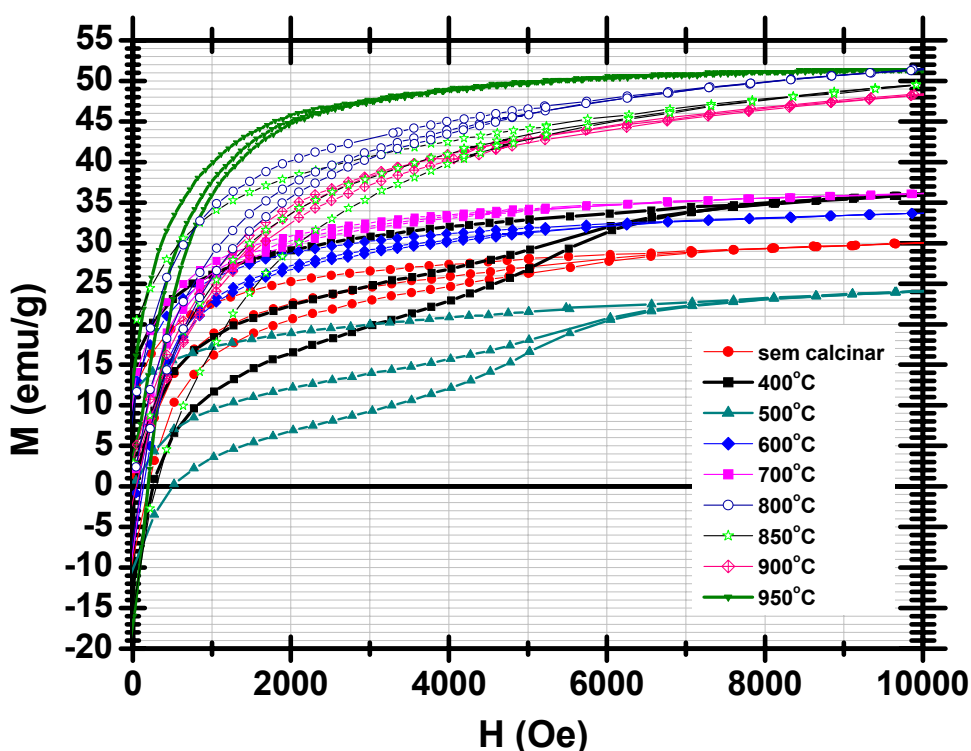


Figura 43 – Magnetização máxima atingida pelo pó de ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  em função da temperatura de calcinação do gel precursor.

O pó calcinado a 950°C, atinge magnetização de saturação de 52,39 emu/g e este é o maior valor alcançado nas estudadas temperaturas de calcinação do gel precursor.

A Figura 44 mostra a enorme variação do campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura de calcinação, evidenciando que o pó calcinado a  $500^\circ\text{C}$  apresenta  $H_c$  da ordem de 500 Oe, enquanto que a  $950^\circ\text{C}$  o valor é de 170 Oe.

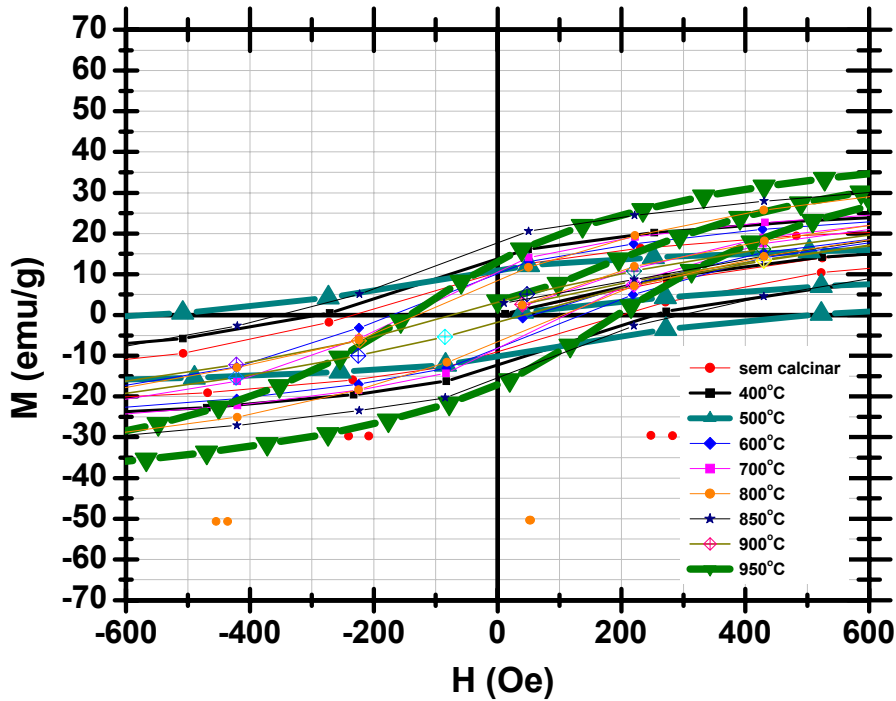
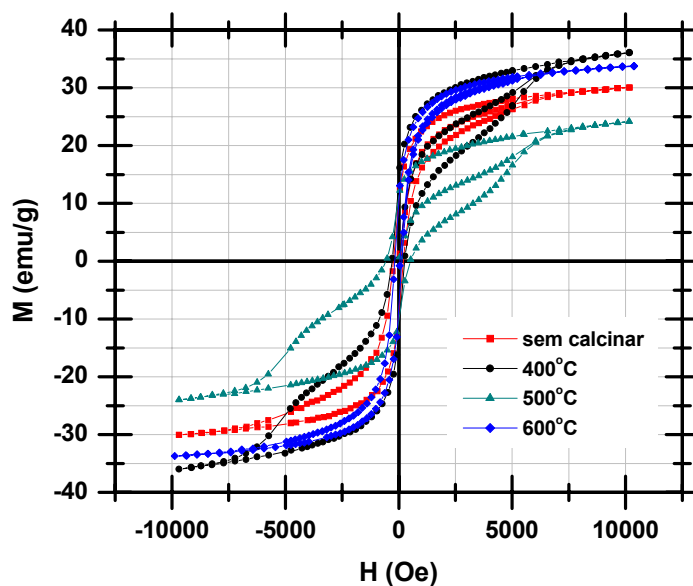


Figura 44 – Variação do campo coercivo com a temperatura de calcinação.

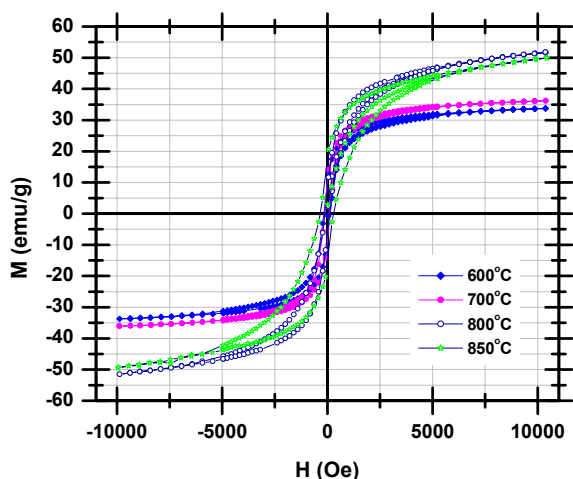
A Figura 45 mostra que em temperaturas menores ( $80^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ ) a magnetização de saturação não é atingida e os perfis de curvas de histerese indicam que as amostras são compostas por materiais multi-fásicos, o que foi confirmado por DRX.



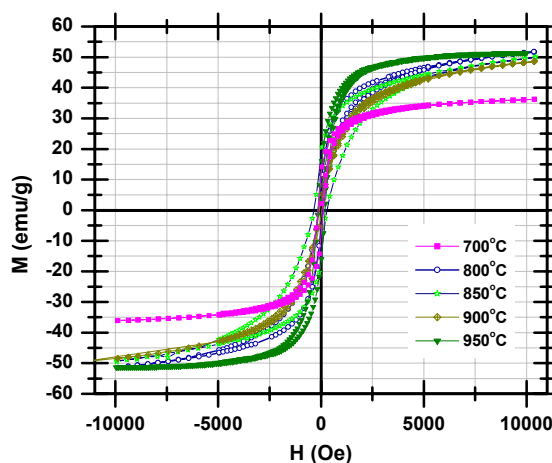


**Figura 45 –** Curvas de histerese para o material somente seco a 80°C e calcinado a 400, 500 e 600°C.

As Figuras 46 e 47 mostram (comparativamente) em maiores detalhes, as curvas obtidas nas demais temperaturas e, a partir delas pode-se verificar que o aumento da temperatura de calcinação aumentou efetivamente a magnetização máxima atingida e diminuiu o campo coercivo, o que está associado à formação gradativa da fase tipo Z.



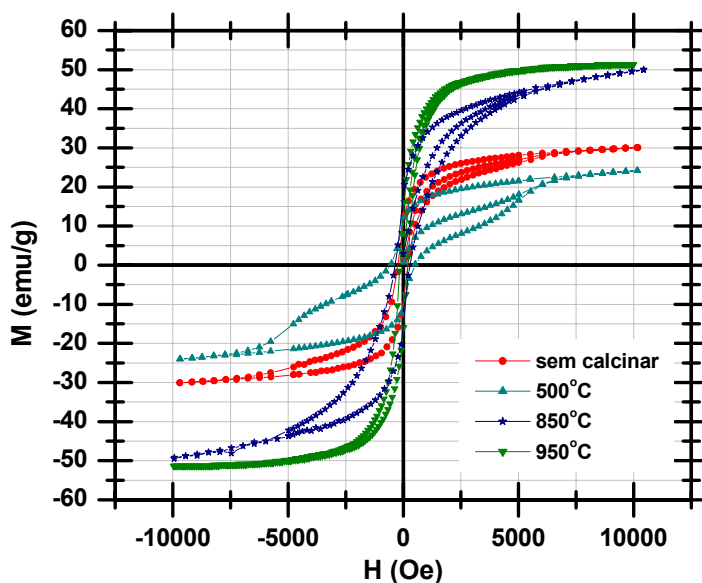
**Figura 46 –** Curvas de histerese obtidas para o material calcinado a 600, 700, 800 e 850°C.



**Figura 47 –** Curvas de histerese obtidas para o material calcinado a 700, 800, 850 e 950°C.

A Figura 48 revela a enorme diferença entre os materiais sem calcinar (o gel seco a 80°C) e calcinado a 500, 850 e 950°C. O complexo citrato de bário-cobalto-ferro

apresenta características magnéticas mesmo sem calcinação, podendo ser considerado um magneto mole.



**Figura 48 –** Curvas de histerese para o material sem calcinar e calcinado a 500, 850 e 950°C.

Com a elevação da temperatura de calcinação e conseqüentes mudanças de fase associadas, todas as curvas de histerese sofrem modificações. No pó calcinado a 500°C, observa-se uma curva de histerese larga, possivelmente associada à presença de hexaferrita de bário tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). No pó calcinado a 850°C, esta curva já é bem mais estreita o que está associado às fases magneticamente moles tipo Y ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) e tipo Z ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ). A hexaferrita de bário tipo Z no produto de calcinação a 950°C já é a fase majoritária e a curva de histerese apresenta saturação magnética sendo característica de materiais ferrimagnéticos moles.

#### 4.1.5.2. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES

O estudo da influência dos íons substituintes ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) na magnetização de saturação e campo coercivo foi realizado com pós de todas as hexaferritas calcinados a  $950^\circ\text{C}$ , uma vez que nesta temperatura a fase obtida é única e, o que efetivamente distingue as curvas de histerese são os íons substituintes presentes.

A Figura 49 ilustra os perfis das curvas de histerese para as composições em estudo.

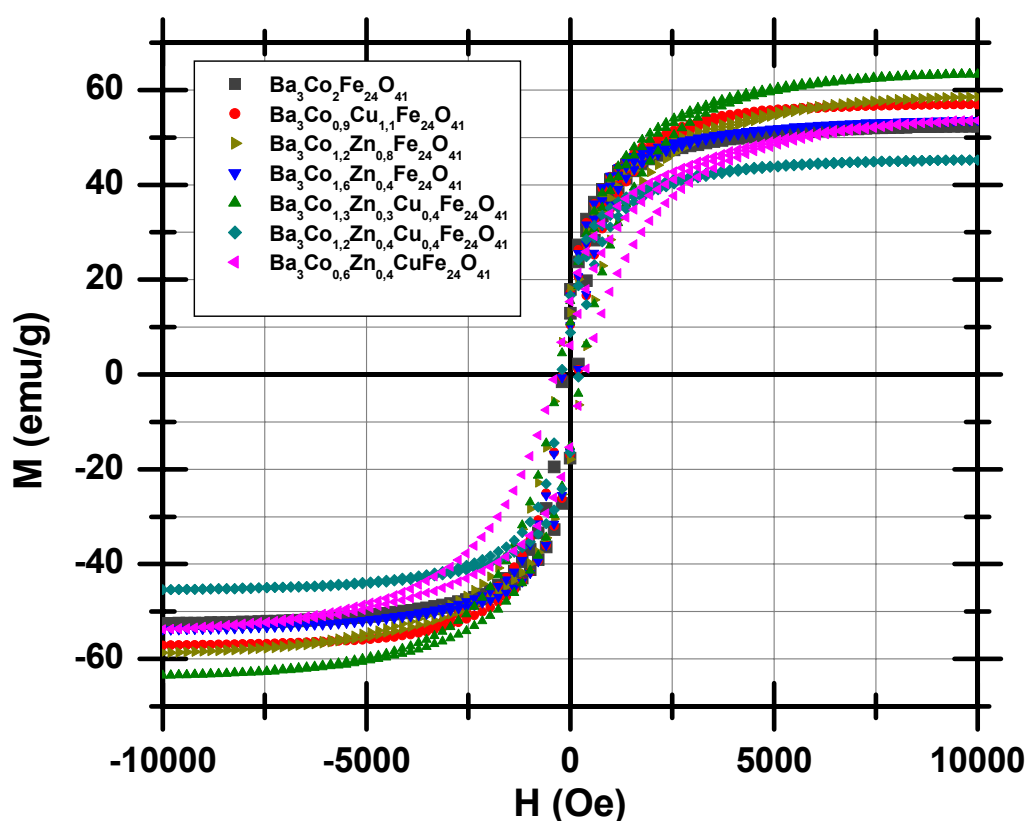


Figura 49 – Curvas de histerese magnéticas para os pós das ferritas calcinados a  $950^\circ\text{C}$ .

A Figura 50 mostra a magnetização de saturação alcançada por cada uma das ferritas em estudo, revelando mudanças significativas de acordo com os íons substituintes utilizados. A hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  é a que apresenta o maior valor de magnetização de saturação (63,34  $\text{emu/g}$ ), o que é muito interessante,

principalmente quando se observa que a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , cuja composição é bem próxima, é a que apresenta o menor valor de todos (45,22 emu/g).

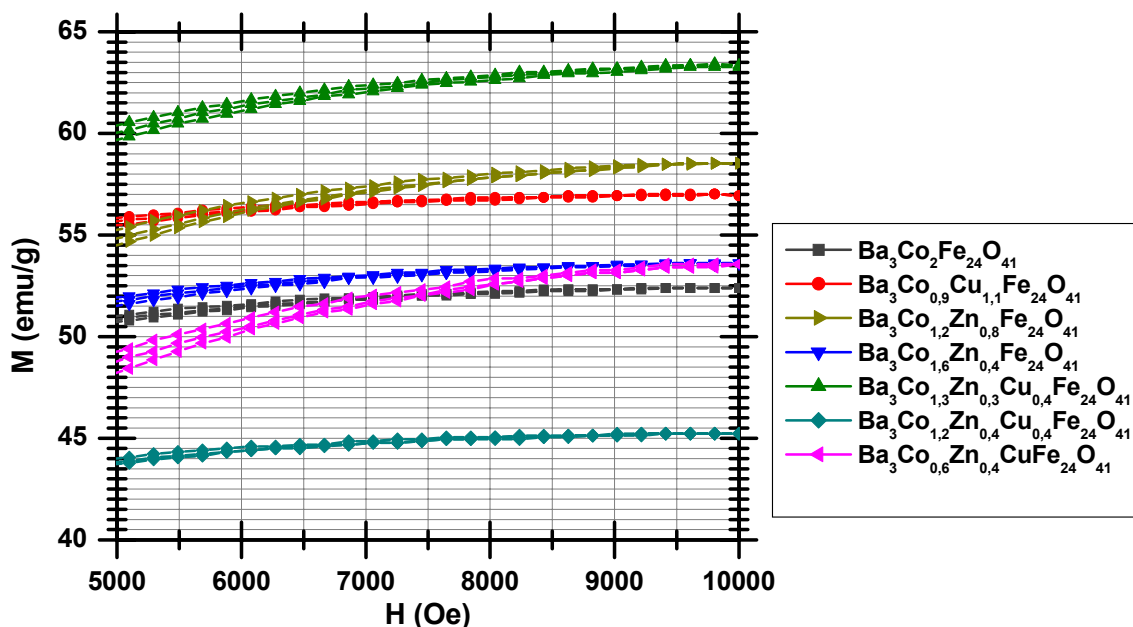


Figura 50 – Magnetização de saturação para as diferentes composições em estudo.

Zhang [33] estudou as propriedades magnéticas de diversas composições de hexaferritas  $\text{Co}_2\text{Z}$  substituídas com  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de fórmula geral  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0,8-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , com  $x$  variando entre 0 e 0,5, e observou comportamento similar, para tais composições. A magnetização de saturação determinada em seu trabalho para a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  foi de 53 emu/g e de 46 emu/g para  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Segundo a literatura, existe um valor ideal para a substituição de  $\text{Zn}^{2+}$  nesta hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0,8-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que é exatamente  $x = 0,15$ , ou seja, os melhores resultados esperados seriam para a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , o que corrobora com os resultados apresentados na Figura 50.

A hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  corresponde àquela com  $x = 0,2$ , para a qual o valor de magnetização esperado é menor, corroborando os resultados obtidos.

Uma vez que a estrutura da hexaferrita tipo Z é extremamente complexa, uma pequena variação na estequiometria pode significar grandes mudanças em termos de propriedades magnéticas observadas e, isto é exatamente o que se observa no caso específico destas duas composições, onde a introdução de íons  $Zn^{2+}$  eleva a magnetização de saturação, porém acima de determinado valor considerado como ideal ( $x = 0,15$ ), o comportamento pode ser inverso.

A Figura 51 mostra a variação do campo coercivo em função da composição. De forma análoga àquela observada quanto à magnetização de saturação, o campo coercivo varia com os substituintes empregados. A Tabela 14 mostra de forma resumida os valores observados de magnetização de saturação e campo coercivo para os pós das hexaferritas sintetizadas, que foram obtidos a partir dos dados apresentados nas Figuras 49, 50 e 51.

A rigor, o campo coercivo deve ser menor do que o observado nestas figuras, pois as partículas deveriam estar orientadas magneticamente para definir-se o campo coercivo. Por isso, os resultados observados nesta análise são distintos dos obtidos para a amostra orientada sob a influência de um campo magnético, cujos resultados são discutidos na seção 4.2.7.

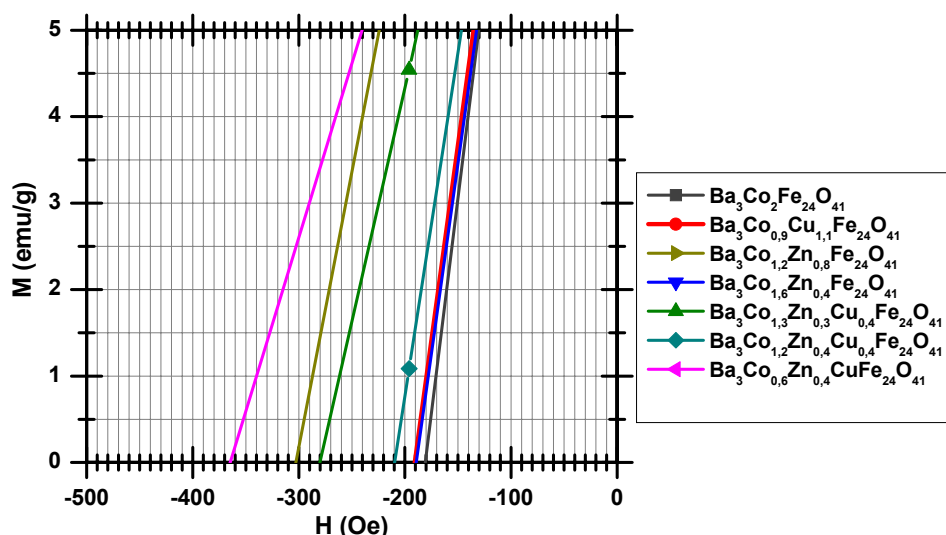


Figura 51 – Variação do campo coercivo com as composições em estudo.

Tabela 14 – Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) para as hexaferritas de bário tipo Z obtidas.

COMPOSIÇÃO DA HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO Z	$M_s$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
$Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$	52,39	180,97
$Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$	56,93	190,52
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$	58,53	302,58
$Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	53,61	188,53
$Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	63,34	279,90
$Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$	45,22	208,98
$Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$	53,55	364,72

As curvas de histerese dos pós de hexaferritas sintetizadas foram convenientemente agrupadas a fim de verificar a influência dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  quando substituídos no lugar de  $Co^{2+}$  na hexaferrita tipo Z.

Em geral, a substituição do íon  $Co^{2+}$  pelos íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  provocou um aumento da magnetização de saturação. Num teor constante de íons  $Zn^{2+}$ , o aumento do teor de  $Cu^{2+}$  acarretou uma maior magnetização de saturação, como mostrado na Figura 52.

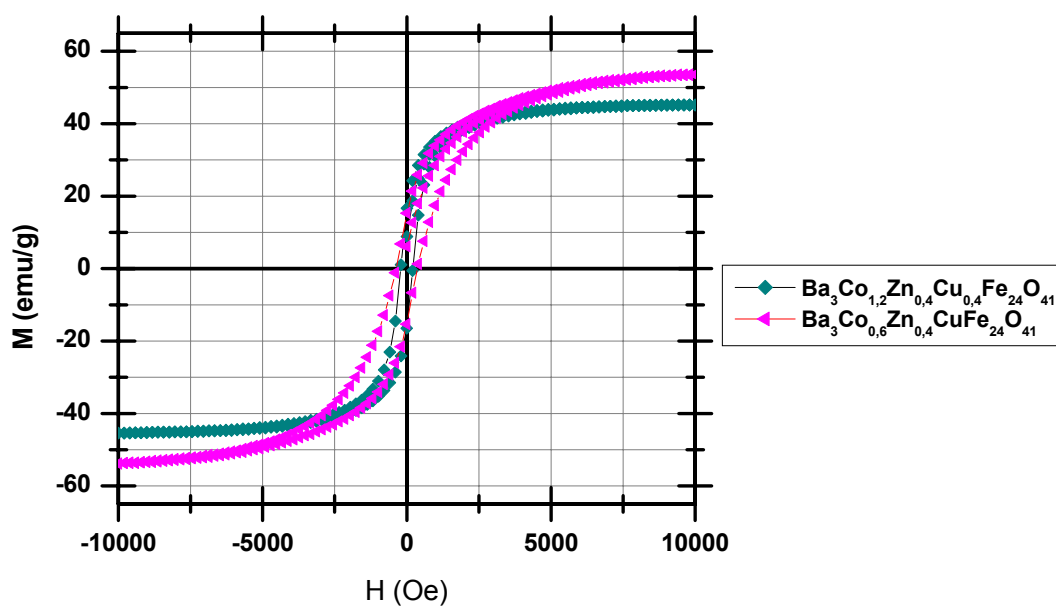


Figura 52 – Variação das propriedades magnéticas com a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nas hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A Figura 53 mostra que a redução do teor de  $\text{Co}^{2+}$  (com aumento do teor de  $\text{Zn}^{2+}$ ) em hexaferritas não substituídas com  $\text{Cu}^{2+}$ , resulta no aumento da magnetização de saturação e da força coerciva. Ou seja, a magnetização de saturação também cresce com o aumento do teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  em relação àquele de  $\text{Co}^{2+}$ .

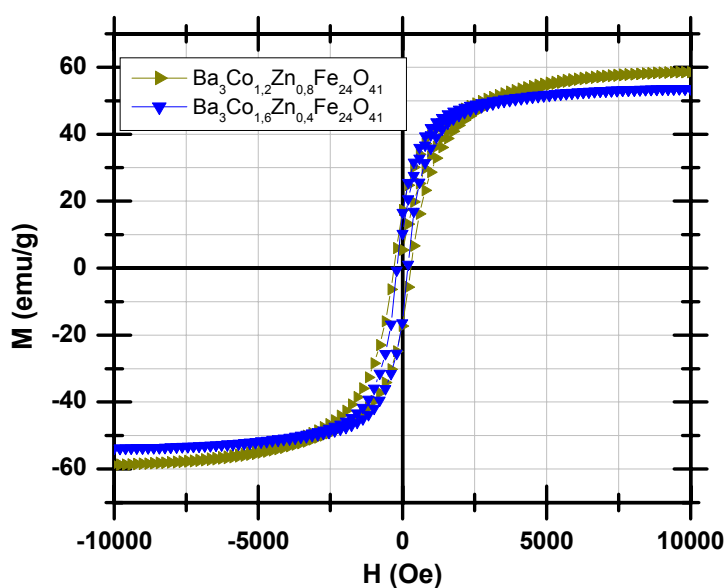


Figura 53 – Curva de histerese para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A Figura 54 mostra comportamento similar para a substituição com  $\text{Cu}^{2+}$  tendo como parâmetros de comparação as curvas de histerese das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

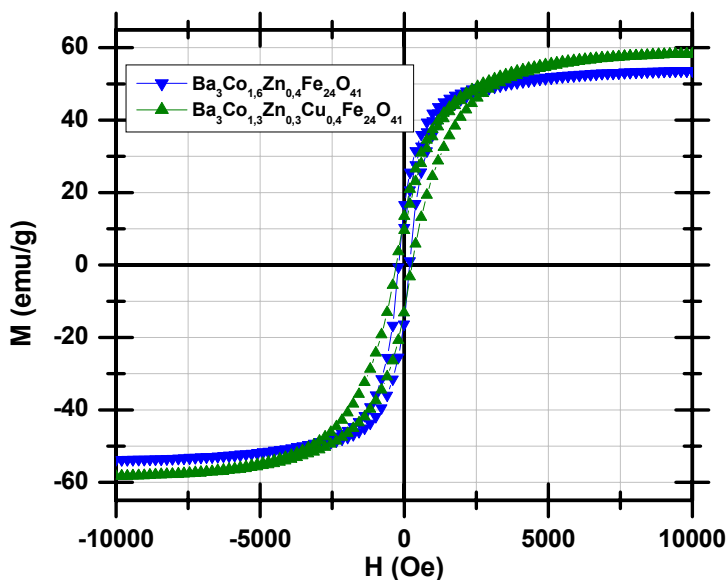


Figura 54 – Curvas de histerese para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A Figura 55 apresenta as curvas de histerese para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , revelando, novamente, que a magnetização de saturação cresce com o aumento do teor de  $\text{Zn}^{2+}$ . A hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta magnetização de saturação menor do que as demais, o que evidencia o crescimento da magnetização de saturação com a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .



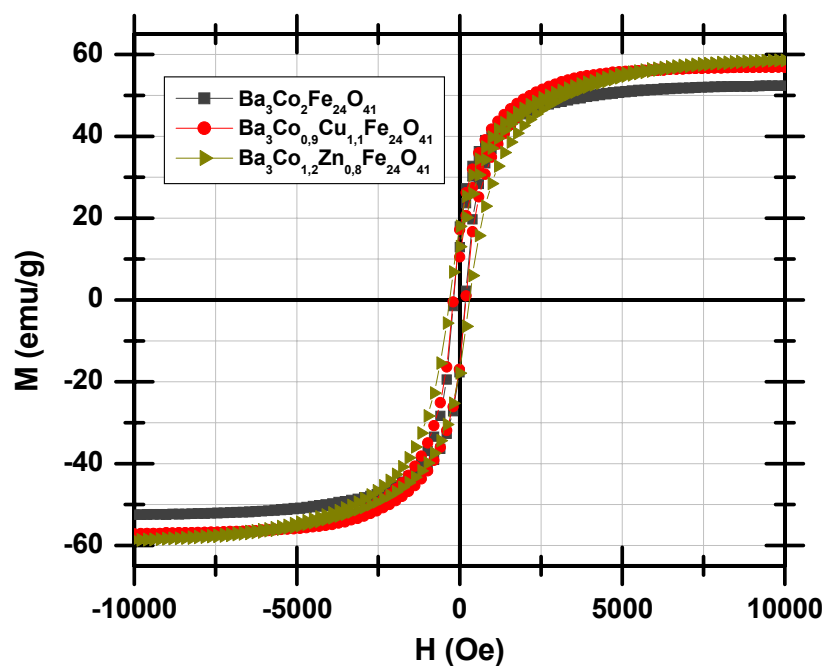


Figura 55 - Curvas de histerese para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Como esperado, os íons  $\text{Zn}^{2+}$ , ao entrarem nos sítios tetraédricos, fazem com que as interações fortes Fe-Fe, que dominam a magnetização de saturação, sejam substituídas por interações Zn-Fe e conseqüentemente, a magnetização das ferritas cresce.

Efeito similar é observado na incorporação de  $\text{Cu}^{2+}$ . Quando íons  $\text{Cu}^{2+}$  entram na rede intersticial, eles preferem interstícios tetraédricos; há uma distorção na rede do campo cristalino, o que dificulta o movimento dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  entre as duas subredes (A e B) e observa-se uma elevação da magnetização de saturação em função da substituição com estes íons.

#### 4.1.5.3. CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E AS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS

A partir destas propriedades magnéticas das hexaferritas de bário tipo Z podem ser feitas considerações acerca de suas propriedades de absorção de radiação eletromagnética, pois quando a frequência da radiação está próxima da frequência de ressonância ( $f_{res}$ ) do material, a amostra absorve energia da radiação nesta frequência e, este valor de  $f_{res}$  pode ser estimado a partir das propriedades magnéticas.

A hexaferrita de bário tipo Z é magneticamente mole e a Equação 39 indica seu uso promissor em frequências altas, mas inferiores a 3 GHz, pois o pequeno valor de campo coercivo ( $H_c$ ) implicaria em menores valores de permeabilidade ( $\mu$ ) e menores frequências de ressonância em relação à hexaferrita de bário tipo M ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), por exemplo.

É importante observar que a permeabilidade inicial é determinada pela magnetização de saturação ( $M_s$ ) e pela energia magnetocristalina ( $K_1$ ) do material, de acordo com a Equação 46 [55].

$$\mu_i = \frac{M_s^2}{K_1} \quad (46)$$

À medida que o teor de cobalto na hexaferrita cresce, a magnetização de saturação (Figura 55) e a permeabilidade inicial ( $\approx M_s^2/K_1$ ) decrescem, aumentando a frequência de ressonância.

Pode-se inferir que o aumento da energia magnetocristalina (ou constante de anisotropia) aumentará a frequência de ressonância na ferrita, já que esta última é diretamente proporcional à primeira. Por outro lado, o aumento de  $K_1$  reduz a permeabilidade no material, e pela lei de Snoek, a frequência de ressonância decresce.

Segundo a lei de Snoek (Equação 47), a frequência de ressonância é inversamente proporcional à permeabilidade magnética [59]:

$$(\mu - 1).f_{res} = \frac{4\gamma M_s}{3} \quad (47)$$

Snoek propôs a existência de um valor fixo independente da estequiometria da ferrita, o limite de Snoek, que implicaria não ser possível construir um absorvedor de ferrita com espessura menor que 8 mm. A espessura deste absorvedor (t) seria dada pela Equação 48, onde c é a velocidade da luz:

$$t \cong \frac{c}{2\pi(\mu - 1).f_{res}} \quad (48)$$

Segundo esta teoria, seria possível deslocar a frequência de ressonância do material no sentido das frequências elevadas simplesmente pela modificação da anisotropia, porém, não seria possível modificar a espessura do absorvedor. Posteriormente, esta teoria foi reformulada, reconhecendo a possibilidade de reduzir a espessura do absorvedor.

A absorção de microondas nas proximidades da banda-X, principalmente nas frequências de operação de radares especiais para aquisição de alvos (6 - 12 GHz) e na de comunicação por satélites (9-12 GHz) depara-se com uma escassez de materiais com valores de permeabilidade maiores que do que a unidade, importantes na produção de revestimentos finos e de banda larga.

Hexaferritas de bário tipo M ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) atendem ao requisito de valor de permeabilidade maior que a unidade, porém apresentam absorção em apenas uma estreita faixa de frequências na banda-X ou, não apresentam absorção satisfatória (uma vez que sua frequência de ressonância é da ordem de 45 GHz, muito superior ao da faixa de interesse); por isso, são feitas substituições a fim de alterar sua frequência de ressonância.

Uma das maneiras de alcançar este último objetivo é modificando a anisotropia da ferrita, isto é, diminuindo o campo anisotrópico e, conseqüentemente, diminuindo a freqüência de ressonância.

Dados da literatura [39-43, 64] indicam que a hexaferrita tipo Z,  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  apresenta  $f_{res}$  entre 1,3 e 3,9 GHz, enquanto que as substituídas com outros íons (como  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , que implicam no aumento de  $M_s$ ) apresentam freqüências de ressonância menores, mas ainda situadas na faixa UHF.

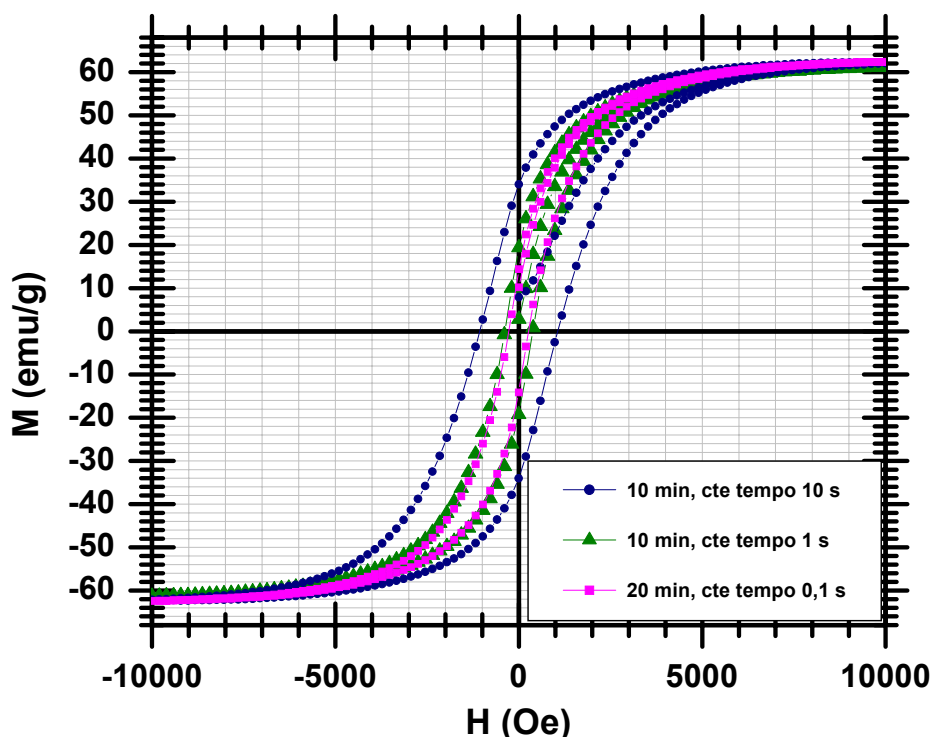
Desta forma, a absorção máxima das hexaferritas de bário tipo Z deveria estar situada fora da faixa original (2,6- 4,0 GHz e 8-16 GHz) de interesse para aplicações em absorvedor de microondas que se tinha em mente no início desta Pesquisa de Tese. Contrariando esta expectativa, os valores de absorção para as composições aqui testadas (vide seção seguinte) são satisfatórios (absorção superior a 87% na mesma faixa de freqüências elevadas).

É importante, salientar que se houvesse disponível a adequada infra-estrutura de análise para avaliar a absorção de microondas em freqüências menores (na faixa de MHz) os resultados deveriam ser ainda melhores, o que abre uma ampla possibilidade para uso destes materiais, justificando os estudos muito recentes de seu uso em MLCI (chip indutor multicamada), que também atua na supressão de interferência eletromagnética em MHz (próxima à freqüência de ressonância natural destes materiais).

Observou-se durante o trabalho experimental de magnetometria de amostra vibrante que a constante de tempo utilizada na aquisição dos dados de  $M \times H$  pode levar à obtenção de falsos resultados.

A Figura 56 exemplifica esta questão e pela análise de magnetometria de amostra vibrante da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , utilizando-se exatamente a

mesma amostra e tendo sido modificados unicamente os parâmetros de aquisição de dados. Observa-se que a curva obtida em 10 minutos com constante de tempo de 10 segundos é completamente diferente das outras, induzindo equivocadamente ao pensamento de que a amostra apresentaria um campo coercivo igual quase que ao dobro do valor real.



**Figura 56 – Curvas de magnetização para a amostra  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  obtida com diferentes valores de constante de tempo.**

Verificou-se que quanto menor a constante de tempo utilizada, tanto mais reproduzíveis eram os resultados obtidos e por isso, as curvas de histerese para todas as amostras de hexaferritas (que foram apresentadas nas seções anteriores desta Tese) foram analisadas em tempo de 10 minutos e com constante de tempo de 0,01 segundos.

Reiterando o exposto, a Figura 57 mostra a variação da curva de histerese, sendo que todas as curvas foram obtidas em 10 minutos variando-se somente a constante de tempo.

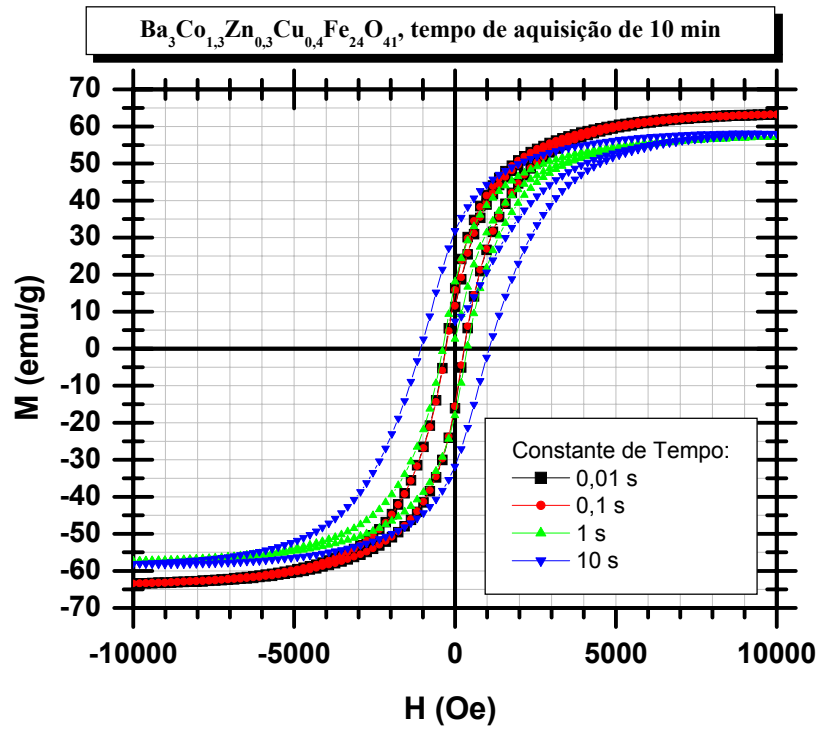


Figura 57 – Curvas de magnetização para a amostra  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  obtida em 10 minutos variando-se a constante de tempo.

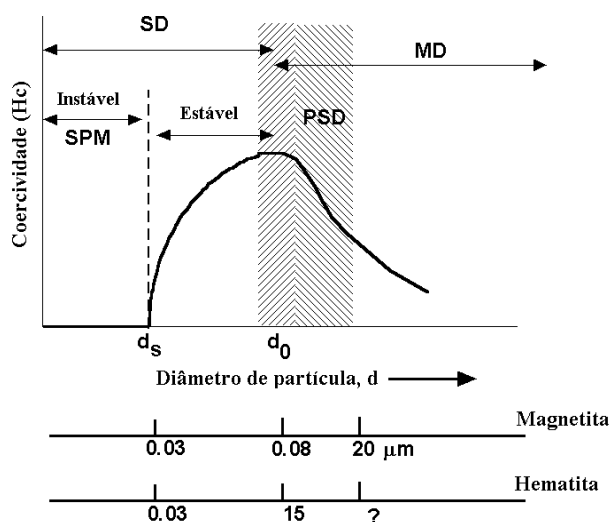
#### 4.1.6. CURVAS DE HISTERESE PELA MAGNETOMETRIA DE EXTRAÇÃO

Os sistemas magnéticos nanoscópicos apresentam uma grande variedade de propriedades físicas interessantes e formam um conjunto singular para o estudo de diversos problemas em física do estado sólido, como o superparamagnetismo, a cinética de nucleação e crescimento de grãos [62, 63].

O comportamento magnético de um material depende do seu tamanho de partícula:

- (a) SPM: superparamagnético;
- (b) SD: monodomínio;
- (c) PSD: pseudo-monodomínio;
- (d) MD: multidomínio.

Um dado material apresentará valor máximo de coercividade na região de monodomínio. Para partículas de tamanhos justo maiores do que aquele correspondente ao monodomínio a coercividade decrescerá à medida que houver a divisão da partícula em domínios, com o aumento de seu tamanho. Em partículas monodomínio menores do que um determinado valor ( $d_0$ ), a coercividade também decresce com a diminuição do tamanho de partícula devido a efeitos de randomização da energia térmica [62]. A Figura 58 mostra o comportamento da coercividade com o tamanho de partícula, evidenciando o exposto acima.



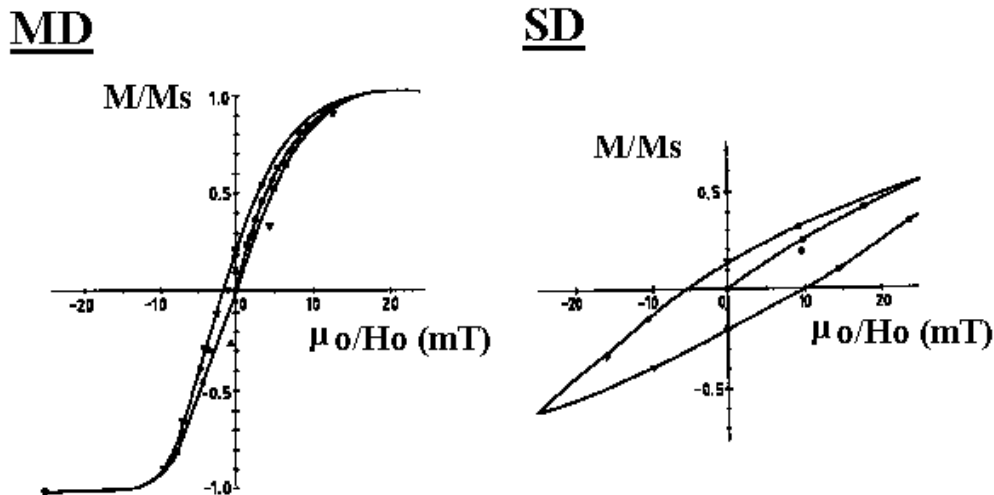
**Figura 58 – Variação do campo coercivo com o tamanho de partícula [62].**

À medida que o tamanho da partícula decresce dentro da faixa multidomínio (MD), a coercividade decresce até um máximo em um tamanho crítico de partícula, onde não é mais possível acomodar-se uma parede de domínio e a partícula só poderá existir como monodomínio (SD).

A mudança da magnetização de partículas multidomínio (MD) requer a translação das paredes de domínio, que é um processo energeticamente fácil e observado em campo magnético relativamente pequeno. Por outro lado, só há uma maneira de magnetizar uma partícula monodomínio (SD) que é pela rotação da magnetização, um processo energeticamente difícil.

Desta forma, partículas multidomínio (MD) são magneticamente moles e partículas monodomínio (SD) são duras. A Figura 59 apresenta exemplo de curvas características deste dois comportamentos:





**Figura 59 – Curva de histerese para partícula multidomínio (MD) e monodomínio (SD) [62].**

O tamanho crítico para o comportamento monodomínio (SD) depende de diversos fatores, tais como a magnetização de saturação e a forma da partícula. A melhor estimativa deste tamanho de transição da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é de 80 nm, enquanto que o tamanho de partícula da transição SD a MD da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é muito superior a 15  $\mu\text{m}$ , porque a sua magnetização de saturação é cerca de 200 vezes menor do que aquela da magnetita [62].

O decréscimo do tamanho de partícula dentro da faixa de monodomínio e de dimensões nanométricas é acompanhado pelas quedas da remanência e da coercividade que se anula em um segundo tamanho crítico,  $d_s$ , abaixo do qual a partícula é dita superparamagnética (SPM).

A forma da curva de histerese para pós de partículas SPM é extremamente fina e o comportamento é próximo ao de materiais paramagnéticos, porém, os grãos apresentam elevados momentos magnéticos.

Cabe lembrar que um material paramagnético apresenta susceptibilidade magnética ( $dM/dH$ ) positiva, isto é, a magnetização induzida na substância pelo campo magnético aplicado ( $H$ ) tem a mesma direção que este.

É difícil discernir grãos superparamagnéticos (SPM) de partículas multidomínio (MD) baseado nas propriedades de histerese determinadas pelas medições feitas à temperatura ambiente [62, 63]. Mudanças significativas nos parâmetros da curva de histerese decorrentes da variação da temperatura de medição à 300 K para 50 K podem ser úteis na determinação da contribuição superparamagnética (SPM).

O comportamento das curvas de magnetização do pó, em função da temperatura (4,2 K a 300 K), foi analisado usando a amostra  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , que havia apresentado o maior valor de magnetização de saturação determinado por MAV à temperatura ambiente (63,34 emu/g) e, um campo coercivo considerável ( $\approx 280$  Oe).

As análises restringiram-se a esta amostra devido ao fato de que cada análise em uma determinada temperatura consome cerca de 150 minutos, ou seja, para obtenção de curvas em seis temperaturas escolhidas (4,2 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K e 300 K) o tempo de uso do equipamento seria demasiado grande, inviabilizando seu emprego.

A análise foi conduzida no equipamento PPMS Modelo 6000 do Instituto de Física da UFRJ, que permite o estudo de magnetização, susceptibilidade, resistividade elétrica e magneto-resistência, com boa precisão até a temperatura de liquefação do hélio (4,2 K) ou ainda menor (1,9 K), com possibilidade de aplicação de campo de até 9 T (90000 Oe); no MAV o campo máximo aplicado é de 1 T (10000 Oe).

A Figura 60 mostra as curvas de histerese obtidas neste magnetômetro de extração, evidenciando o aumento da magnetização de saturação com a diminuição da

temperatura. A amostra utilizada em todas as análises foi a mesma com massa de 0,0251 g.

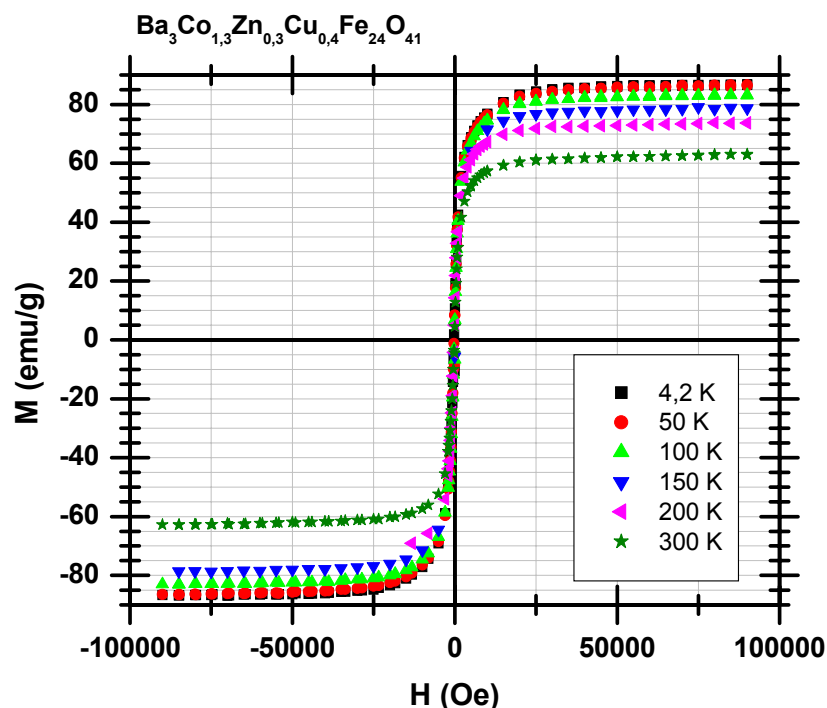


Figura 60 – Curvas de magnetização para a amostra  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  em diferentes temperaturas (4,2 K a 300 K) obtidas por magnetometria de extração.

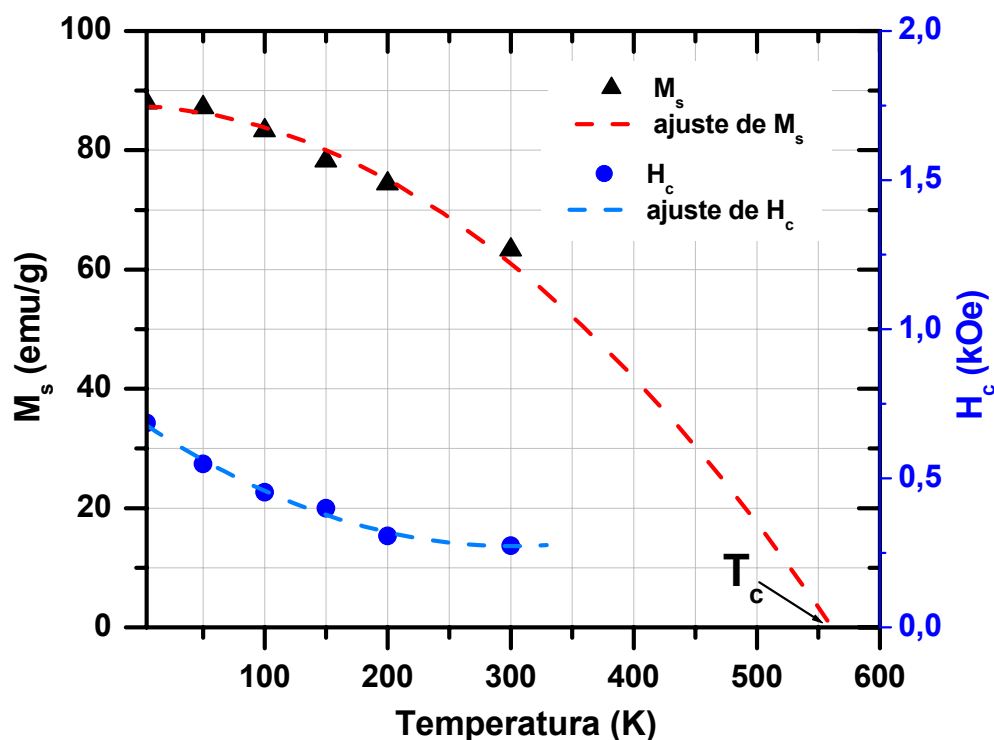
A Tabela 15 mostra os valores de magnetização de saturação e de campo coercivo alcançados pelo pó da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  em cada uma das temperaturas consideradas.

Tabela 15 – Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) para a amostra  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  na forma de pó, obtidos por magnetometria de extração (campo máximo de 90 kOe).

TEMPERATURA (K)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)
4,2	685,10	87,93
50	548,51	87,15
100	453,18	83,32
150	399,45	78,21
200	307,12	74,38
300	273,50	63,34

A Temperatura de Curie ( $T_c$ ) é outro parâmetro importante a ser avaliado, uma vez que nesta temperatura a agitação térmica dos elétrons destrói o acoplamento magnético e a ferrita deixa de ser magnética.

A partir dos resultados da Figura 60 e da Tabela 15 foi construído o gráfico da Figura 61, que mostra a variação de  $M_s$  e  $H_c$  com a temperatura.



**Figura 61 – Dados experimentais de magnetização de saturação e campo coercivo em função de temperatura para a hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .  $T_c$  indica a Temperatura de Curie estimada para o material.**

Não foi possível a determinação experimental da temperatura de Curie para o material devido a limitações do equipamento utilizado, mas como mostra a Figura 61 estima-se um valor de  $T_c = 560$  K, que está próximo àquele determinado experimentalmente por Zhang [33] para este material obtido pelo método de mistura de pós ( $T_c = 550$  K).

Um sistema superparamagnético ideal apresenta uma característica marcante: as curvas de magnetização, medidas a diferentes temperaturas, se sobrepõem quando

graficadas contra  $H/T$ . Porém, na prática, existem diversas complicações, sendo comum, por exemplo, a presença de uma distribuição de momentos magnéticos dentro da amostra devido aos tamanhos de partículas variados.

As interações magnéticas em sistemas nanocristalinos afetam os resultados experimentais. No caso de partículas não interagentes, é esperado que as curvas de histerese  $M/M_s$  versus  $H/T$  se sobrepusessem de acordo com a curva de Langevin, o que geralmente não ocorre a menos que se trate dos superparamagnetos perfeitos [64].

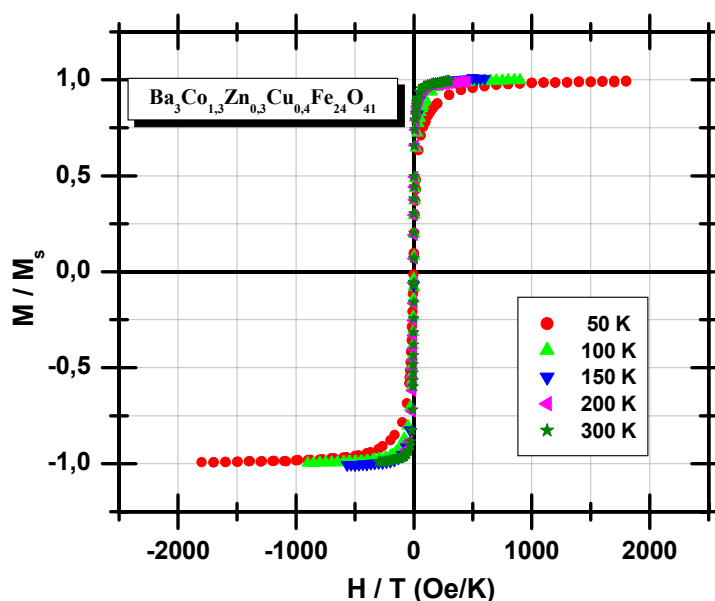
A lei de Langevin pode ser explicitada em função da magnetização de saturação ( $M_s$ ), da constante de Boltzman ( $k_B$ ), da permeabilidade magnética ( $\mu$ ) e da temperatura absoluta ( $T$ ) pela equação 49:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (49)$$

Os desvios da lei de Langevin são atribuídos à interações entre as partículas, à presença de partículas bloqueadas ou à anisotropias relativamente altas [59].

O sistema estudado ( $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) segue a lei de Langevin para temperaturas até 50 K, como mostra a Figura 62 e, portanto, há uma contribuição de comportamento superparamagnético típico associado aos resultados obtidos e que merece destaque.

A curva de histerese normalizada referente à temperatura de 4,2 K, não é sobreponível às demais e, possivelmente, devem estar ocorrendo efeitos devidos à presença de interações magnéticas no sistema. Uma possível forma de tratar os efeitos das interações é através do acréscimo de uma temperatura  $T^*$  à temperatura real no argumento da função de Langevin [64] que, no entanto, foge ao escopo desta Tese.



**Figura 62 – Ciclos de histerese normalizados pela magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função de  $H/T$  para a amostra  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .**

O modelo superparamagnético geralmente não consegue explicar sozinho o comportamento magnético macroscópico de um sistema de nanopartículas magnéticas. Pode-se atribuir essa discrepância às interações magnéticas dipolares, que podem provocar alterações significativas nas propriedades magnéticas do sistema.

É extremamente difícil modelar um sistema tão complexo, mas simulações numéricas utilizando o método Monte Carlo têm demonstrado que de fato as interações dipolares podem ter um papel fundamental no comportamento macroscópico do sistema de nanopartículas [63].

Além disso, no caso específico da amostra estudada, esta é constituída por partículas de alguns nanômetros associadas a outras de cerca de 100 nm, como determinado pela Microscopia Eletrônica de Transmissão do pó apresentada na Figura 39. Ou seja, há um comportamento superparamagnético (SPM) associado ao comportamento de monodomínios (SD) magnéticos, pseudo-monodomínios (PSD) ou de multidomínios (MD), já que as partículas apresentam tamanhos variados dentro da faixa nanométrica.

Isto pode ser bem compreendido pela observação atenta da Figura 58, onde os diâmetros críticos para partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estão representados. Partículas deste material com 20 nm apresentam um comportamento SPM. Outras com diâmetro entre 30 e 80 nm estão na região monodomínio (SD) e partículas com 100 nm, por exemplo, são pseudo-monodomínio (PSD).

Estes limites de tamanhos críticos para a hexaferrita de bário tipo Z ainda não são bem conhecidos e, portanto, a observação das curvas de histerese dos pós mostradas nesta Tese devem sempre ser associadas ao fato de serem representativas de pó nanométrico, obtido por rota química (Método do Citrato), já que o material obtido por outra rota (e, conseqüentemente, com outra distribuição de tamanhos de partículas) deve apresentar valores diferentes de  $M_s$  e  $H_c$  em decorrência das partículas serem diferentemente SPM, SD, PSD ou MD.

#### 4.1.8. DENSIDADE DOS PÓS

A Tabela 16 mostra os valores de densidade dos pós obtidos pela picnometria de hélio, evidenciando pequena variação entre as composições e que a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  é a que apresenta o maior valor.

**Tabela 16 – Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )  $\pm$  Desvio-padrão para as diferentes composições de hexaferritas de bário tipo Z sintetizadas.**

Composição da hexaferrita	Densidades ( $\text{g/cm}^3$ )	Desvio-Padrão( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,3390	0,0197
$\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,4885	0,0316
$\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,3953	0,0016
$\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,3028	0,0342
$\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,3297	0,0079
$\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	5,3758	0,0103
$\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$	5,4043	0,0081

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS**

Nesta seção, são abordados os resultados relativos aos compósitos de hexaferrita-policloropreno preparados para avaliar a absorção de microondas e hexaferrita-resina epóxi, para determinar a anisotropia magnetocristalina.

### **4.2.1. MEDIDAS DE REFLETIVIDADE DE COMPÓSITOS DE HEXAFERRITA-POLICLOROPRENO**

Utilizou-se o método de transmissão/reflexão (T/R) realizado em guias-de-onda para a determinação da refletividade (dB), com base nos valores de permeabilidade e permissividade complexas.

Os corpos-de-prova utilizados neste método possuem dimensões menores do que aquelas exigidas para medidas em espaço aberto, o que permitiu a realização de um estudo comparativo entre os diferentes materiais estudados, utilizando-se cerca de 40 g de cada pó de hexaferrita, que é uma quantidade muito inferior à necessária em medições em campo aberto.

Os compósitos ferrita-polímero foram obtidos através de mistura dos pós de hexaferrita de bário tipo Z com policloropreno, tendo sido utilizado carregamento de 80% em peso de ferrita para 20% em peso de polímero.

Os corpos de prova obtidos sob a forma de placas vulcanizadas foram cortados de acordo com as dimensões do porta amostra utilizado nas medições em guias de ondas, isto é, de 2,286 x 1,016 cm para as bandas X e Ku (8 a 16 GHz) e 7,50 x 3,50 cm para a banda S (2,6 a 4 GHz).

A espessura das amostras testadas não ultrapassou o limite de 1,50 mm, pois o analisador deve detectar ondas refletidas na superfície e as transmitidas pelo material



tendo sido mantida a homogeneidade possível a fim de assegurar uma penetração uniforme da onda eletromagnética incidente.

Os valores de refletividade das amostras com espessura superior a 1,50 mm foram obtidos por simulação computacional utilizando o software Matlab®, a partir dos valores experimentais de permeabilidade e permissividade complexas de amostras com as espessuras apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17 – Espessura das amostras testadas nos guias-de-ondas.**

Amostra	Espessura (mm)	
	Banda S (2,6 a 4,0 GHz)	Bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz)
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,39	1,30
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,40	1,04
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,48	1,00
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,30	1,30
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,45	1,06
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,44	1,02
<b>Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>CuFe<sub>24</sub>O<sub>41</sub></b>	1,50	1,21

A relação entre as medidas de refletividade (R em dB) e a porcentagem de radiação eletromagnética absorvida pelo material (% Abs) é apresentada na Tabela 18. São apresentados também os percentuais de redução da seção reta radar (RCS) [19].

**Tabela 18 – Relação entre as medidas de refletividade (R, dB) e as porcentagens de radiação eletromagnética absorvida pelo material (% Abs) e redução da seção reta radar (RCS, %).**

<b>R (dB)</b>	<b>Abs (%)</b>	<b>Redução de RCS para (%)</b>
0	0	0
-3	50,00	50
-6	75,00	25
-8	87,00	13
-10	90,00	10
-15	96,90	3,2
-20	99,00	1,0
-30	99,90	0,1
-35	99,97	0,03
-40	99,99	0,01

Um valor de refletividade de  $-8$  dB corresponde a uma absorção da radiação eletromagnética de 87,00% e uma redução da RCS para 13% e, este foi o valor considerado como limite para que o material fosse considerado como um bom RAM (material absorvedor de radar).

#### 4.2.2. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES NAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS FERRITA-POLICLOROPRENO

A absorção de microondas é decorrente de variações simultâneas nos valores de permeabilidade e permissividade complexas para as diferentes composições estudadas e estas variações, por sua vez, são dependentes dos íons substituintes que constituem o material e da faixa de frequência analisada. Pelo exposto, foi inicialmente observado o comportamento das amostras de compósitos para a banda S e, posteriormente, para as bandas X e Ku.

#### 4.2.2.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz)

Os valores de permissividade complexa das amostras de compósitos variaram com as composições estudadas, o que deve-se principalmente aos íons substituintes presentes na composição das ferritas.

A Figura 63 apresenta a variação da parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência na banda S, observando-se um comportamento similar em forma, mas diferente em valor para cada frequência para todas as composições, exceto um valor mais elevado de  $\epsilon'$  exibido pela composição  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .

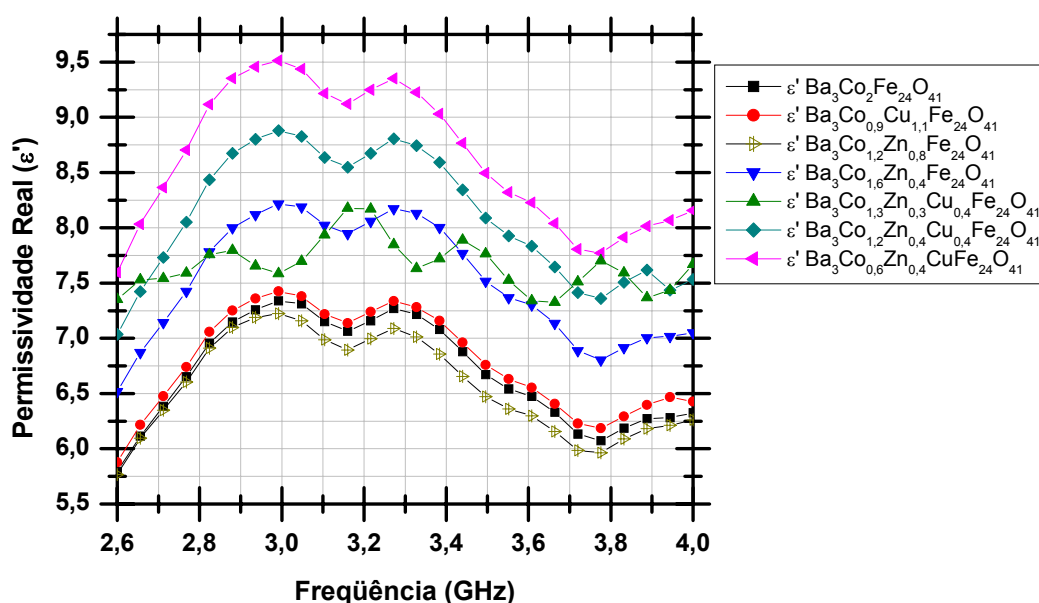


Figura 63 – Permissividade Real ( $\epsilon'$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.

A Figura 64 mostra os resultados da parte imaginária da permissividade complexa ( $\epsilon''$ ) evidenciando que as composições substituídas com cobre apresentam os valores mais elevados em toda a faixa de frequência considerada, exceto  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  em relação à  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  em frequências inferiores a 3,45 GHz.

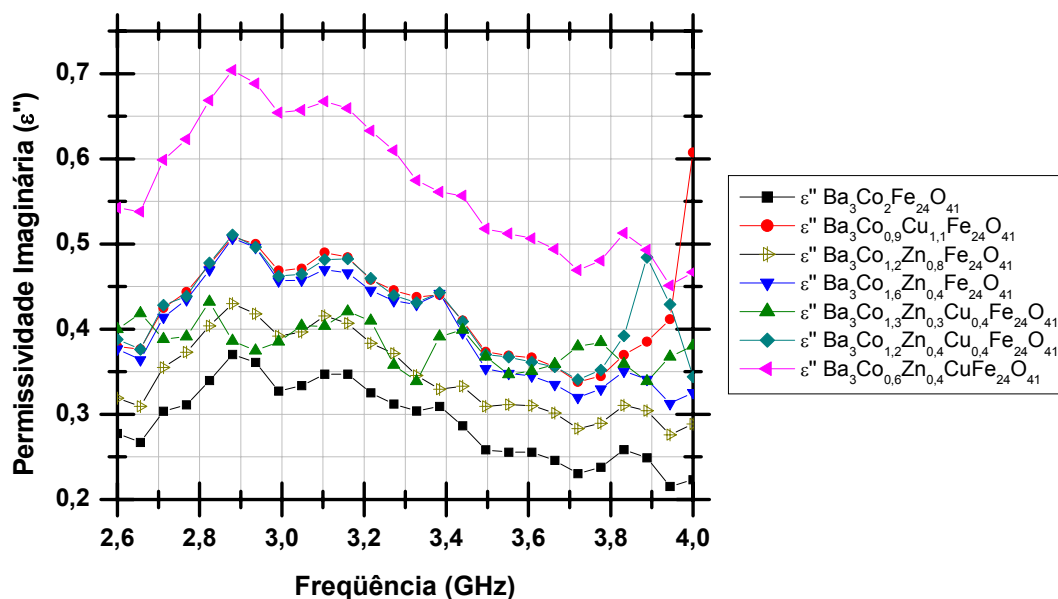


Figura 64 – Permissividade Imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.

A comparação entre os comportamentos das hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem a mesma quantidade de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , revela que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  faz com que a permissividade complexa aumente, fato evidenciado na Figura 65.

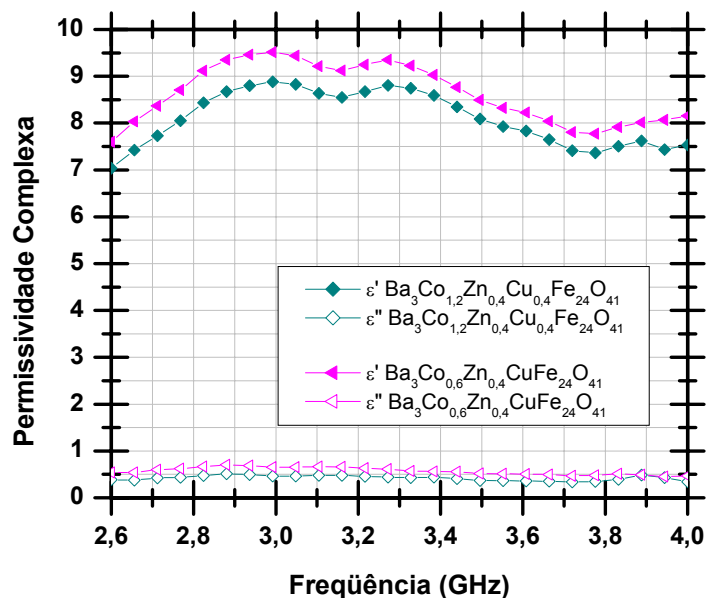
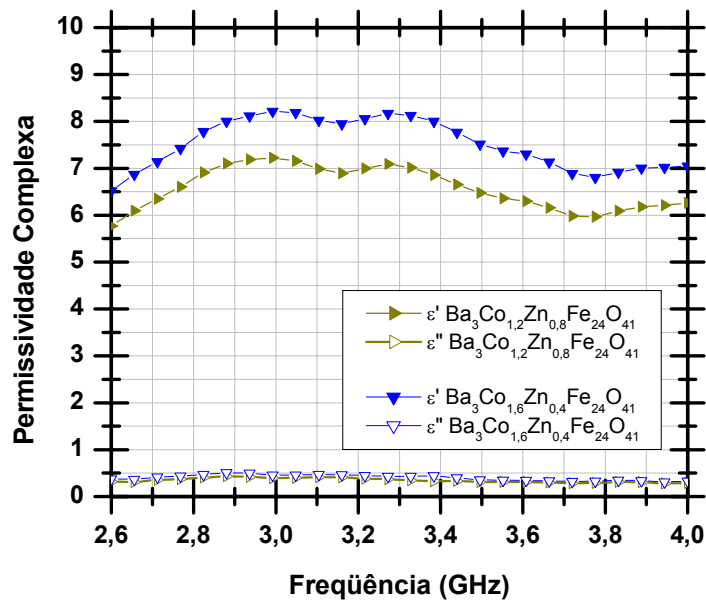


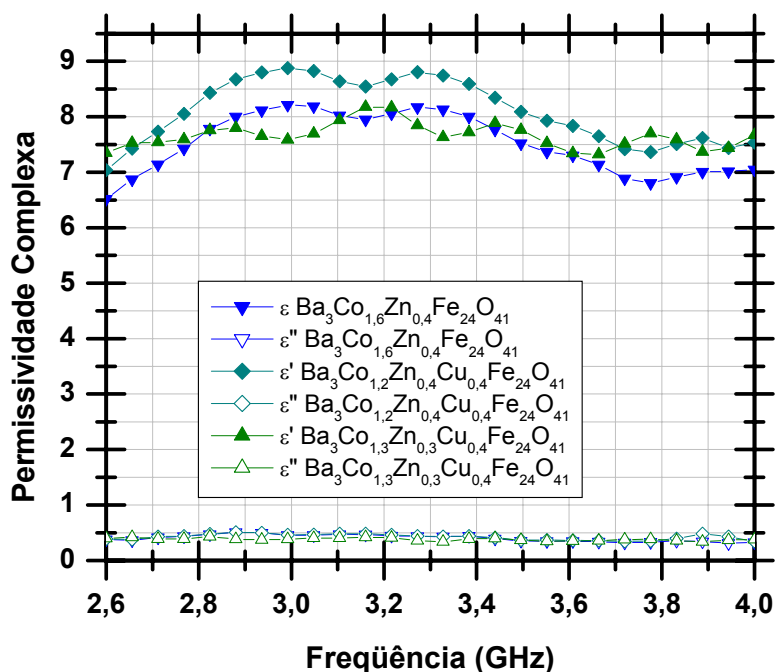
Figura 65 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Por outro lado, a comparação entre os comportamentos das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  (substituídas unicamente com  $\text{Zn}^{2+}$ ), revela que a introdução de íons  $\text{Zn}^{2+}$  fez com que a permissividade real diminuísse, como mostra a Figura 66. A parte imaginária da permissividade,  $\epsilon''$ , contudo, permaneceu praticamente inalterada nas frequências analisadas, o que está de acordo com o proposto por outros autores [65-67] para composições similares de hexaferritas de bário tipo Z substituídas com  $\text{Zn}^{2+}$  analisadas entre 0,1 e 6,0 GHz [31-33].



**Figura 66 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .**

A comparação dos comportamentos das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , revela que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  faz com que a permissividade complexa cresça, o que pode ser visto na Figura 67.



**Figura 67 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .**

Observa-se, também, que em ferritas duplamente substituídas e com iguais teores de  $Cu^{2+}$ , o aumento do teor de íons  $Zn^{2+}$  ( $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  apresenta maior teor de  $Zn^{2+}$  do que  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ) fez com que a permissividade complexa aumentasse.

A análise do comportamento da permissividade complexa em ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , revela novamente que a introdução de íons  $Cu^{2+}$  faz com que a permissividade complexa cresça e que a introdução de íons  $Zn^{2+}$  provoca o seu decréscimo, o que pode ser visto na Figura 68.

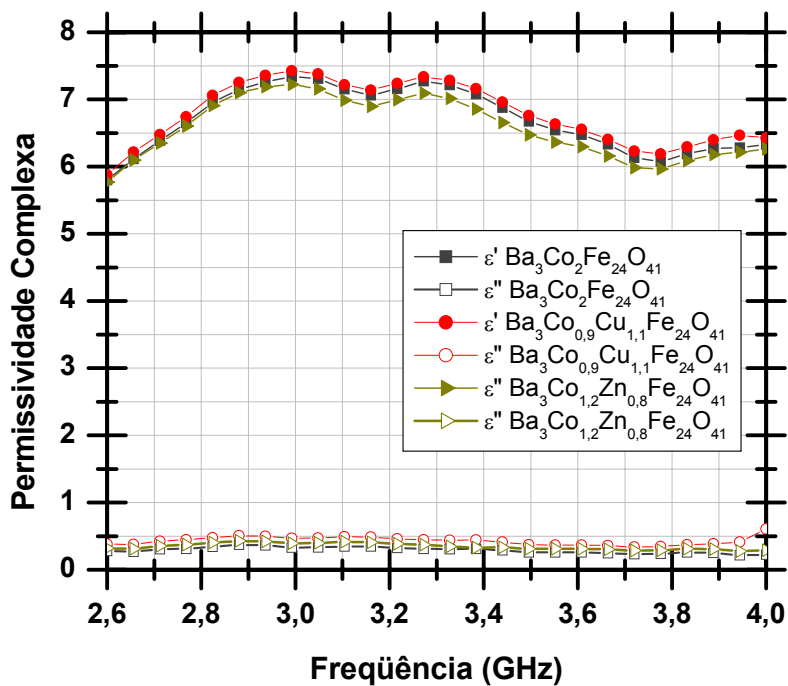


Figura 68 – Permissividade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

#### 4.2.2.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8 a 16,0 GHz)

A Figura 69 apresenta a variação da parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku (entre 8,0 e 16,0 GHz). O comportamento da variação deste parâmetro com a frequência é similar em forma, mas diferente em valor para cada frequência e para todas as composições. Um valor mais elevado de  $\epsilon'$  foi observado novamente para a composição Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>CuFe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.

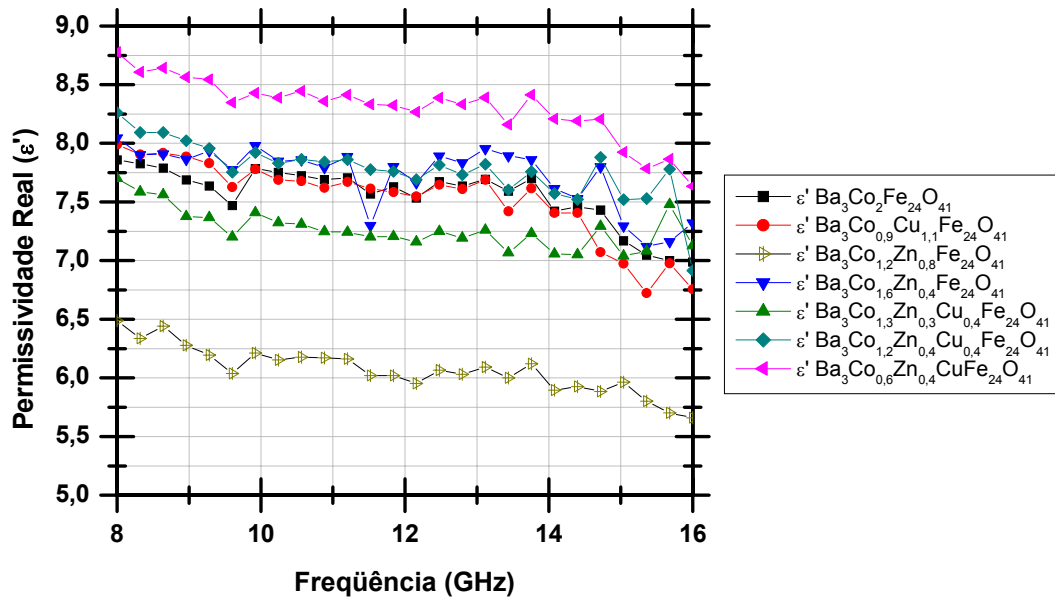


Figura 69 – Permissividade Real ( $\epsilon'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.

A Figura 70 mostra os resultados obtidos para a parte imaginária da permissividade complexa ( $\epsilon''$ ) evidenciando que as composições substituídas com cobre apresentam os valores mais elevados deste parâmetro.

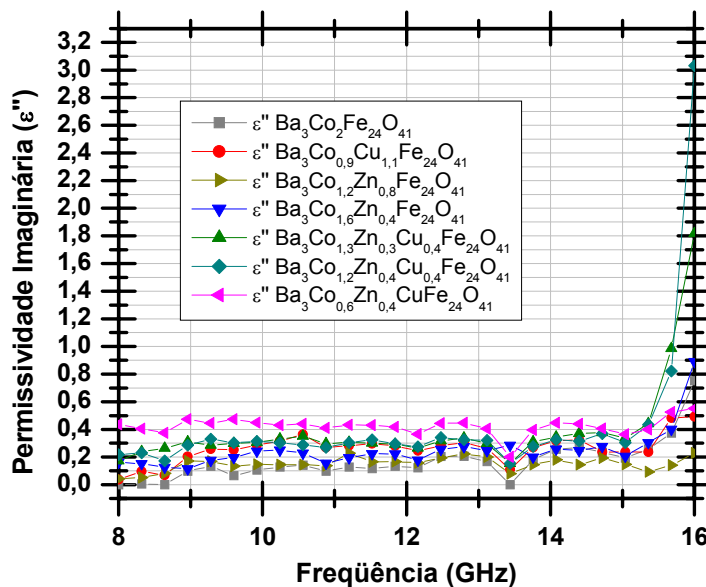


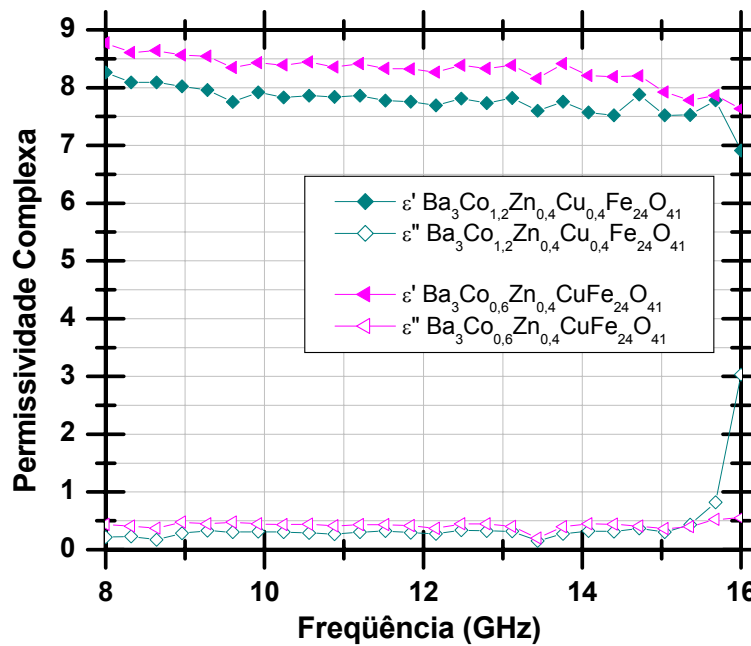
Figura 70 – Permissividade Imaginária ( $\epsilon''$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.

A comparação dos comportamentos das hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$



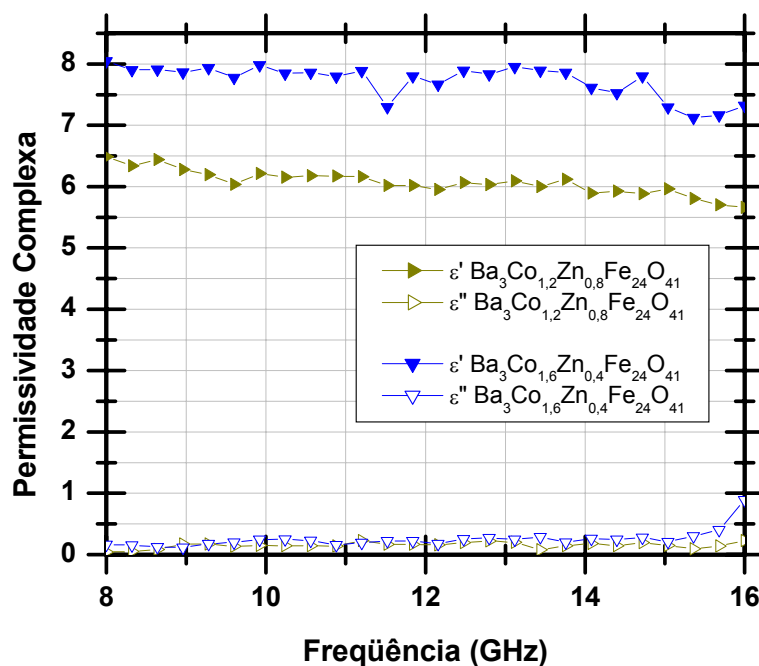
e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  revela que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  faz com que a permissividade complexa aumente, o que pode ser visto na Figura 71.

Pode-se concluir, então, que a substituição de íons  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  (em hexaferritas substituídas também com íons  $\text{Zn}^{2+}$ ) altera de forma similar a permissividade complexa tanto para a banda S quanto para a X - Ku.



**Figura 71 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .**

Por outro lado, o comportamento das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revela que a introdução de íons  $\text{Zn}^{2+}$  fez com que a permissividade complexa diminuísse, como mostra a Figura 72.



**Figura 72 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.**

A comparação dos comportamentos das ferritas Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, revela que a introdução de Cu<sup>2+</sup> altera de forma diferenciada o comportamento da permissividade complexa destas ferritas, o que pode ser visto na Figura 73. Observa-se também, que em ferritas contendo iguais teores de Cu<sup>2+</sup>, o aumento do teor de íons Zn<sup>2+</sup> fez com que a permissividade complexa crescesse. Este comportamento é o mesmo observado para a banda S.

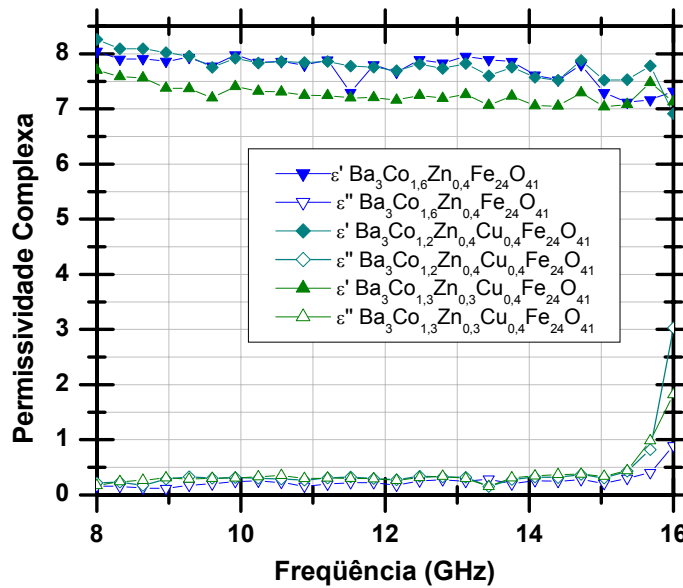


Figura 73 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A análise do comportamento da permissividade complexa nas ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revela novamente que a introdução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  faz com que a permissividade complexa cresça e que a introdução de íons  $\text{Zn}^{2+}$  provoca o seu decréscimo, o que pode ser visto na Figura 74.

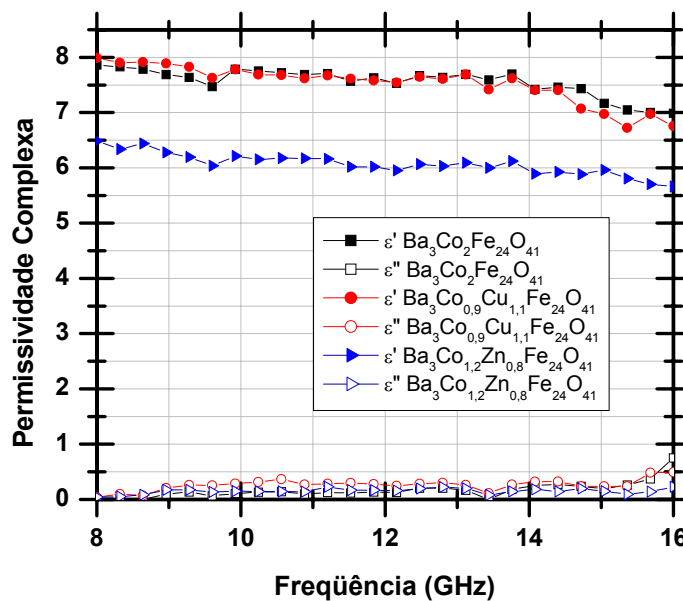


Figura 74 – Permissividade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

### 4.2.3. INFLUÊNCIA DOS ÍONS SUBSTITUINTES NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS COMPÓSITOS FERRITA-POLICLOROPRENO

#### 4.2.3.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz)

Os valores de permeabilidade complexa também variaram com as composições estudadas, o que deve-se aos íons substituintes na hexaferrita de bário e cobalto tipo Z.

A Figura 75 apresenta a variação da parte real da permeabilidade ( $\mu'$ ) em função da frequência na banda S, revelando que a dependência deste parâmetro em relação à frequência é similar em forma, mas diferente em valor para cada frequência, para todas as composições. O valor mais elevado de  $\mu'$ , para a faixa de frequência considerada, foi exibido para a composição  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

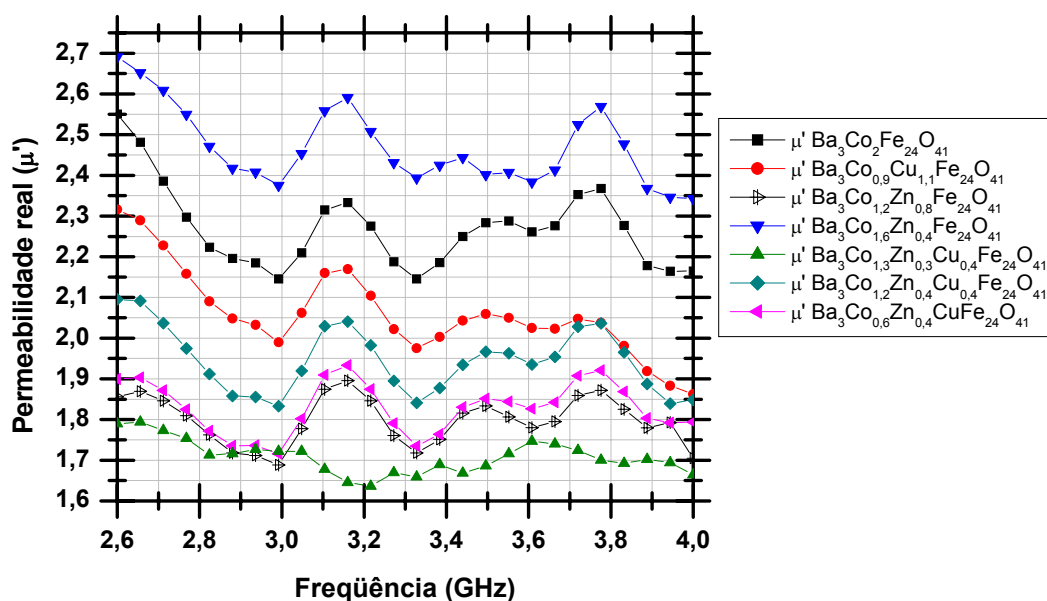
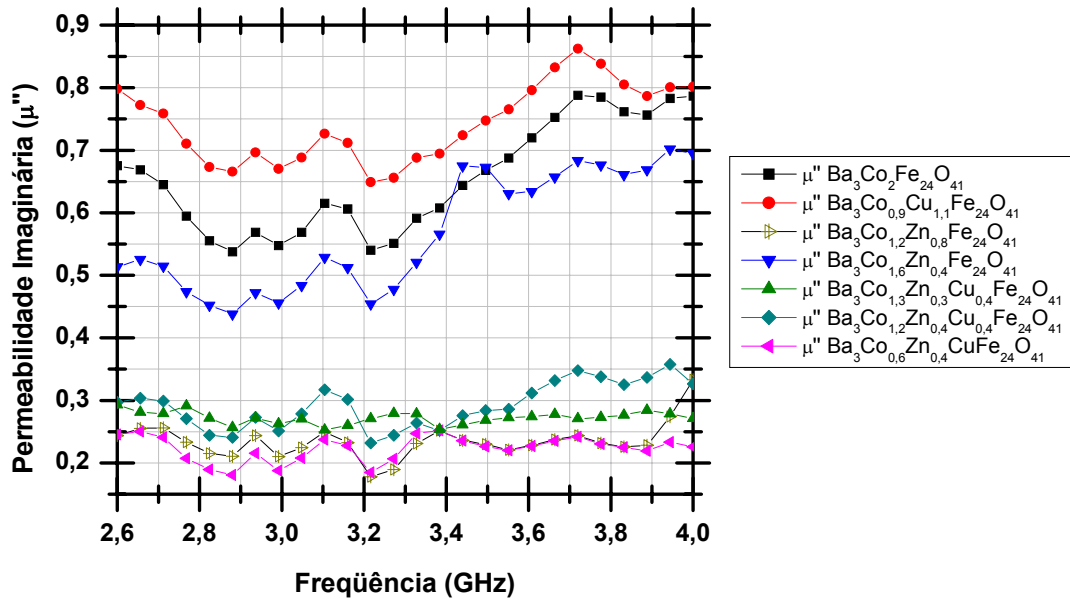


Figura 75 – Permeabilidade Real ( $\mu'$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.

O comportamento da parte imaginária da permeabilidade ( $\mu''$ ) revelou-se completamente diferente daquele da parte real, conforme visto na Figura 76, requerendo uma análise mais profunda.



**Figura 76 – Permeabilidade Imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência na banda S, para as composições em estudo.**

O valor da permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) deveria crescer com o aumento da frequência em baixas frequências até atingir um valor de pico na frequência de ressonância natural (fres) do material, onde um máximo em  $\mu''$  deveria coincidir com um pico à meia altura de  $\mu'$  [68].

A teoria do eletromagnetismo ensina que em ferritas possuidoras de anisotropia planar e uniaxial, a permeabilidade ( $\mu$ ) pode ser descrita pelas Equações 50 e 51 [68]:

$$\mu = 1 + c_1 \frac{M_s}{H_\theta} + c_2 \frac{M_s}{H_\phi} \quad (50)$$

$$\mu = 1 + c \frac{M_s}{H_\theta} \quad (51)$$

onde:  $c$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são constantes,  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $H_\phi$  e  $H_\theta$  são campos anisotrópicos, o que mostra que o valor de  $\mu$  para a hexaferrita com anisotropia planar ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) é maior que aquela da hexaferrita com anisotropia uniaxial ( $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ).

Em materiais com anisotropia planar, a frequência natural de ressonância é governada pelo movimento rotacional da magnetização dentro e fora do plano. Os campos isotrópicos correspondentes são  $H_\phi$  e  $H_\theta$ , respectivamente, e estão conectados às constantes de anisotropia  $K_1$  (anisotropia magnetocristalina),  $K_2$  ( $H_\theta$ ) e  $K_3$  ( $H_\phi$ ). A condição de ressonância é dada pela Equação 52 [68]:

$$2\pi f_{res} = \gamma \sqrt{H_\theta H_\phi} \quad (52)$$

Os valores da literatura para  $H_\phi$  e  $H_\theta$  dão uma indicação para os valores de frequência de ressonância esperados da hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$ . Tipicamente,  $H_\theta$  é muito menor que  $H_\phi$ . Para  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $f_{res} = 1,3$  a  $3,9$  GHz, que está em bom acordo com o valor observado na Figura 76 para o pico de  $\mu''$  desta ferrita (3,74 GHz).

O campo anisotrópico para as hexaferritas tipo Z estudadas diminui com o aumento do teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e, conseqüentemente, a frequência de ressonância natural diminui à medida que aumenta o teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  ou, de modo análogo, à medida que aumenta o teor de  $\text{Co}^{2+}$  [68].

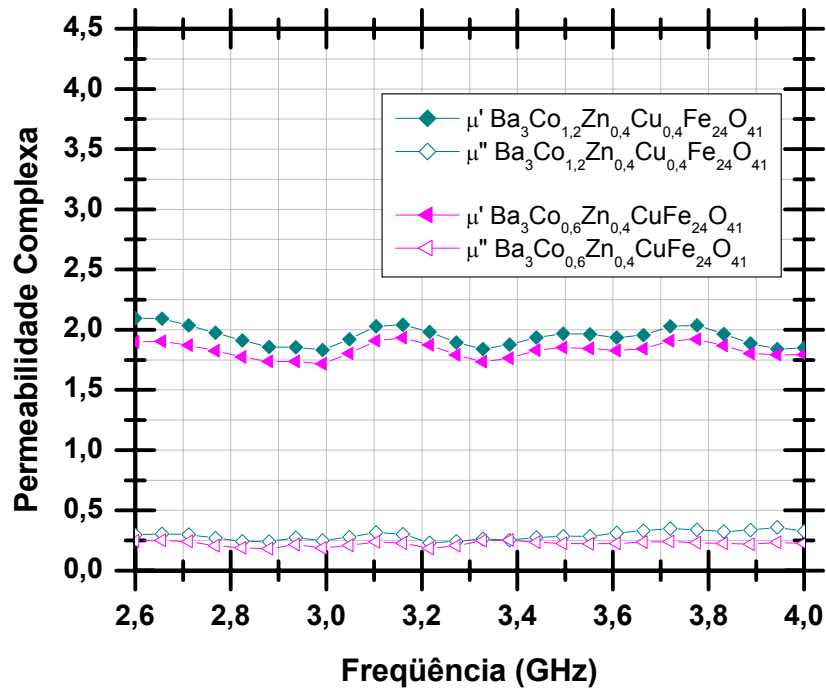
Dados da literatura indicam que a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta  $f_{res} = 1,20$  GHz, e que a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  possui  $f_{res} = 848$  MHz [65].

Portanto, os valores de picos de  $\mu'$  observados para estas composições na Figura 76 não seriam os referentes à frequência de ressonância destas ferritas, pois em outra faixa de frequência (MHz) há provavelmente picos com maiores valores de  $\mu''$ .

Haijun [65] atribui a presença de segundos picos a causas ainda desconhecidas, mas possivelmente relacionadas à mudança de anisotropia planar para uniaxial nestas hexaferritas.

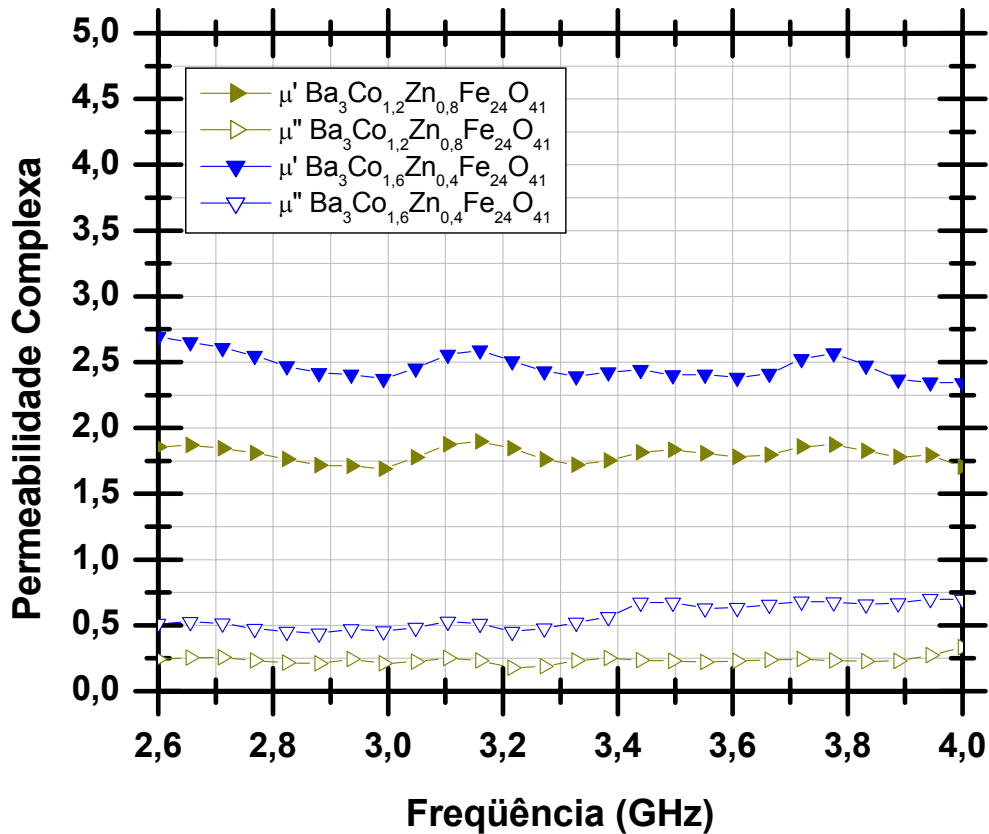
A comparação dos comportamentos das propriedades magnéticas das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de

íons  $Zn^{2+}$  revela que a introdução de  $Cu^{2+}$  faz com que a permeabilidade complexa decresça, ou seja, ocorre um efeito inverso ao que se observou quanto à permissividade complexa ( $\epsilon$ ) nestes materiais. A Figura 77 mostra o comportamento para estas duas ferritas.



**Figura 77 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ .**

A Figura 78 apresenta o comportamento da permeabilidade das ferritas  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e, revela que a introdução de íons  $Zn^{2+}$  fez com que a permeabilidade real diminuísse, ou seja, observa-se efeito similar ao que ocorre com a permissividade complexa destas ferritas.



**Figura 78 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.**

A comparação dos comportamentos das ferritas Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> revela que a introdução de Cu<sup>2+</sup> faz com que a permeabilidade complexa decresça conforme visto na Figura 79. Observa-se, também, que em ferritas com iguais teores de íons Cu<sup>2+</sup>, o aumento do teor de íons Zn<sup>2+</sup> faz com que a permissividade complexa cresça.



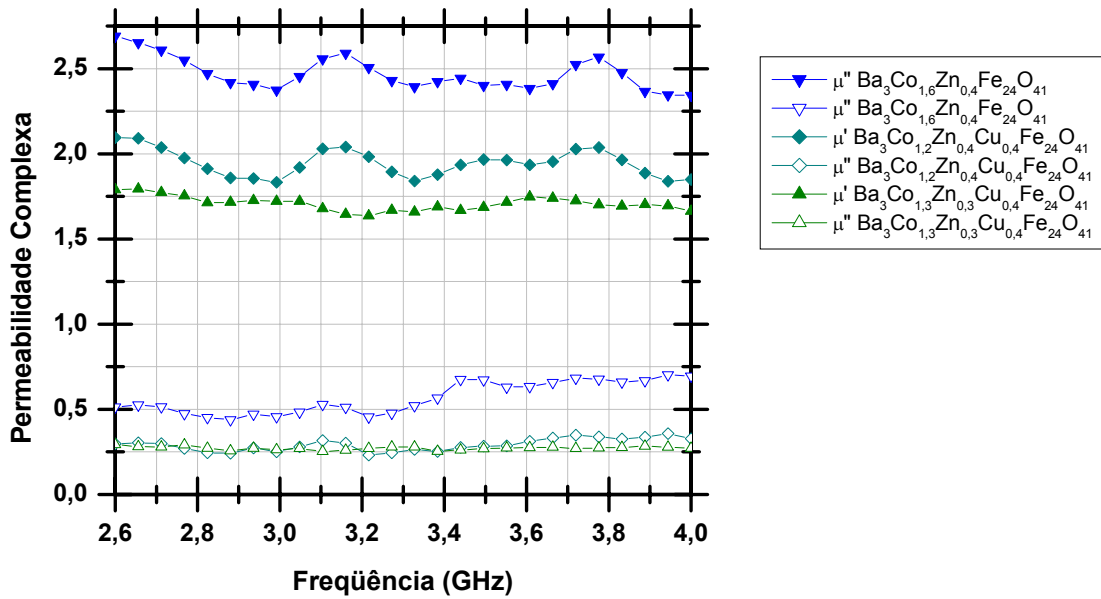


Figura 79 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Nas ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , observa-se que a introdução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  faz com que a permeabilidade complexa diminua conforme visto na Figura 80, onde, na verdade,  $\mu'$  de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  é maior do que  $\mu''$  de  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

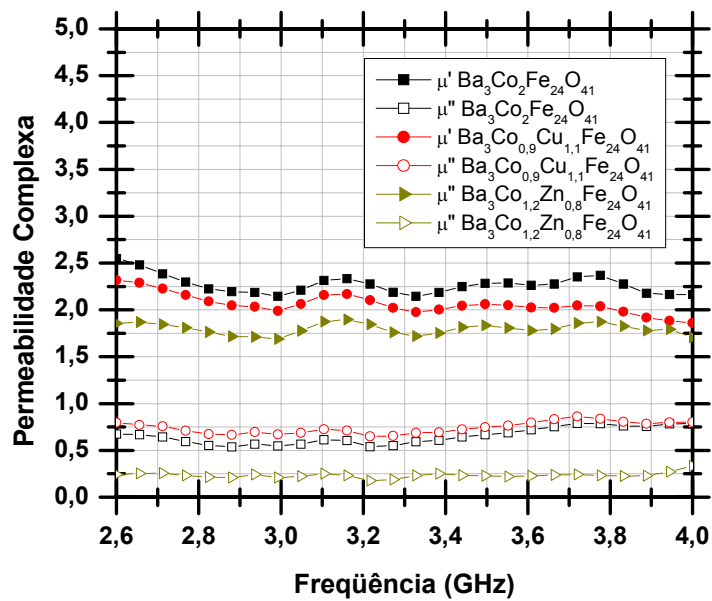


Figura 80 – Permeabilidade Complexa em função da frequência na banda S, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

#### 4.2.3.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8 a 16,0 GHz)

A Figura 81 apresenta a variação da parte real da permeabilidade ( $\mu'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, onde se observa que a ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  apresentou os maiores valores de  $\mu'$ , contrastando com o valor relativamente baixo apresentado na banda S.

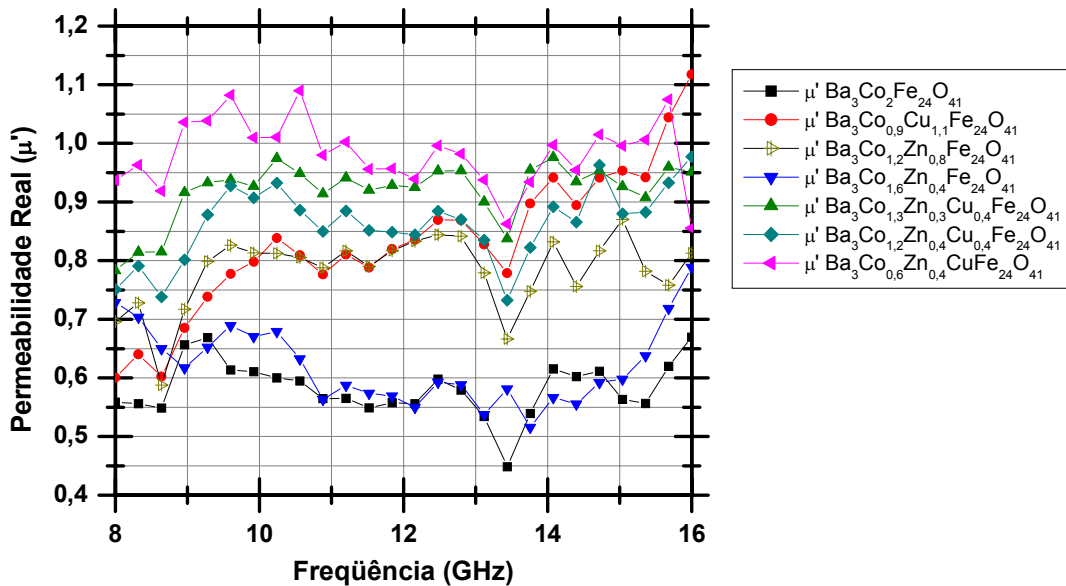


Figura 81 – Permeabilidade Real ( $\mu'$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.

O comportamento da parte imaginária da permeabilidade ( $\mu''$ ) o é completamente diferente, conforme visto na Figura 82, onde destaca-se a composição  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , com valores muito superiores de  $\mu''$  nesta faixa de frequência.

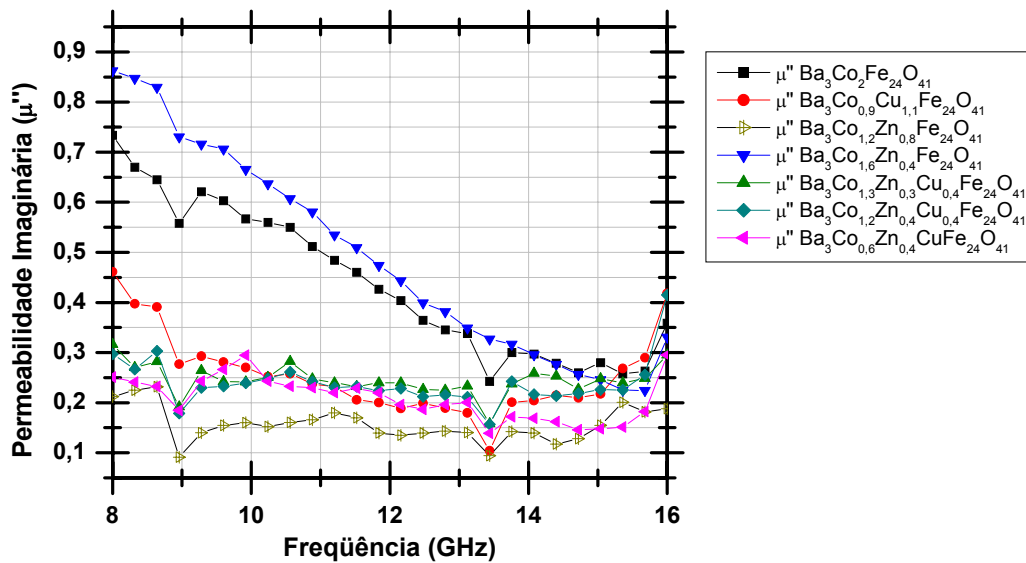


Figura 82 – Permeabilidade Imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições em estudo.

A comparação dos comportamentos das propriedades magnéticas das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  revela que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  fez com que a permeabilidade real crescesse na faixa de 8 a 16 GHz. Contudo, a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  só eleva a permeabilidade imaginária em determinadas frequências. A Figura 83 mostra o comportamento destas duas ferritas.

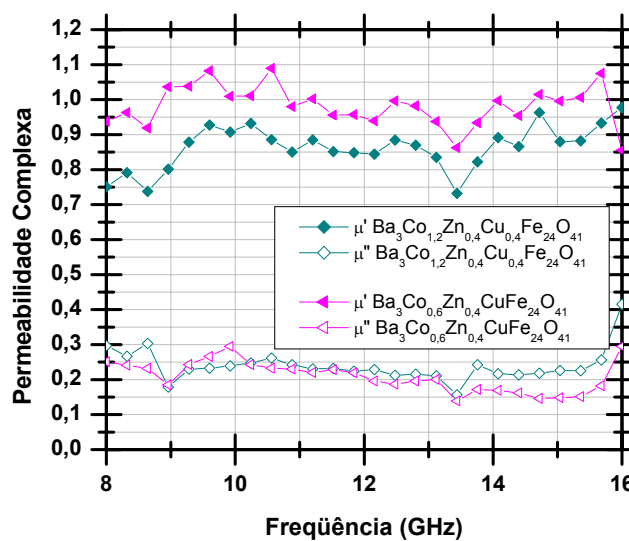


Figura 83 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A Figura 84 compara os comportamentos das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e, revela que a introdução de íons  $\text{Zn}^{2+}$  fez com que a permeabilidade real aumentasse e a imaginária, diminuísse.

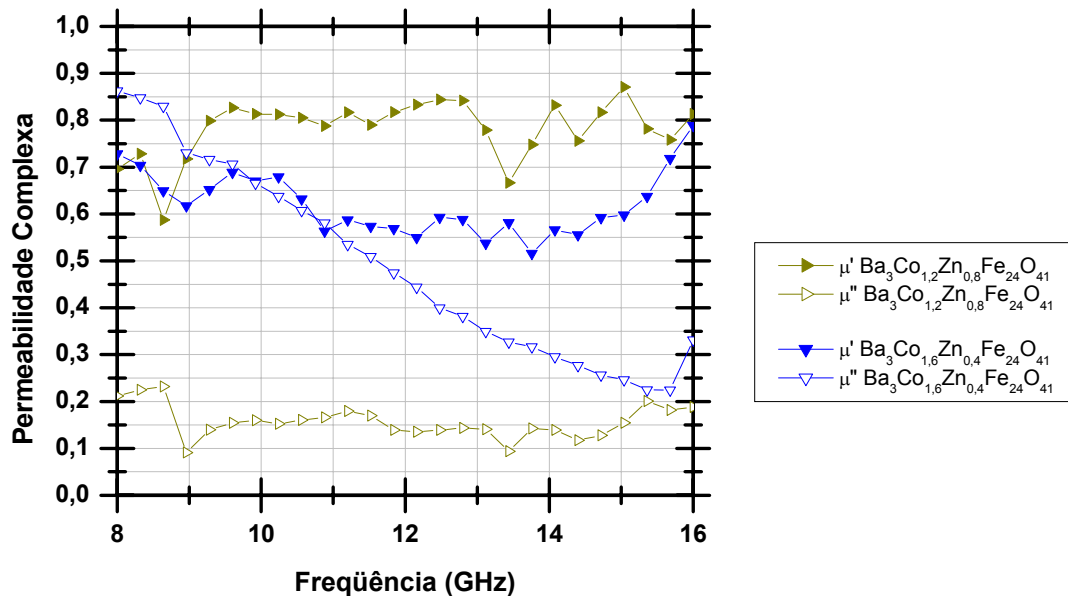
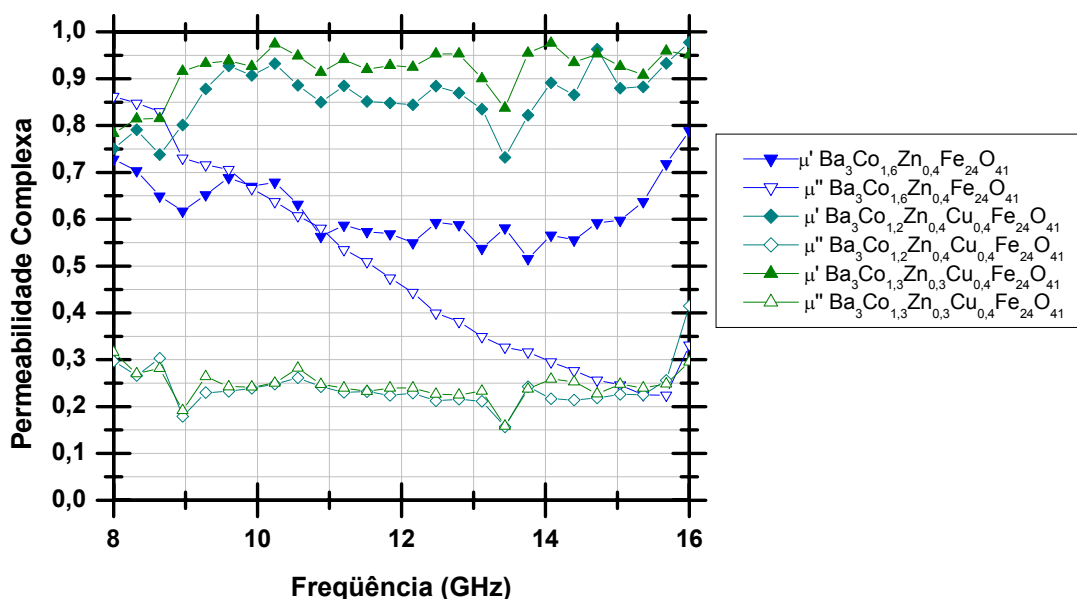


Figura 84 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

A comparação dos comportamentos das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revela que a introdução de  $\text{Cu}^{2+}$  faz com que a permeabilidade real cresça e a permeabilidade imaginária decresça, conforme visto na Figura 85. Observa-se, também, que em ferritas com iguais teores de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , o aumento da teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  fez com que as permeabilidades real e imaginária diminuíssem.

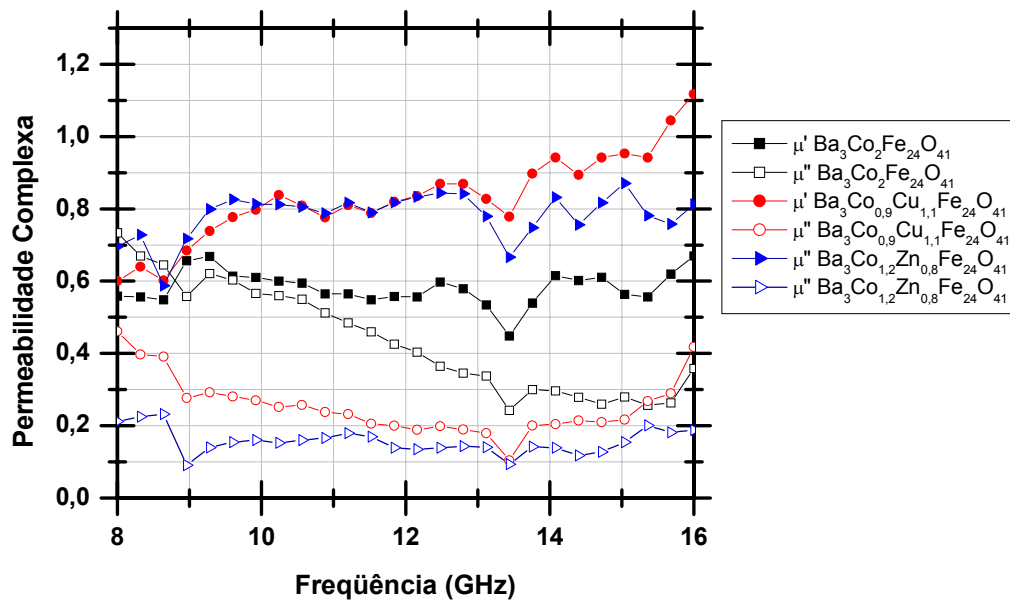
No caso específico das hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  é interessante observar que aquela com menor teor de  $\text{Zn}^{2+}$  foi a que apresentou o maior valor de magnetização de saturação e que tanto naquela análise quanto nesta esperava-se, que o aumento do teor de  $\text{Zn}^{2+}$  acarretaria em um aumento de  $M_s$  e de permeabilidade complexa, o que não aconteceu.

Este fato, leva a crer que exista um valor ideal para o teor de  $Zn^{2+}$  ( $Zn_{0,3}$ ) que deva ser introduzido na ferrita, pois observou-se anteriormente que em outro grau de substituição as ferritas  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  apresentaram comportamento diferente quanto à permeabilidade real.



**Figura 85 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .**

A análise comparativa dos comportamentos da permeabilidade complexa das ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  revela que a introdução de íons  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  faz com que a permeabilidade real cresça e a imaginária diminua, conforme visto na Figura 86. Este comportamento é completamente diferente daquele observado na banda S, na qual ambas as partes da permeabilidade complexa decresceram com a introdução destes íons.



**Figura 86 – Permeabilidade Complexa em função da frequência nas bandas X e Ku, para as composições Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>.**

#### 4.2.4. EFEITO DOS ÍONS SUBSTITUINTES SOBRE OS FATORES DE DISSIPAÇÃO DIELETRICA E MAGNÉTICA

Com o objetivo de avaliar o desempenho de perda por reflexão de um material absorvedor com espessura conhecida, sobre uma estrutura metálica, devem ser conhecidas a permissividade e a permeabilidade complexas do material, pois estes parâmetros determinam a absorção e o espalhamento de energia eletromagnética.

A  $\tan \delta_\epsilon$  é uma medida da perda dielétrica e a  $\tan \delta_\mu$  é uma medida da energia magnética dissipada. Em geral, materiais que apresentam valores elevados de tangente de perda dielétrica e magnética são bons candidatos à função absorvedora de radiação eletromagnética.

##### 4.2.4.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz)

O efeito dos íons substituintes sobre os fatores de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) e magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) pode ser analisado pelas Figuras 87 e 88.

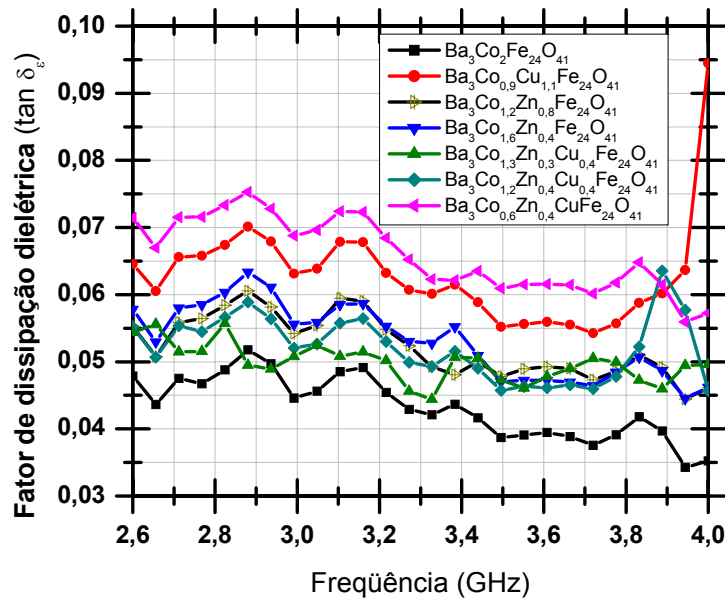


Figura 87- Fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) na banda S.

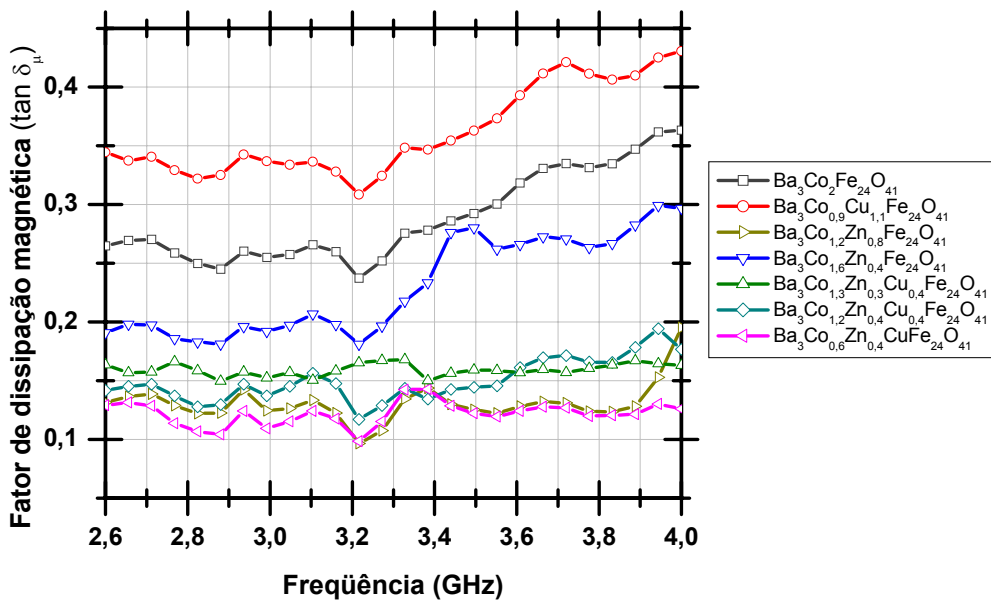


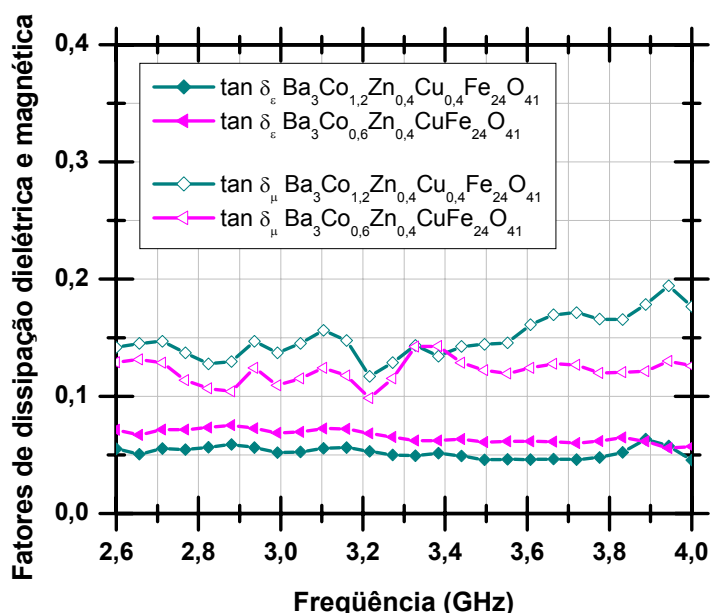
Figura 88- Fator de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) na banda S.

As composições  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ , que possuem maior teor de íons  $Cu^{2+}$ , apresentam maior dissipação dielétrica, como pode ser visto na Figura 87. Estas duas ferritas comportam-se de maneira completamente diferente quanto ao fator de dissipação magnética:  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  apresenta o maior valor

de  $\tan \delta_\mu$ , enquanto  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  (com  $\text{Co}^{2+}$  substituído por  $\text{Zn}^{2+}$ ) apresenta a menor dissipação magnética.

A hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta o terceiro maior valor, tanto do fator de dissipação dielétrica quanto do fator de dissipação magnética,.

A análise comparativa dos fatores de dissipação dielétrica e magnética das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , Figura 89, revela que a ferrita com maior teor de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ ) apresenta os maiores valores de fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) e os menores valores de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ).

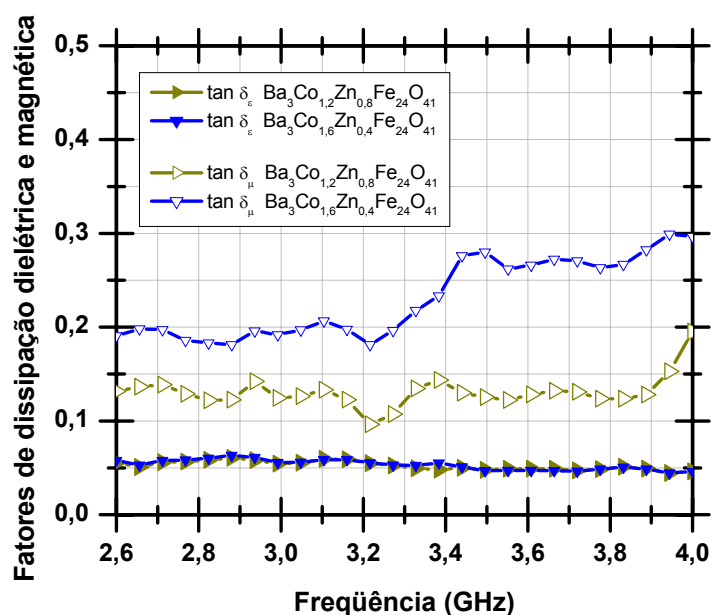


**Figura 89 – Variação dos fatores de dissipação magnética e dielétrica para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ .**

A comparação dos comportamentos de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , em relação aos fatores de dissipação eletromagnética, revela que a dissipação dielétrica praticamente não variou com o teor de  $\text{Zn}^{2+}$ , enquanto que o fator de dissipação magnética diminuiu com o aumento do teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , conforme visto na Figura 90. Ou seja, a ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que apresenta a maior quantidade



de  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentou menor fator de dissipação magnética.



**Figura 90 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .**

A comparação entre as hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revela que a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  acarreta um decréscimo do fator de dissipação magnética e um ligeiro aumento localizado da dissipação dielétrica na frequência de 3,9 GHz, conforme visto na Figura 91.

A análise comparativa das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de  $\text{Cu}^{2+}$ , revela que o efeito da substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  é de diminuir a dissipação magnética enquanto a dissipação dielétrica praticamente não se altera, nesta faixa de frequências (vide Figura 91).

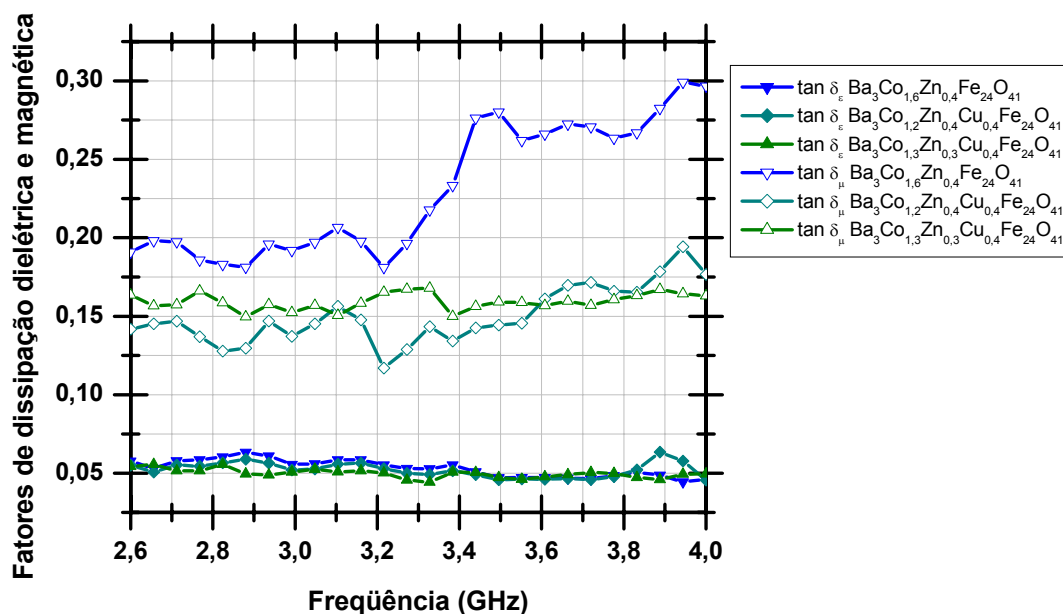


Figura 91 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

A comparação dos comportamentos de dissipação eletromagnética das ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  revela (Figura 92) que a substituição de  $Co^{2+}$  por  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  aumenta levemente  $\tan \delta_e$ , enquanto que o fator de dissipação magnética cresce com  $Cu^{2+}$  substituindo  $Co^{2+}$  e decresce com a substituição de  $Co^{2+}$  por  $Zn^{2+}$ .

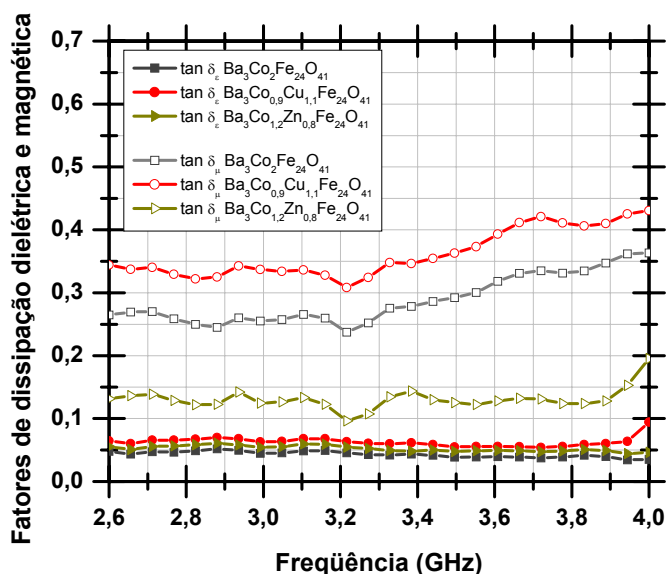


Figura 92 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .

#### 4.2.4.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8 a 16,0 GHz)

O efeito dos íons substituintes sobre os fatores de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) e magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) na faixa de frequências de 8,0 a 16,0 GHz pode ser analisado pelas Figuras 93 e 94.

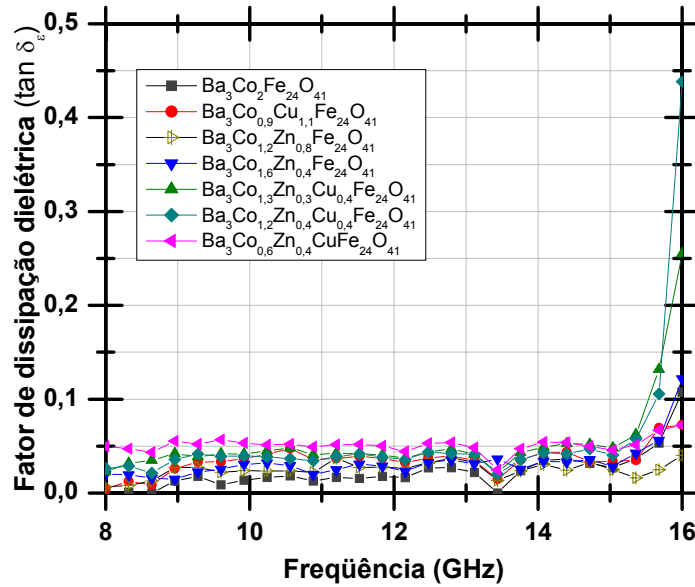


Figura 93- Fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) nas bandas X e Ku.

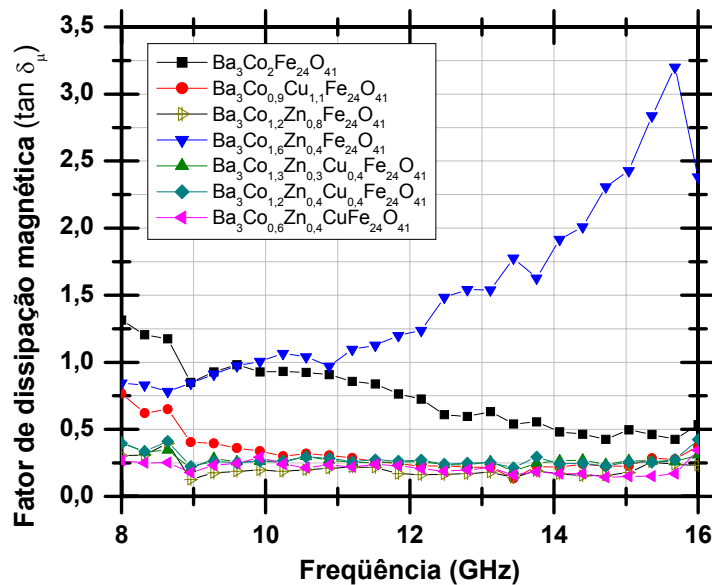
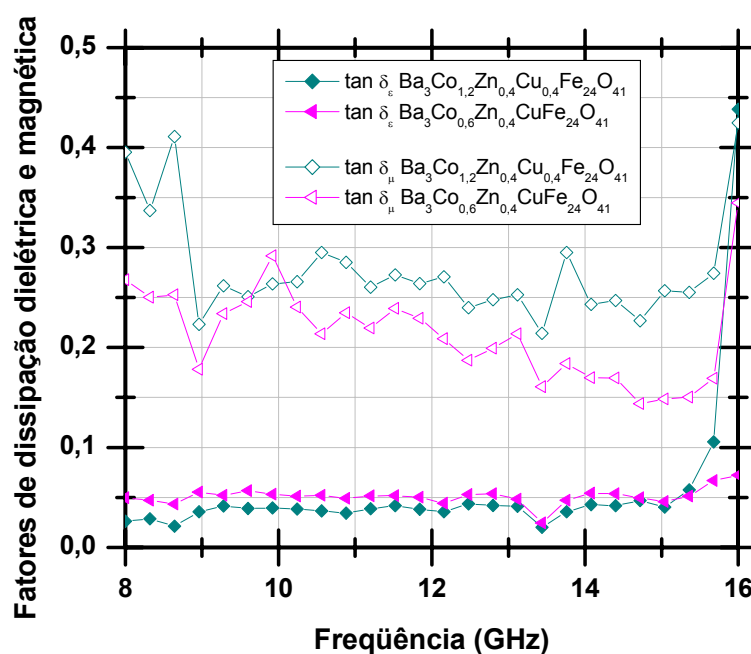


Figura 94- Fator de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) nas bandas X e Ku.

O composto  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  apresentou a maior dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ), que pode ser atribuída ao aumento da % de Cu.

A Figura 94 ilustra que a ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta a maior dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ) para a faixa de 9 a 16 GHz.

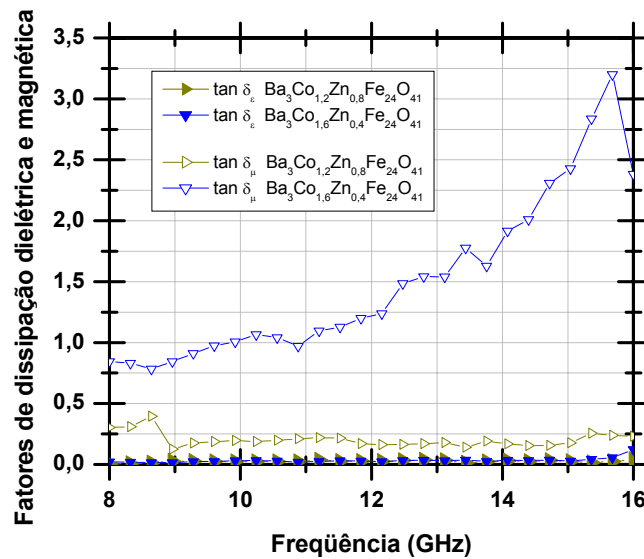
A análise comparativa dos valores dos fatores de dissipação dielétrica e magnética das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  nas bandas X e Ku (Figura 95) revela que a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta o valor de fator de dissipação dielétrica ( $\tan \delta_\epsilon$ ) devido ao caráter mais condutor e diminui o valor de dissipação magnética ( $\tan \delta_\mu$ ), que é o mesmo comportamento apresentado na banda S.



**Figura 95 – Variação dos fatores de dissipação magnética e dielétrica para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  nas bandas X e Ku.**

A substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$ , tomando por base a comparação entre as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , praticamente não afeta a dissipação dielétrica, mas diminui a dissipação magnética conforme visto na Figura 96,

comportamento similar àquele apresentado na banda S.



**Figura 96 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  nas bandas X e Ku.**

A comparação entre os comportamentos de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  revela que a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  acarreta uma diminuição no fator de dissipação magnética, enquanto o fator de dissipação dielétrica não se altera. A comparação das ferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de íons  $\text{Cu}^{2+}$  revela que este nível de substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  não altera nem a dissipação magnética nem a dissipação dielétrica, nas bandas X e Ku (Figura 97).

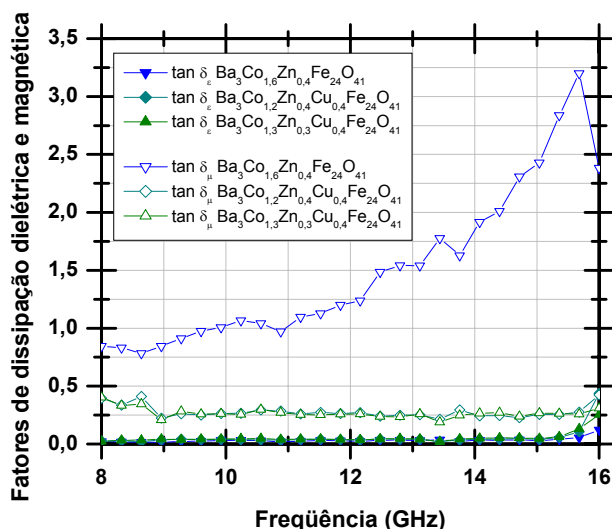


Figura 97 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.

A análise comparativa das ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  revela que as substituições individuais de  $Co^{2+}$  por  $Cu^{2+}$  e por  $Zn^{2+}$  provoca a diminuição do fator de dissipação magnética da hexaferrita de bário, o oposto do observado na banda S, mas praticamente não afeta o fator de dissipação dielétrica (Figura 98).

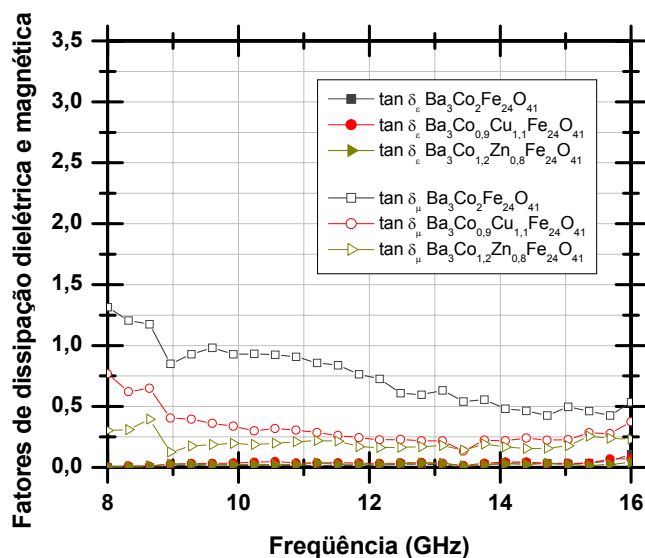


Figura 98 – Fatores de dissipação dielétrica e magnética para as ferritas  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ .

#### 4.2.5. AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE MICROONDAS (MÉTODO T/R)

A Figura 99 apresenta os resultados de refletividade para a composição  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  na faixa de frequências de 2,6 a 4,0 GHz, onde se observa que os melhores valores de refletividade são encontrados com uma espessura de 6,0 mm na faixa de 2,6 a 3,5 GHz (cerca de 87% de absorção, - 8 dB, em toda a faixa analisada). Observa-se, também, que 5 mm de espessura oferece a melhor refletividade entre 3,5 e 4,0 GHz e com 4 mm de espessura entre 3,8 e 4,0 GHz.

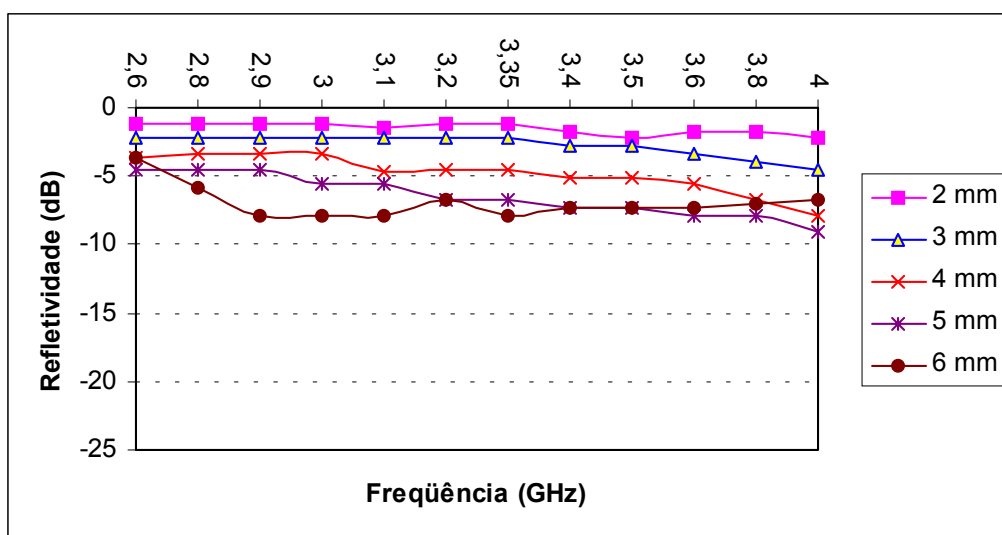
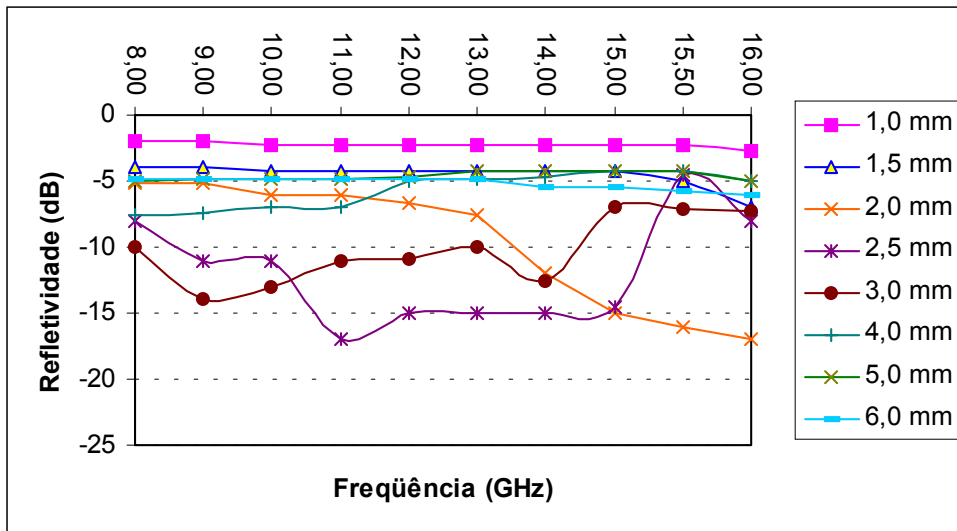


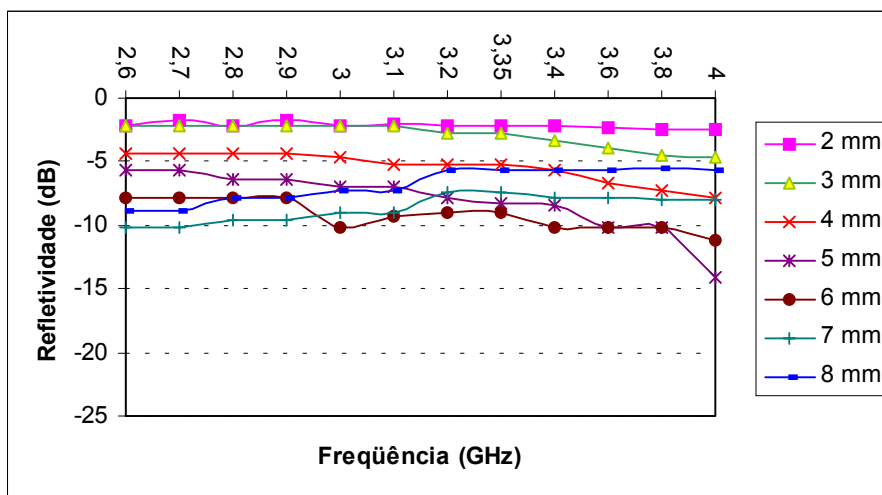
Figura 99 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  na banda S.

Na faixa de frequência de 8,0 a 16,0 GHz (Figura 100), por outro lado, uma espessura de 2,5 mm é capaz de prover uma absorção superior a 87% (- 8 dB), com absorção máxima de 98% em 11,0 GHz (melhor refletividade na faixa de 10,5 a 14,5 GHz). A espessura de 3,0 mm oferece a melhor refletividade na faixa de 8,0 a 10,0 GHz, enquanto que na faixa de 15 a 16 GHz a melhor refletividade é alcançada com uma espessura de 2,0 mm.



**Figura 100 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.**

A Figura 101 mostra que a composição  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  apresenta na banda S uma absorção significativa (superior a 87%) para espessuras entre 5 e 7 mm: a melhor refletividade é obtida com 5 mm na faixa de 2,6 a 2,9 GHz, com 6 mm na faixa de 3,0 a 3,6 GHz e com 7 mm na frequência de 4 GHz.

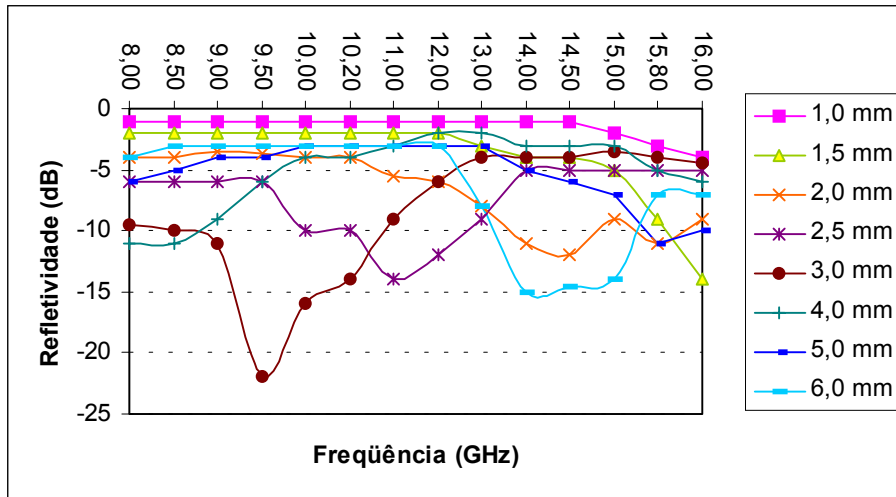


**Figura 101 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  na banda S.**

Nas bandas X e Ku, Figura 102, a composição  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  com espessura de 2,5 mm apresenta valores de absorção superiores a 90% (-10 dB) em

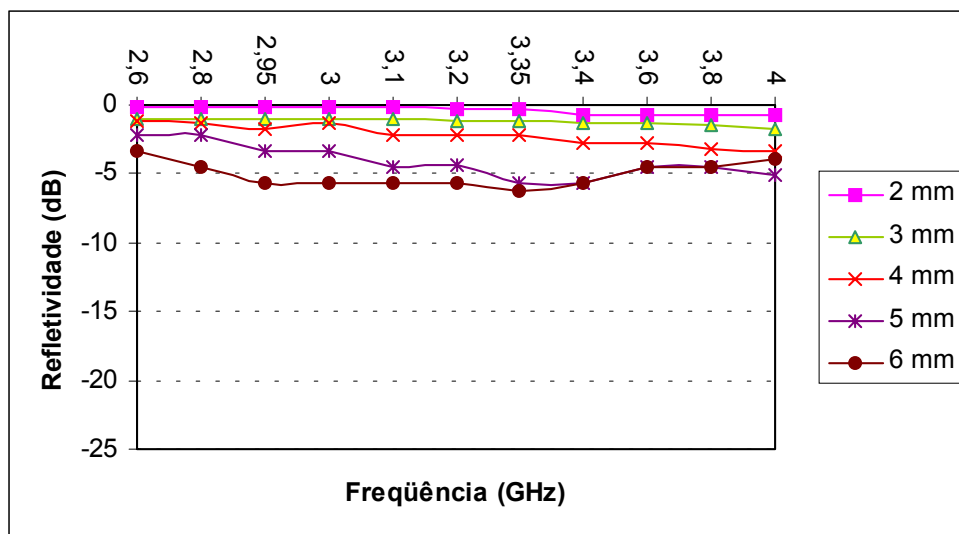


freqüências entre 10,0 GHz e 13,0 GHz, chegando a alcançar 96,9% (-15 dB) de absorção em 11,5 GHz. Uma espessura de 3,0 mm oferece uma absorção de 99,5% (-25 dB) em 9,5 GHz.



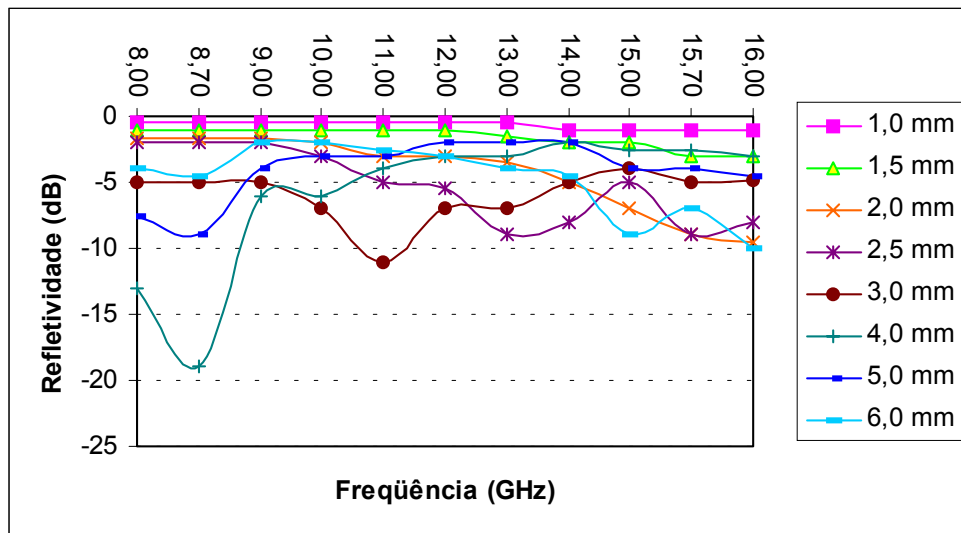
**Figura 102 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.**

O maior valor de refletividade alcançado pela composição  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  na banda S foi de -6 dB, que equivale a 75% de absorção, para a 6,0 mm.



**Figura 103 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  na banda S.**

Nas bandas X e Ku, Figura 104, a composição  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  apresenta cerca de 99% de absorção (-20 dB) com espessura de 4,0 mm, na frequência de 8,70 GHz. Na espessura de 3,0 mm, apresenta absorção superior a 75% (-6 dB) para toda a faixa, e em 11,0 GHz, este valor é superior a 90% (-10 dB).



**Figura 104 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.**

Na banda S, Figura 105, a ferrita  $Ba_3Co_{16}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  com espessura de 5,0 mm só apresenta absorção superior a 80% entre 3,4 e 4,0 GHz. A absorção é menor para espessuras menores e, portanto, o material não é adequado para a supressão de microondas nesta banda.

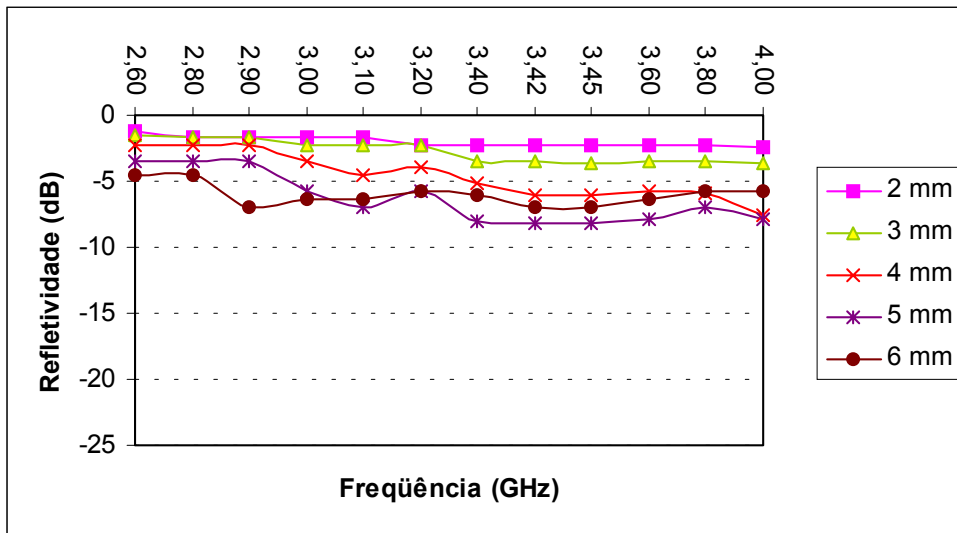


Figura 105 – Refletividade (dB) para a ferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> na banda S.

Uma espessura de 2,5 mm da ferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> apresenta absorção superior a 90% (-10 dB) em toda faixa medida nas bandas X e Ku como ilustra a Figura 106, ou seja, poderia ser considerado como absorvedor de banda larga (8 a 16 GHz) com espessura de 2,5 mm. Este material com espessura de 3,0 mm poderia ser utilizado como absorvedor na faixa de 10,0 a 13,0 GHz; com espessura de 2,0 mm, poderia ser utilizado na frequência de 15,50 GHz, onde absorve 99% da radiação (-20 dB).

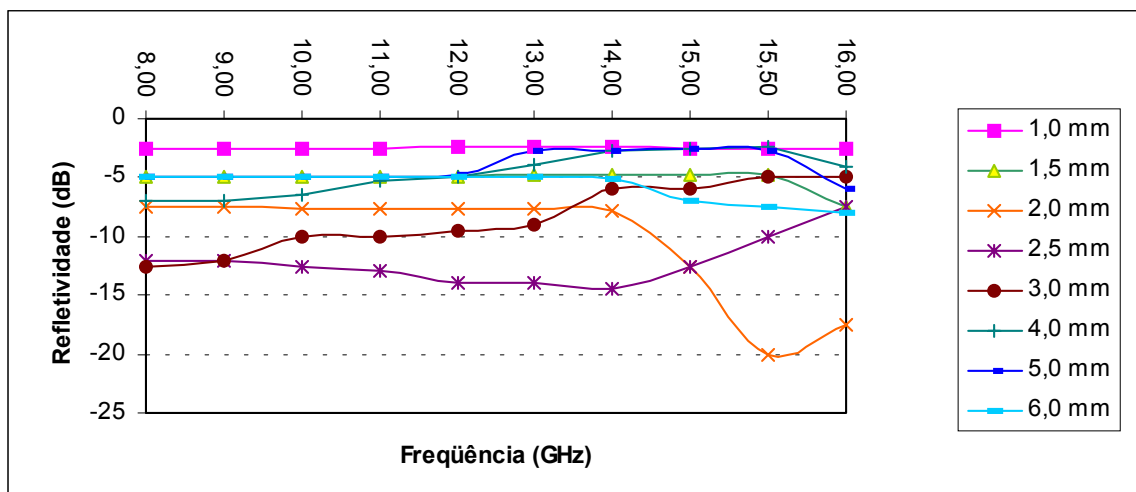
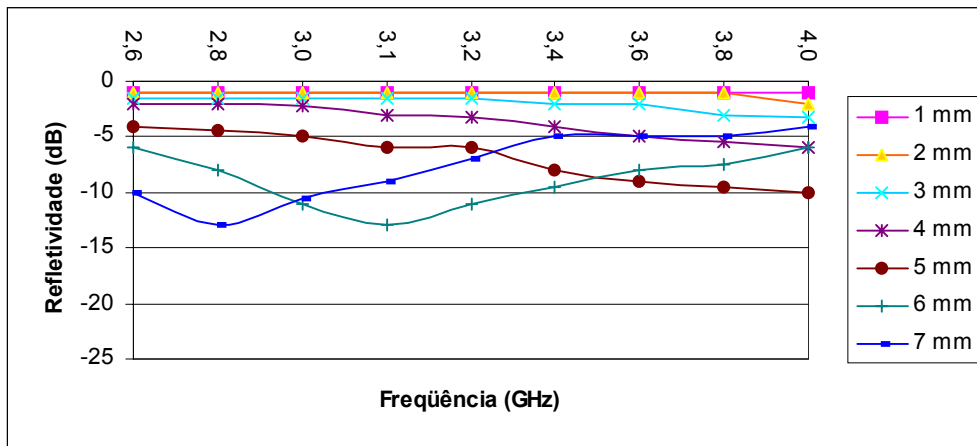


Figura 106 – Refletividade (dB) para a ferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> nas bandas X e Ku.

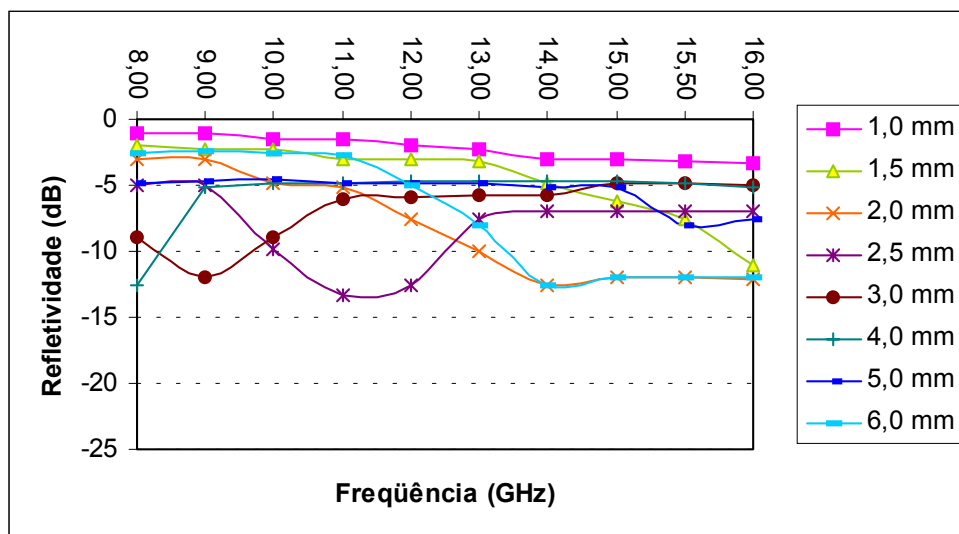
Na Figura 107 observa-se a variação da refletividade (dB) com a frequência da ferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> na banda S. O material somente apresenta valores de

absorção superiores a 90% para 6,0 e 7,0 mm de espessura. Em espessuras menores, os valores são inferiores e o material não é um bom absorvedor.



**Figura 107 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  na banda S.**

Na Figura 108, pode-se observar a variação da refletividade (dB) com a freqüência da ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ . O material apresenta absorção superior a 90% (-10 dB) entre 10,0 e 13,0 GHz, sendo que a absorção chega a 96% em 11,0 GHz, para espessura de 2,5 mm. Com espessura de 2,0 mm, a absorção é boa entre 13,0 e 16,0 GHz e com espessura de 3,0 mm, o melhor valor é observado na freqüência de 9,0 GHz.



**Figura 108 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.**

A ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , Figura 109, apresenta comportamento bem

distinto, alcançando no máximo 80% de absorção para toda a banda S, ou seja, não seria um bom candidato a RAM nesta faixa para nenhuma das espessuras analisadas.

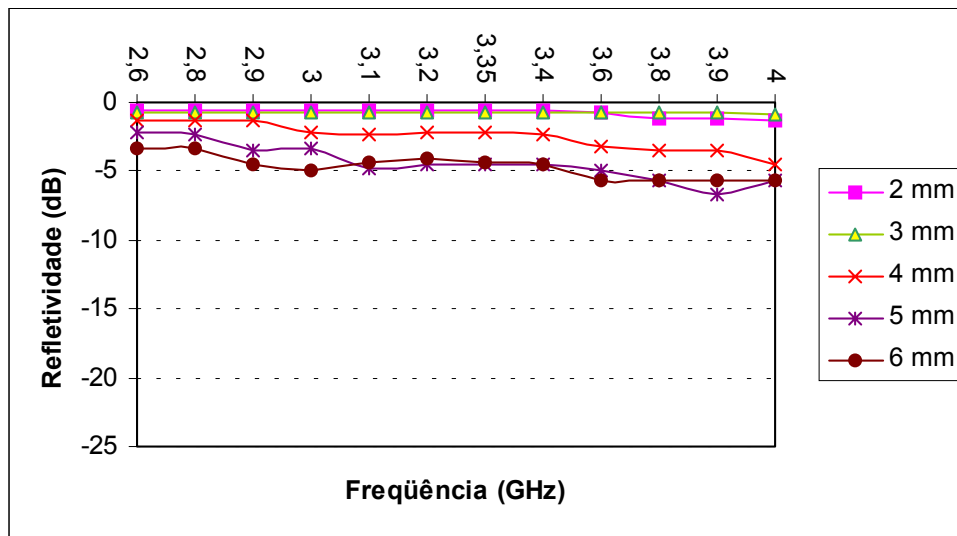


Figura 109 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  na banda S.

A ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  apresenta boa absorção quando empregado com espessuras de 2,0; 2,5 e 3,0 mm, como pode ser visto na Figura 110. Com espessura de 2,0 mm, a absorção chega a 96,9 % (-15 dB) em 13,80 GHz. Numa espessura de 2,5 mm, a absorção chega ao máximo em 11,5 GHz; enquanto que 3,0 mm de espessura oferece absorção máxima em 8,7 e 9,3 GHz.

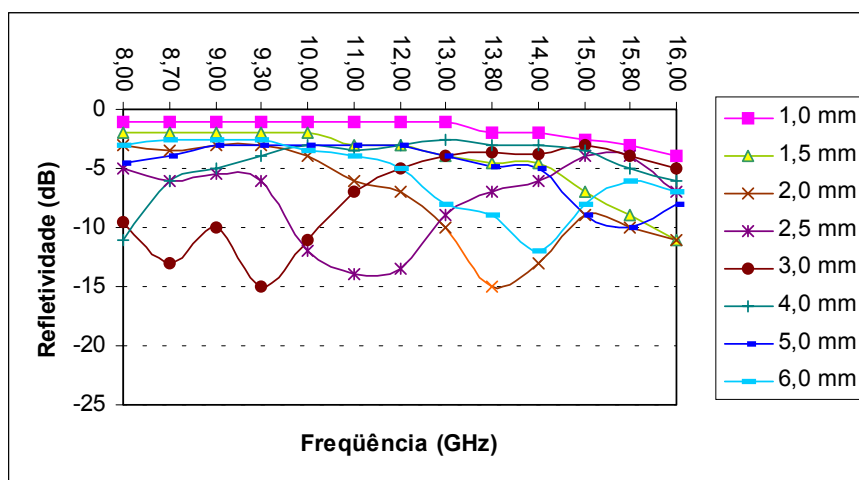


Figura 110 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.

Uma espessura de 6 mm permitiu à ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , Figura 111, alcançar absorção máxima de apenas 75% na banda S, o que caracteriza o material como não sendo um bom RAM para esta banda.

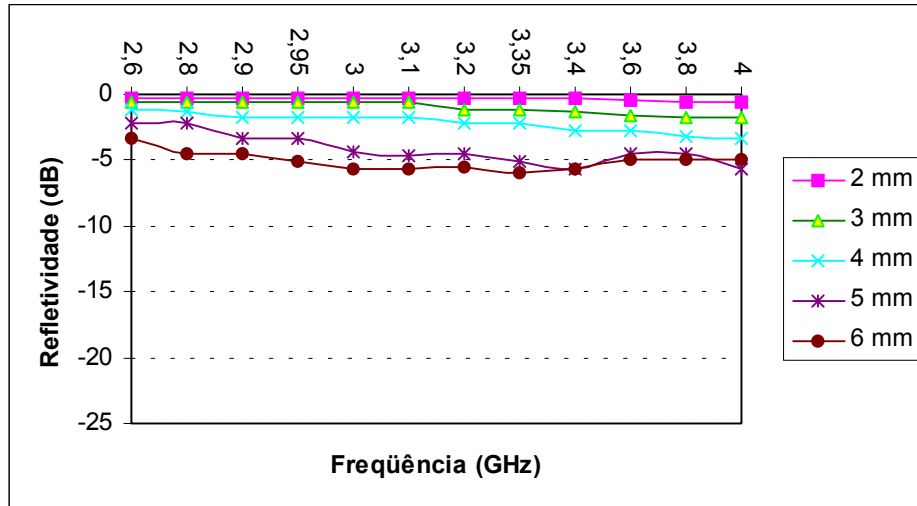


Figura 111 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$  na banda S.

Uma espessura de 2,5 mm permite à ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ , Figura 112, apresentar nas bandas X e Ku, absorção superior a 98% na frequência de 10,0 GHz. Ela apresenta absorção superior a 93% entre 13,0 e 14,0 GHz para a espessura de 2,0 mm.

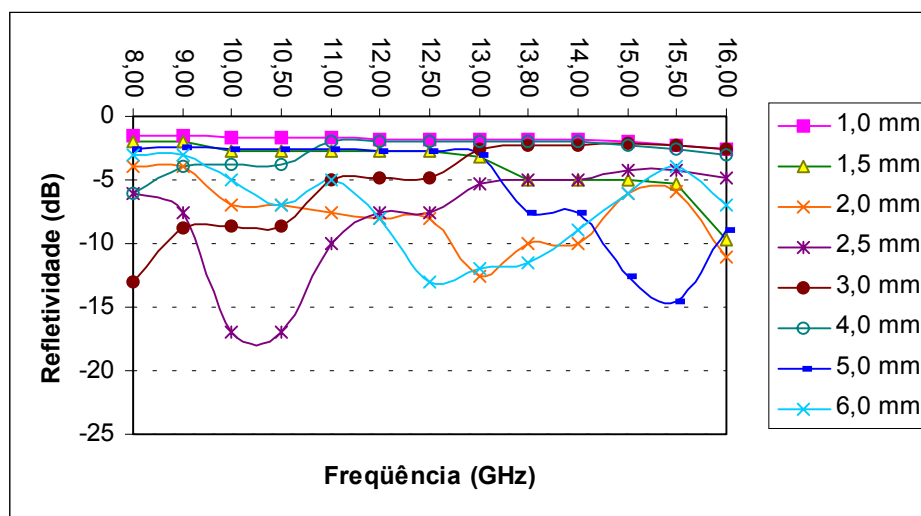
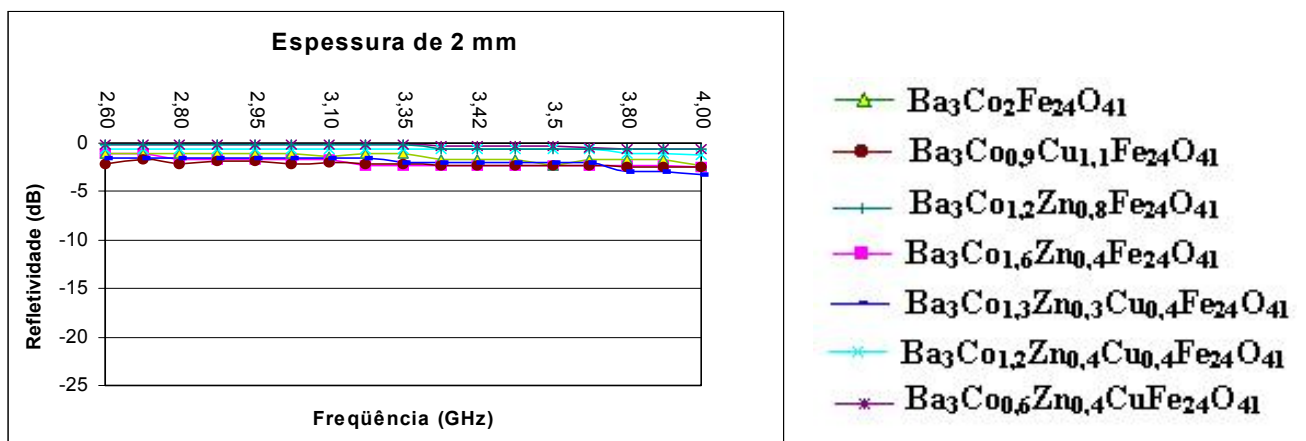


Figura 112 – Refletividade (dB) para a ferrita  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$  nas bandas X e Ku.

Portanto, todas as composições estudadas se prestam ao uso como absorvedores de microondas, em maior ou menor extensão e em faixas de frequência variadas. Resta agora uma análise comparativa entre as diferentes composições em uma espessura constante e em uma determinada banda de frequências.

#### 4.2.5.1. MEDIDAS NA BANDA S (2,6 a 4,0 GHz)

A Figura 113 apresenta, para a espessura de 2,0 mm, o comportamento na banda S das diferentes composições estudadas. Verifica-se que nenhuma das composições oferece um valor bom de absorção, isto é, mesmo as composições  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , que apresentaram os melhores resultados não conseguiram alcançar 50% de absorção (-3 dB).



**Figura 113 – Refletividade (dB) para a espessura de 2,0 mm, na banda S.**

As Figuras 114 e 115 mostram que o aumento da espessura do compósito absorvedor para 3,0 mm e 4,0 mm aumenta visivelmente a absorção de microondas para todas as composições, tendo a hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  alcançado, na frequência de 4,0 GHz, 75% (-6 dB) e 90% (-10 dB) de absorção para as espessuras de 3 e 4 mm, respectivamente

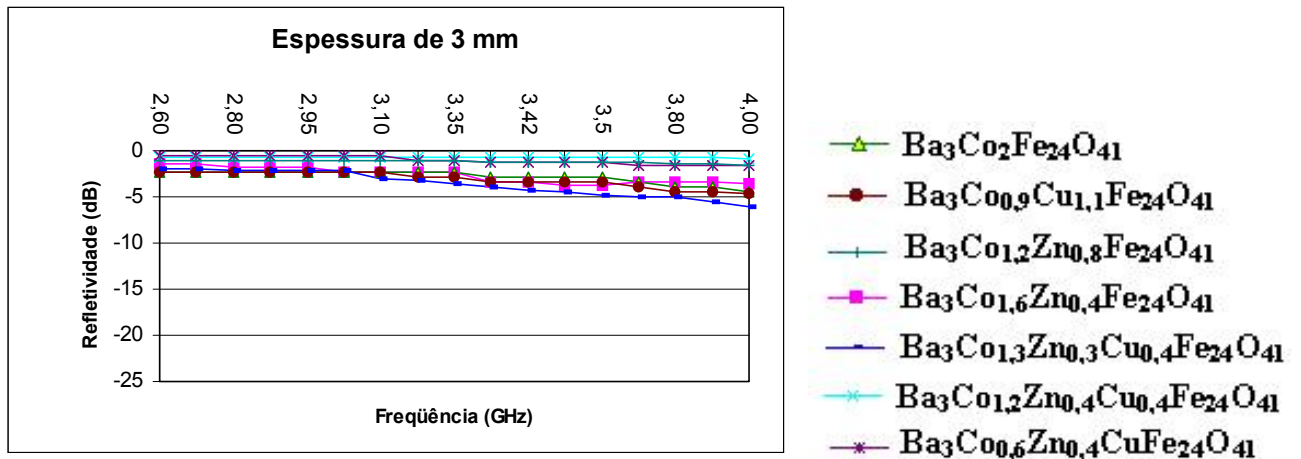


Figura 114 – Refletividade (dB) para a espessura de 3,0 mm, na banda S.

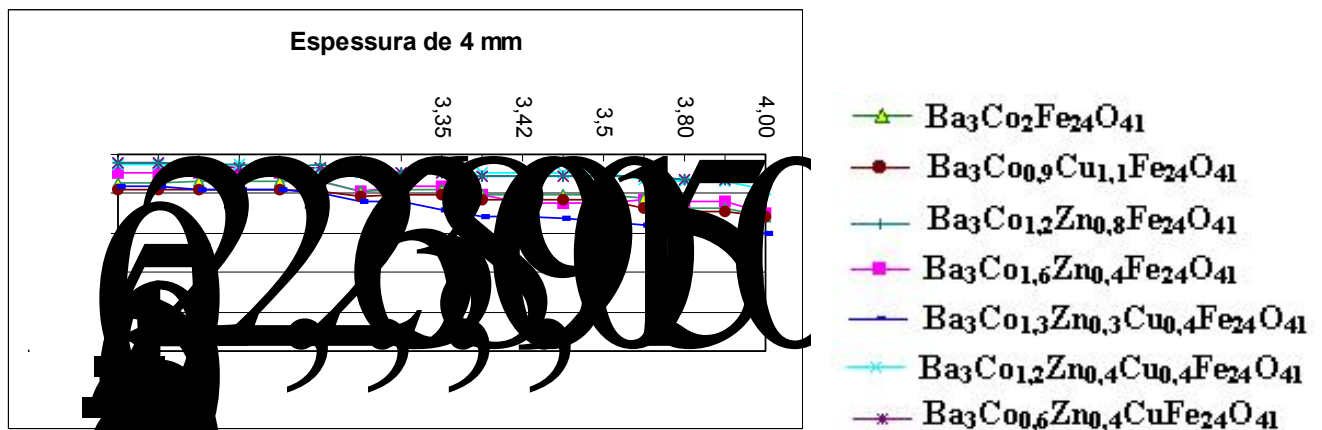


Figura 115 – Refletividade (dB) para a espessura de 4,0 mm, na banda S.

O aumento da espessura dos compostos para 5,0 mm (Figura 116) e 6,0 mm (Figura 117), resultou no aumento da capacidade absorvedora de microondas para todas as composições. O composto  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$  com espessura de 5,0 mm alcançou 96,9% de absorção na freqüência de 4,0 GHz e absorção superior a 90% (-10 dB) para 6,0 mm de espessura, em freqüências entre 3,3 e 4,0 GHz.

Por sua vez, um composto de  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  com 5,0 mm de espessura atingiu 95% de absorção, na freqüência de 3,1 GHz. O aumento da espessura deste composto para 6,0 mm alcança valor similar de absorção na freqüência de 2,8 GHz.



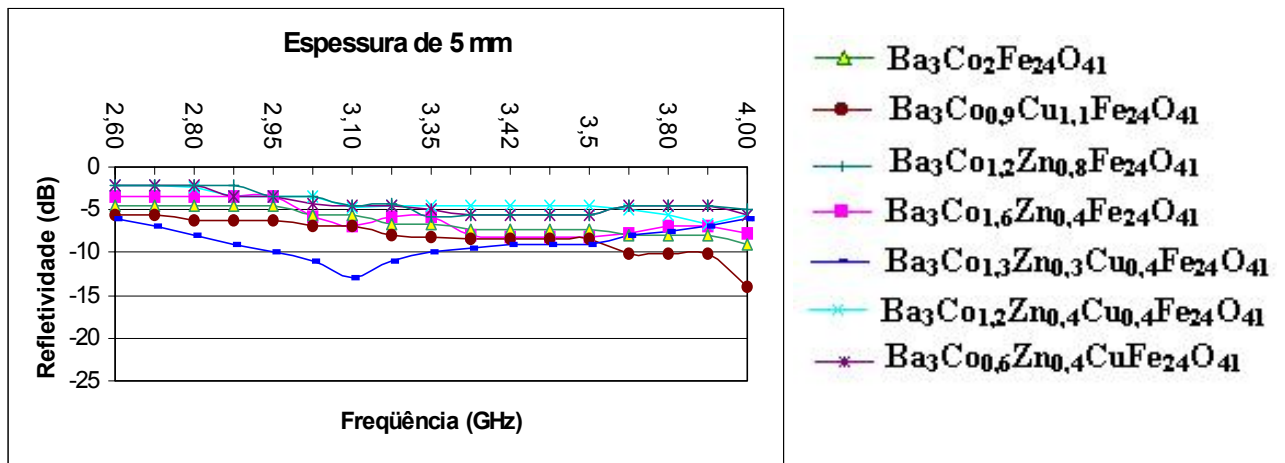


Figura 116 – Refletividade (dB) para a espessura de 5,0 mm, na banda S.

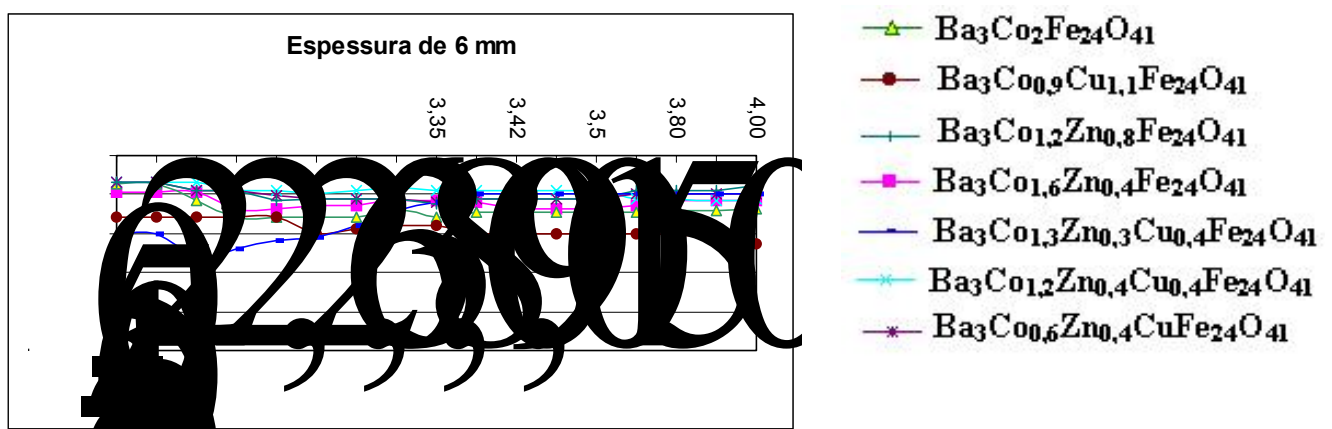


Figura 117 – Refletividade (dB) para a espessura de 6,0 mm, na banda S.

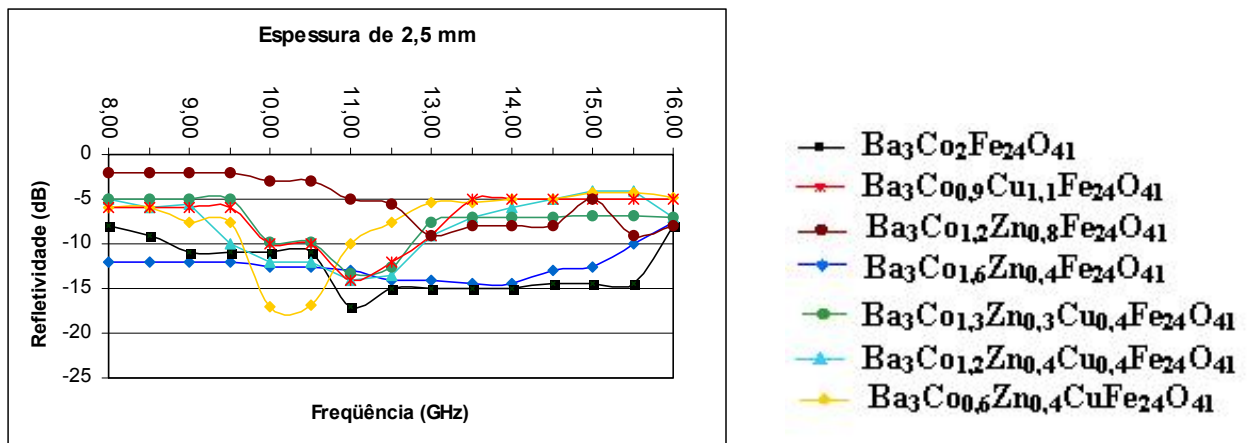
#### 4.2.5.2. MEDIDAS NAS BANDAS X e Ku (8,0 a 16,0 GHz)

Análise similar poderia ser feita para a refletividade medida nas bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz), porém, este trabalho ficará limitado às espessuras de 2,5 mm e 3,0 mm, que foram as que apresentaram os melhores resultados ao se considerar simultaneamente os valores de absorção e o emprego de espessuras menores.

De uma maneira geral, os compósitos com 2,5 mm de espessura, absorveram mais de 90% da radiação em frequências específicas das bandas X e Ku, como ilustra a Figura 118, com exceção da ferrita  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$ , que no máximo absorve 88% da radiação incidente.

Merece destaque o comportamento apresentado pela ferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$

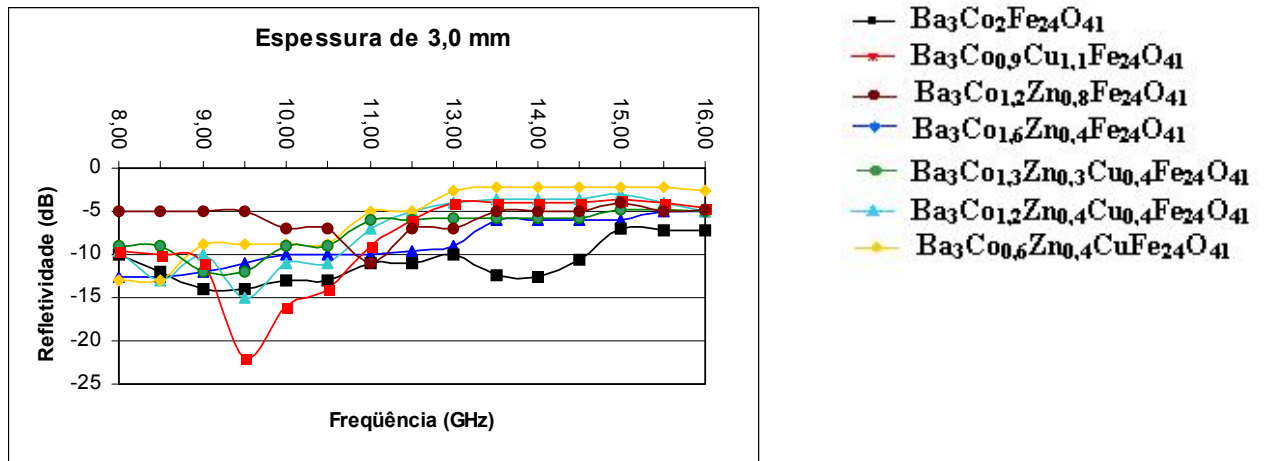
que absorve mais de 90% (acima de -10 dB de refletividade) em praticamente toda a faixa de frequência (de 8,0 a 15,8 GHz), podendo ser considerado um absorvedor de banda larga. A ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  também apresentou comportamento de absorvedor de banda larga (entre 8,5 e 16,0 GHz), chegando a absorver 96,9% da radiação (-15 dB) em 11,0 GHz. A ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  apresentou pico máximo de absorção (-17,5 dB) em 10,0 GHz.



**Figura 118 – Refletividade (dB) para a espessura de 2,5 mm, nas bandas X e Ku.**

Em compósitos de hexaferrita de bário com espessura de 3,0 mm, o comportamento da ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$  é bem diferente do apresentado para a espessura de 2,0 mm. A ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta ainda absorção superior a 90% (acima -10 dB), mas em uma faixa de frequências menor (entre 8,0 e 13,0 GHz). A ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  continuou apresentando comportamento de absorvedor de banda larga, porém entre 8,0 e 13,0 GHz).

A ferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresentou boa absorção entre 8,0 e 11,0 GHz, alcançando 99,2% (-23 dB) de absorção em frequência de 9,5 GHz, como mostra a Figura 119.

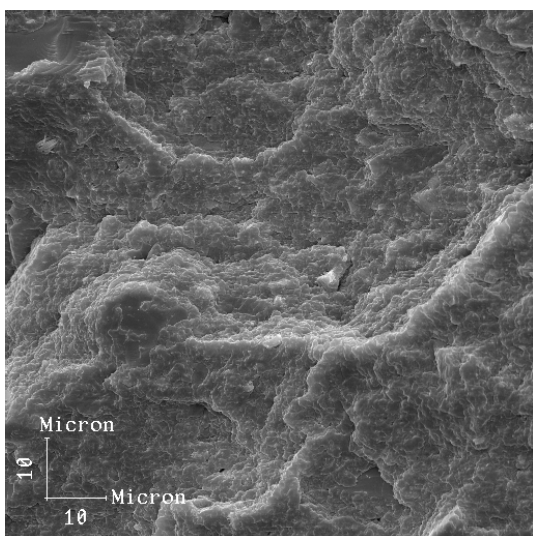


**Figura 119 – Refletividade (dB) para a espessura de 3,0 mm, nas bandas X e Ku.**

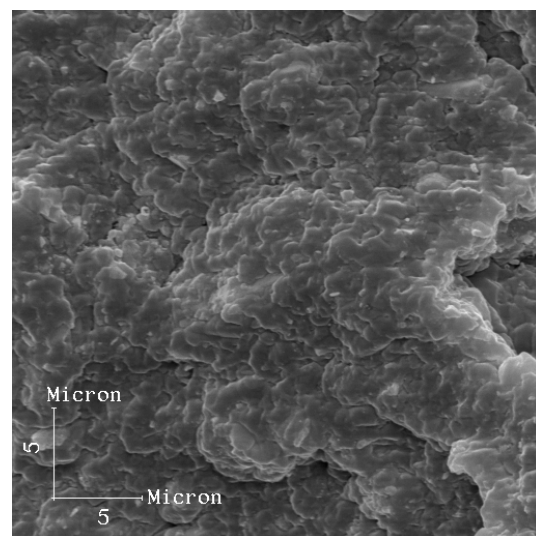
#### 4.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS

As fotomicrografias Eletrônicas de Varredura das superfícies de fraturas crioscópicas dos compósitos 80:20 de  $Ba_3Co_{2-x-y}Zn_xCu_yFe_{24}O_{41}$ :policloropreno (Figuras 120-133) mostram que o policloropreno foi, em geral, uma matriz polimérica na qual as partículas magnéticas apresentaram boa dispersão.

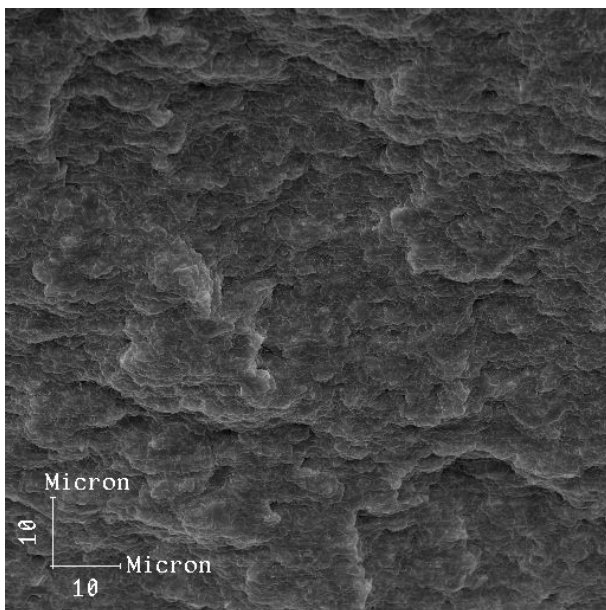
A seguir, são apresentadas as fotomicrografias dos compósitos utilizados na determinação das propriedades de absorção de microondas, sendo indicadas as composições e aumentos utilizados.



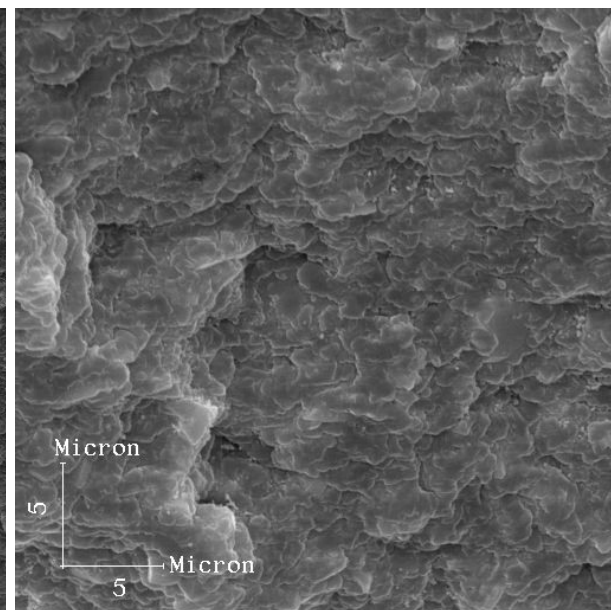
**Figura 120 – MEV do compósito  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**



**Figura 121 – MEV do compósito  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

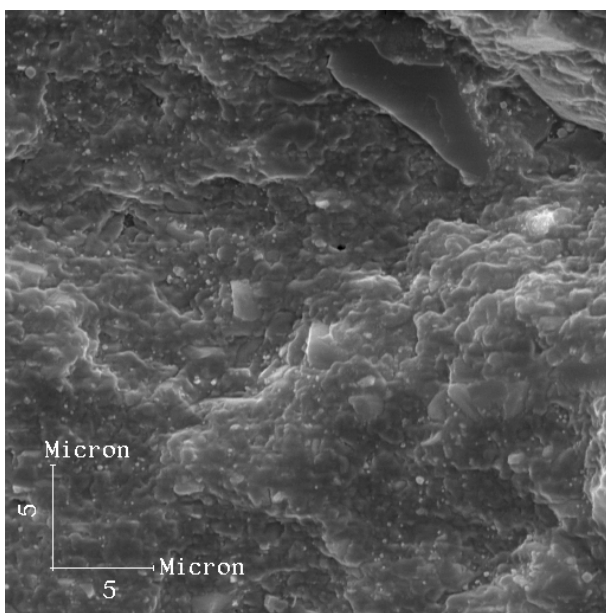


**Figura 122 – MEV do composto Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**

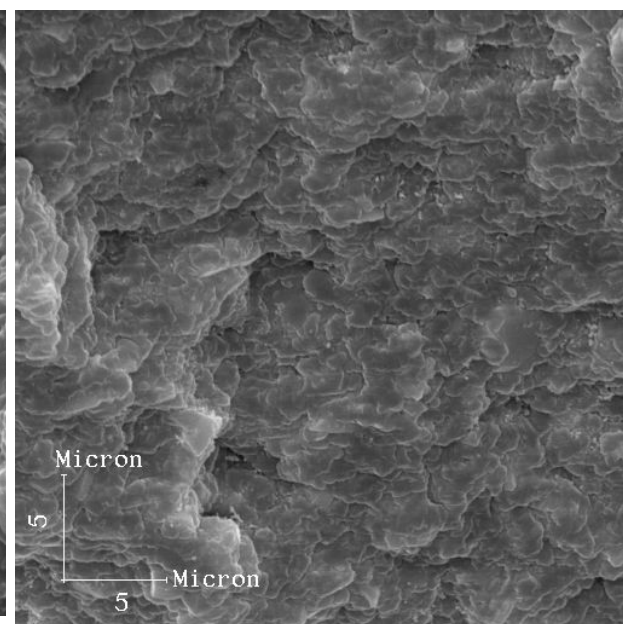


**Figura 123 – MEV do composto Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

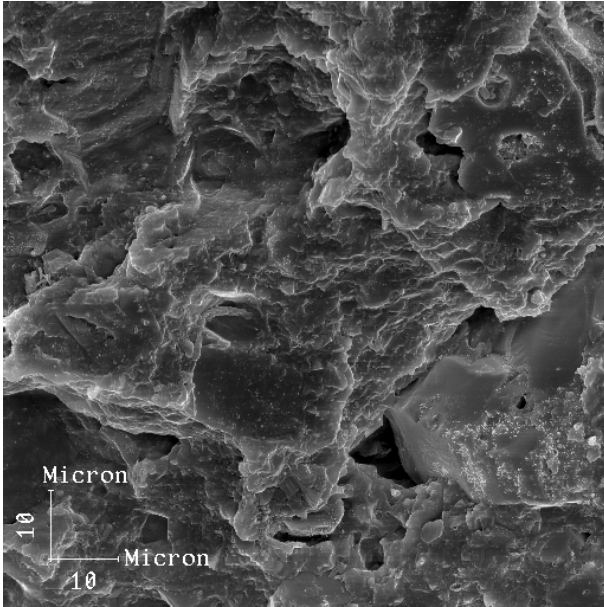
As amostras referentes às composições Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> e Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> também apresentaram boa dispersão em policloropreno, conforme visto nas Figuras 124 a 127.



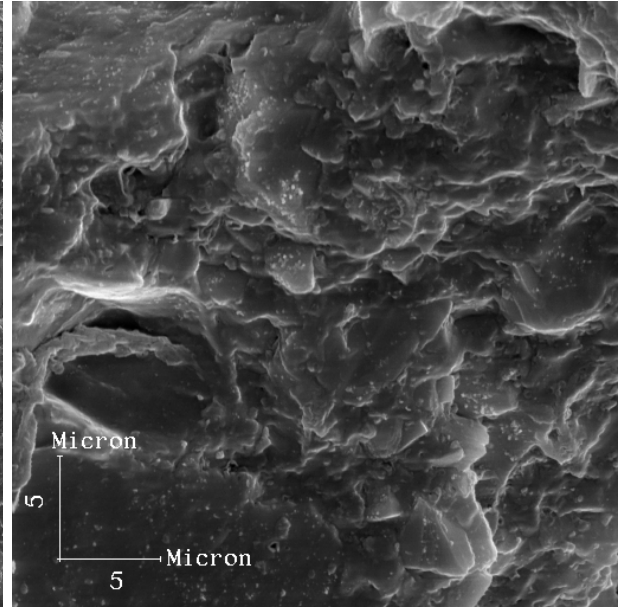
**Figura 124 – MEV do composto Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**



**Figura 125 – MEV do composto Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

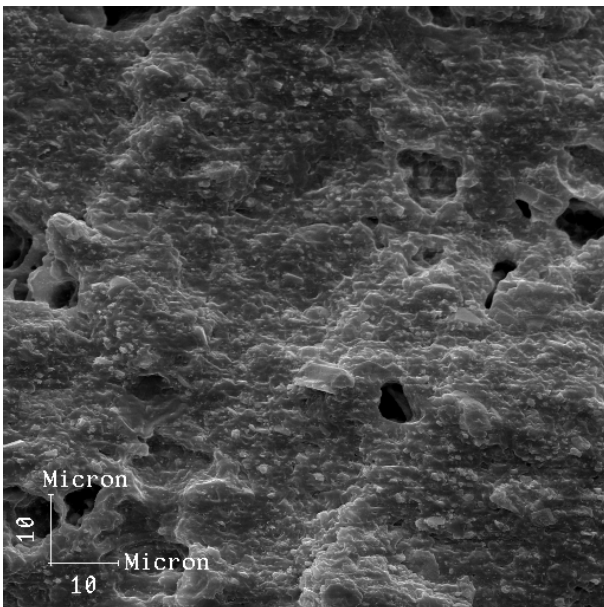


**Figura 126 – MEV do composto  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**

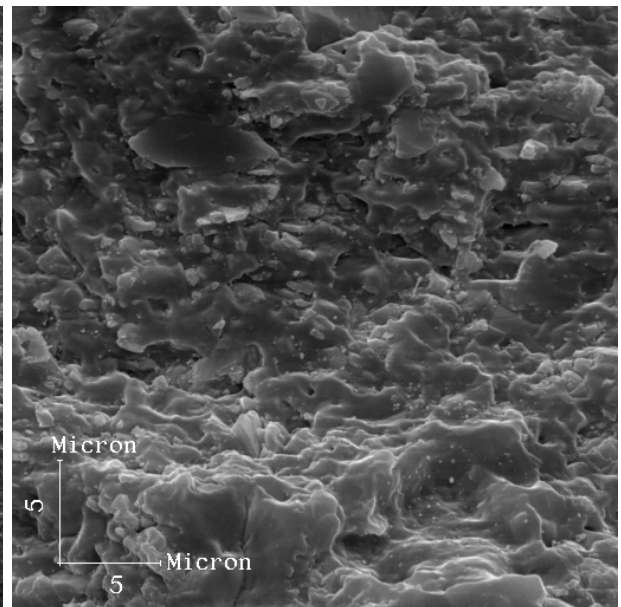


**Figura 127 – MEV do composto  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

O mesmo pode ser observado para as demais composições, conforme mostram as Figuras 128 a 133.

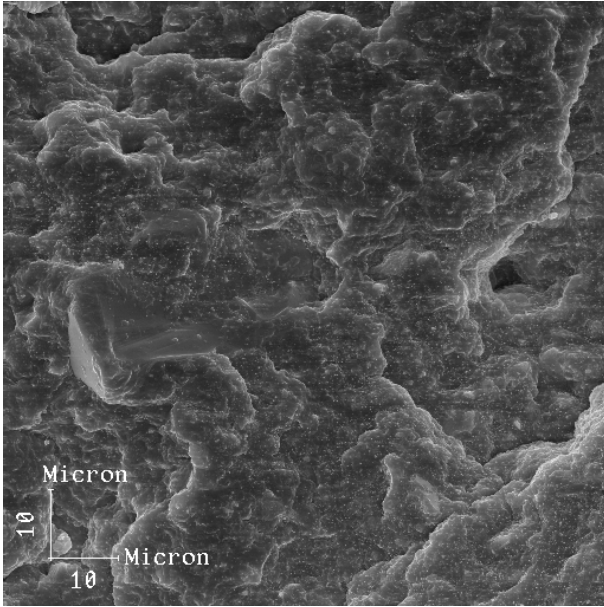


**Figura 128 – MEV do composto  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**

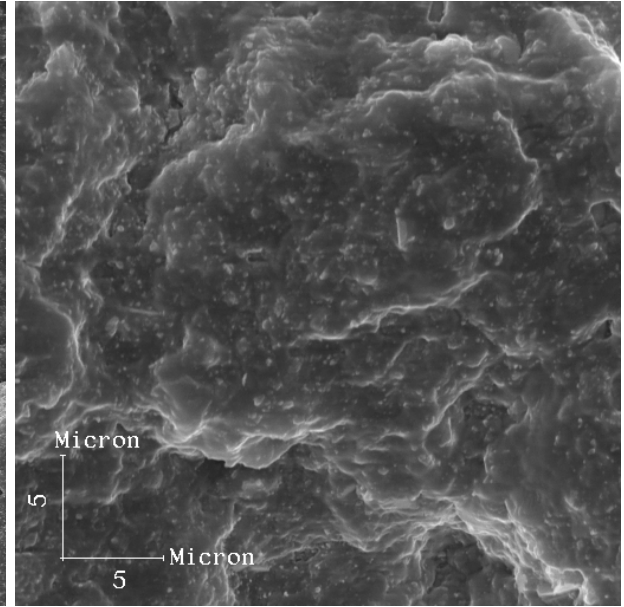


**Figura 129 – MEV do composto  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

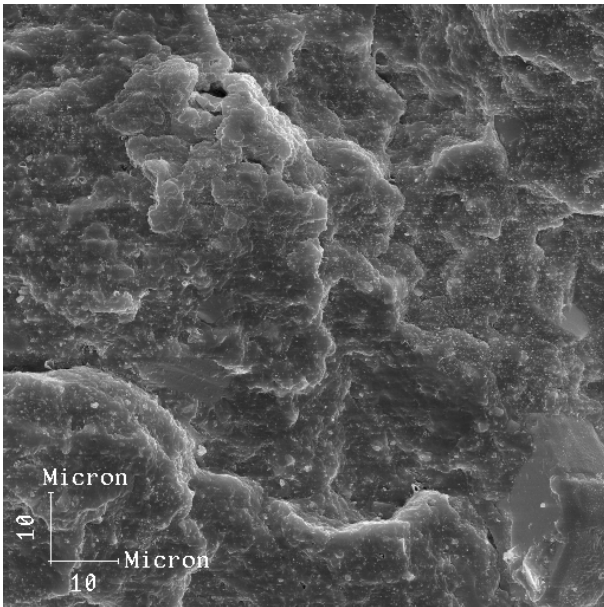




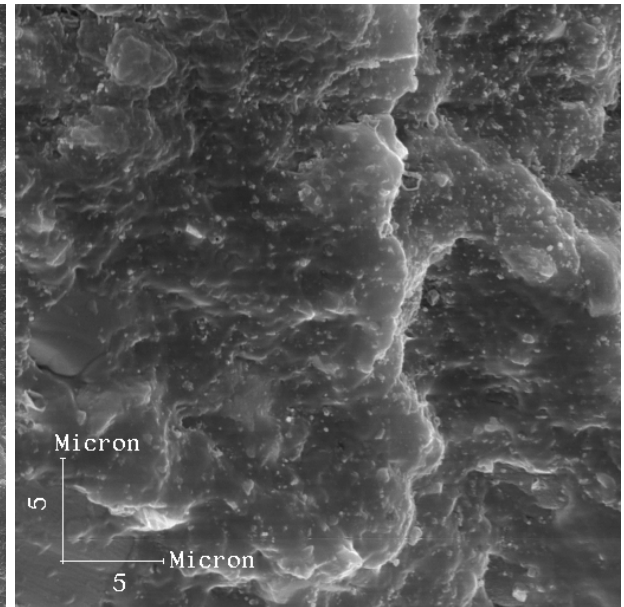
**Figura 130 – MEV do compósito  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**



**Figura 131 – MEV do compósito  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**



**Figura 132 – MEV do compósito  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 1000 vezes.**



**Figura 133 – MEV do compósito  $Ba_3Co_{0,6}Zn_{0,4}CuFe_{24}O_{41}$ :policloropreno com ampliação de 3000 vezes.**

#### 4.2.7. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DE COMPÓSITOS HEXAFERRITA-EPÓXI

A fim de avaliar as propriedades magnéticas das partículas de hexaferrita quando alinhadas numa determinada direção sob influência de um campo magnético, foram obtidos compósitos ferrita-resina epóxi Araldite®, como descrito na seção 3.4.2.

Primeiramente, foram obtidas curvas de magnetização a 300 K para as amostras submetidas a campos de até 9 T (90000 Oe) na direção de fácil magnetização, utilizando-se o magnetômetro de extração (PPMS).

Não foi possível a obtenção de curvas para todas as hexaferritas sintetizadas, tendo sido obtidas somente para as composições  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{0,9}Cu_{1,1}Fe_{24}O_{41}$ ,  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

As massas utilizadas foram diferentes e não são significativas para esta análise, visto que houve perdas durante a mistura com epóxi. A princípio, o interesse restringe-se à forma da curva de histerese e não se estende aos valores de magnetização saturação.

As Figuras 134 a 137 mostram os comportamentos das curvas de histerese na direção de fácil magnetização ( $H_{m\acute{a}x} = 9$  T e temperatura de 300 K) para as composições analisadas, evidenciando um comportamento similar ao observado no MAV.

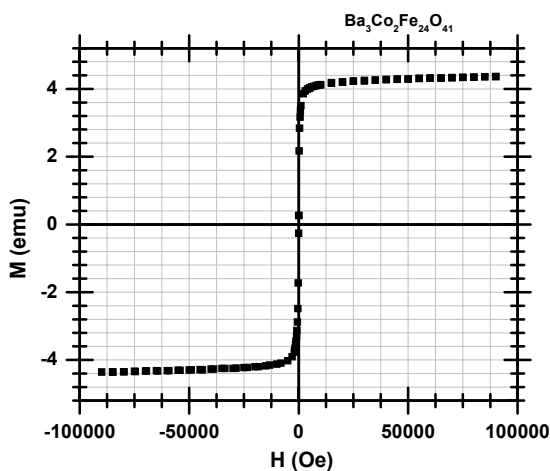


Figura 134 – Curva de histerese para  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ .

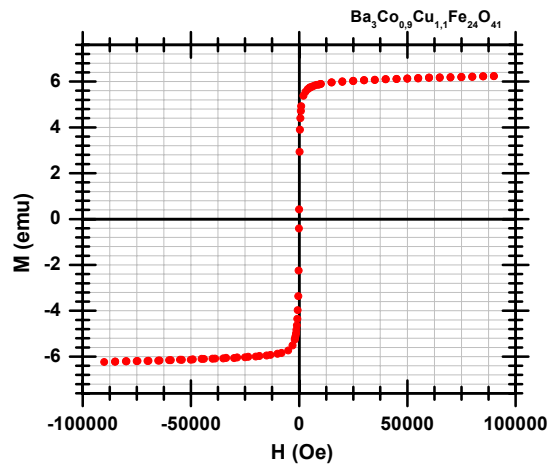


Figura 135 – Curva de histerese para  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

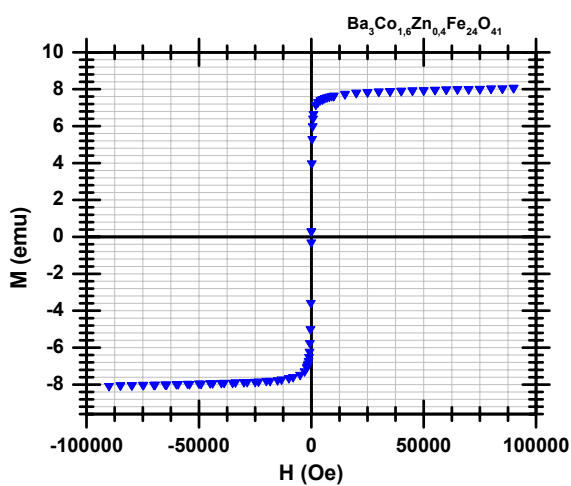


Figura 136 – Curva de histerese para  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

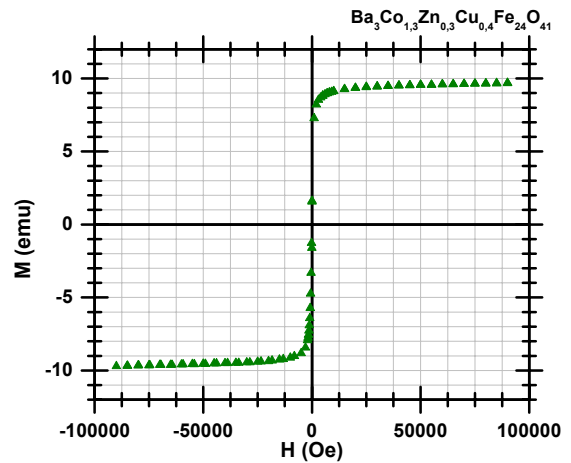
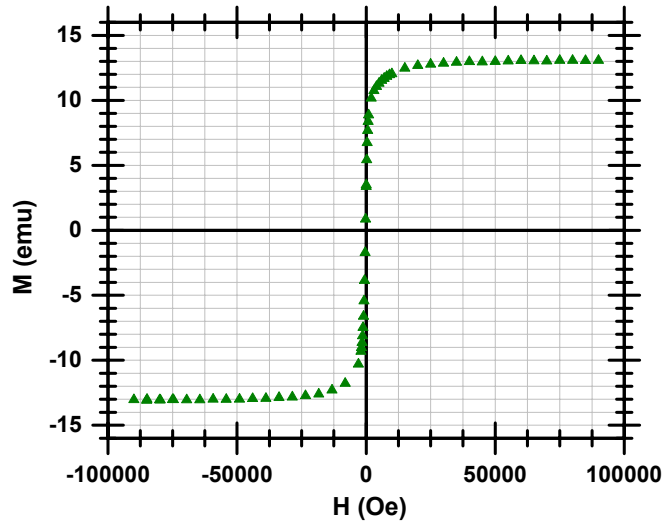


Figura 137 – Curva de histerese para  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

Como o MAV já havia indicado, as consideradas hexaferritas são amostras magneticamente moles com campo coercivo menor que 500 Oe. A amostra referente à hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  por esta ter apresentado a maior magnetização de saturação pelo MAV e campo coercivo considerável foi submetida a uma análise mais completa, que envolveu a obtenção de curvas de magnetização em 7 temperaturas entre 4,2 K e 300 K utilizando-se o compósito desta ferrita com epóxi, nas direções de fácil e difícil magnetização. O objetivo desta análise foi a determinação da anisotropia magnetocristalina do material.



A Figura 138 mostra a curva de magnetização para este material a 4,2 K onde é possível observar, por comparação direta com a Figura 137, o aumento da magnetização do material.



**Figura 138 – Curva de histerese para Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> na direção de fácil magnetização (H<sub>máx</sub> = 9T; temperatura = 4,2 K).**

A Figura 139 mostra os aspectos das curvas de histerese para a hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> nas diferentes temperaturas consideradas (4,2 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K): (a) na direção de fácil magnetização e (b) na direção de difícil magnetização. A partir destas curvas de histerese obtidas no magnetômetro de extração, foi possível estimar a anisotropia magnetocristalina do material.

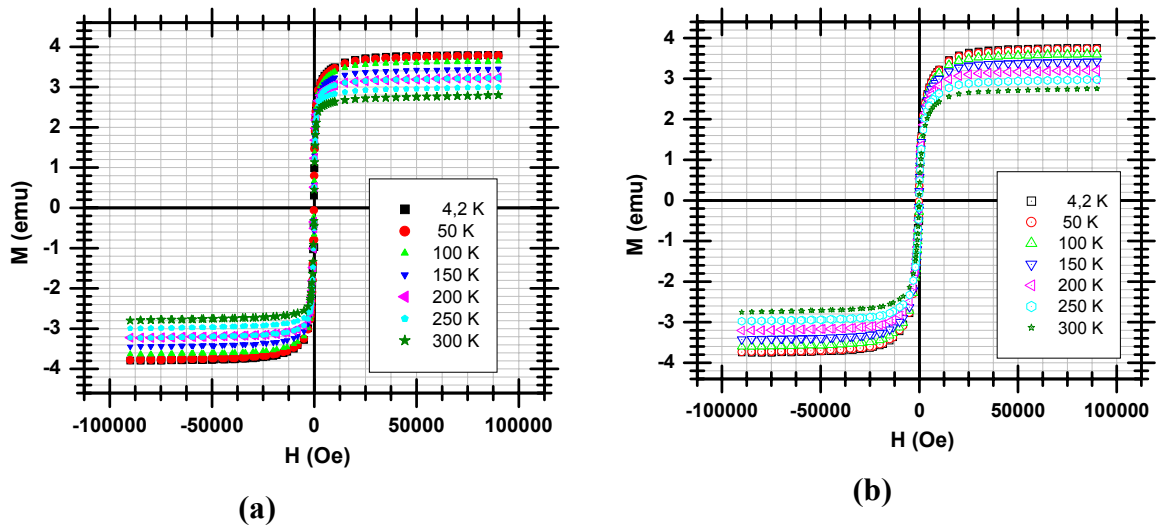


Figura 139 – Curvas de histerese para  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  nas direções de magnetização (a) fácil e (b) difícil, em função da temperatura.

As Figuras 140 a 146 mostram as áreas utilizadas neste cálculo para a hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

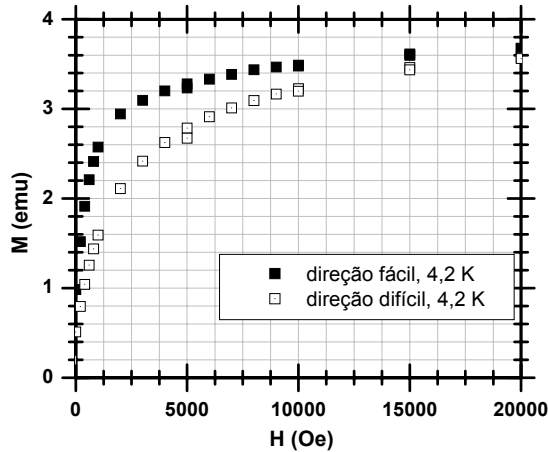


Figura 140 – Área entre as curvas de histerese a 4,2 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

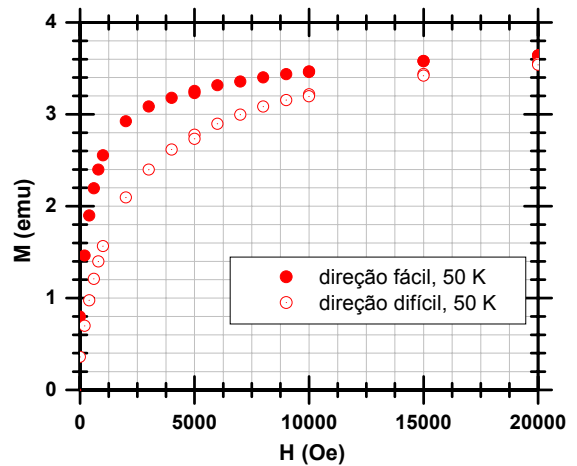


Figura 141 – Área entre as curvas de histerese a 50 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

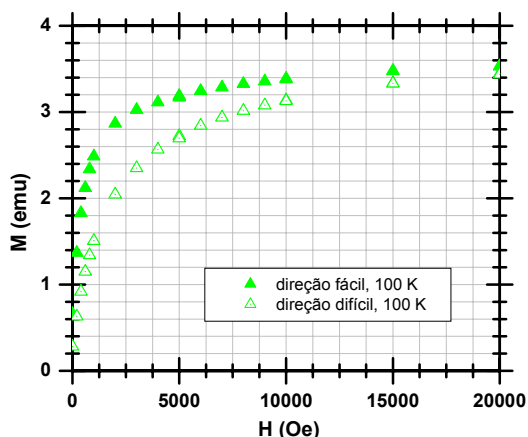


Figura 142 – Área entre as curvas de histerese a 100 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

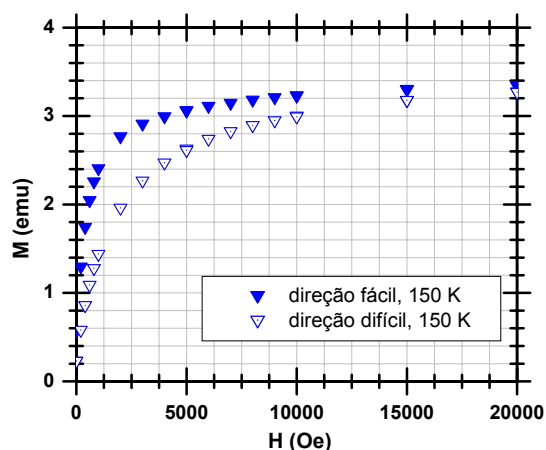


Figura 143 – Área entre as curvas de histerese a 150 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

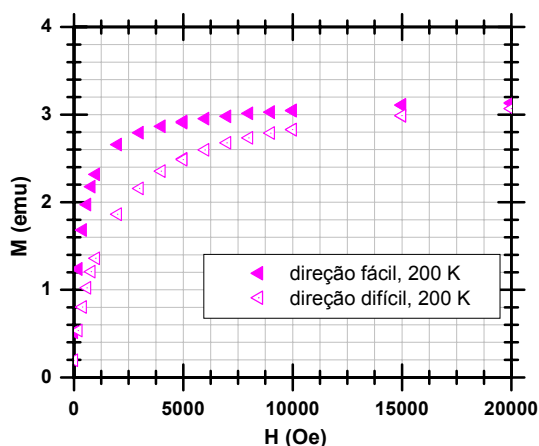


Figura 144 – Área entre as curvas de histerese a 200 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

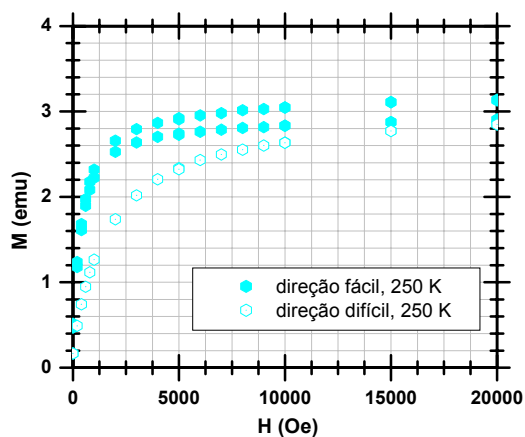


Figura 145 – Área entre as curvas de histerese a 250 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

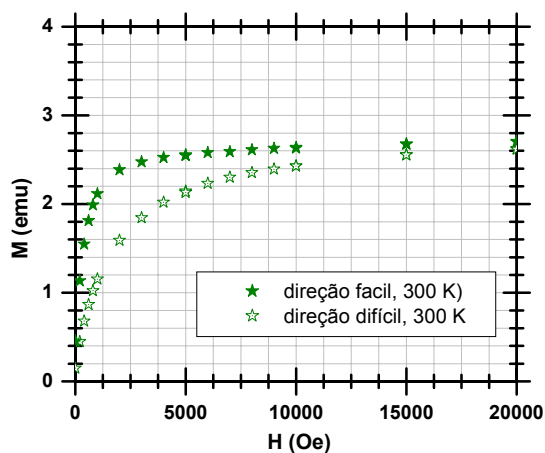


Figura 146 – Área entre as curvas de histerese a 300 K, utilizada no cálculo da anisotropia da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .

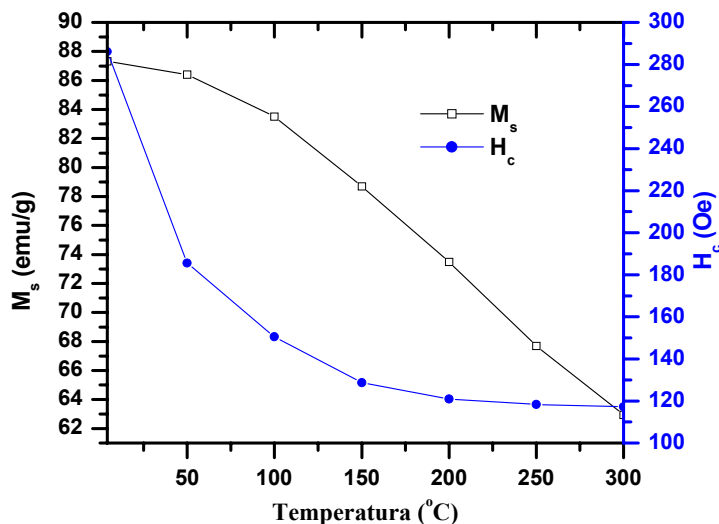
A direção difícil é aquela que requer campos ou energia elevados para atingir a magnetização de saturação. Na presente Tese, é a direção perpendicular àquela na qual a amostra foi magnetizada inicialmente, como exposto na seção 3.4.2.

A energia anisotrópica (ou energia magnetocristalina) é definida como sendo a diferença entre a energia requerida para magnetizar uma amostra até a saturação ao longo da direção difícil e àquela necessária para a magnetização na direção fácil e pode ser representada pela área entre as curvas de histerese obtidas para estas direções [68].

A origem física desta energia é o acoplamento entre o momento angular orbital e de spin. A distribuição orbital de elétrons da camada  $d$  é anisotrópica, devido aos campos cristalinos, e a anisotropia deve ter a simetria do eixo cristalino. Consequentemente, o momento magnético do spin de elétron deve exibir uma anisotropia relativa a este eixo devido ao seu acoplamento com o movimento orbital.

A teoria exata é muito complexa, mas é possível a partir de considerações de simetria descrever fenomenologicamente a energia anisotrópica por meio de expressões relativamente simples.

A partir das curvas de histerese obtidas para as diversas temperaturas na direção de fácil magnetização e, considerando-se que a massa de hexaferrita que foi misturada ao Araldite® foi de 0,0434 g, construiu-se o gráfico da Figura 147 que mostra como o campo coercivo e a magnetização de saturação variaram em função da temperatura.



**Figura 147 – Campo coercivo e magnetização de saturação na direção de fácil magnetização, em função da temperatura para a hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .**

Não se observa nenhuma anomalia aparente na variação de  $M_s$  e de  $H_c$  com a temperatura, estando os resultados de acordo com o esperado.

A Tabela 19 mostra os valores de campo coercivo e magnetização de saturação determinados para os pós orientados magneticamente.

**Tabela 19 – Campo coercivo ( $H_c$ ) e magnetização de saturação( $M_s$ ) na direção de fácil magnetização.**

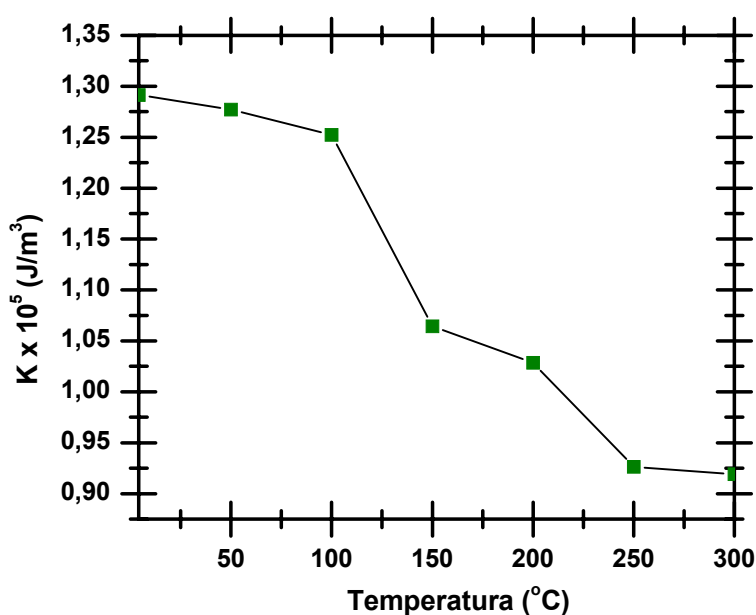
Temperatura (K)	$H_c$ na direção fácil (Oe)	$M_s$ (emu/g)
4,2	286,13	87,33
50	185,55	86,40
100	150,6	83,51
150	128,72	78,69
200	120,99	73,49
250	118,319	67,70
300	117,25	62,95

Observa-se que o valor de campo coercivo a 300 K é muito inferior ao determinado por MAV para o pó não orientado (273,50 Oe) e que o valor de magnetização de saturação está bem próximo daquele (63,34 emu/g).

Rigorosamente, os valores de  $H_c$  apresentados na Tabela 19 devem ser

considerados como os mais precisos em relação aos da Tabela 15 (item 4.1.7), indicando aproximadamente 91 Oe para o valor do campo coercivo desta hexaferrita à 300 K.

A partir do valor conhecido da densidade do pó determinado pela picnometria de hélio ( $\rho = 5,3297 \text{ g/cm}^3$ ), da massa da amostra ( $m = 0,0434 \text{ g}$ ) e das diferenças de áreas nas curvas das Figuras 140 a 146 (calculadas utilizando o software Origin®) foi determinada a energia magnetocristalina (K), como mostra a Figura 148.



**Figura 148 – Energia magnetocristalina em função da temperatura para a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .**

O valor desta energia a 300 K é  $0,92 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , que é um valor da mesma ordem de grandeza determinado para a hexaferrita de bário tipo M [29]. Gregori [29] menciona que para a hexaferrita  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  este valor a 300 K é, aproximadamente,  $3,2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , ou seja, cerca de 3 vezes maior do que o determinado aqui para a hexaferrita tipo Z  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  nesta temperatura.

Este resultado está coerente com os valores de campo coercivo observados nestes materiais, onde a hexaferrita tipo M apresenta valor desta propriedade muito

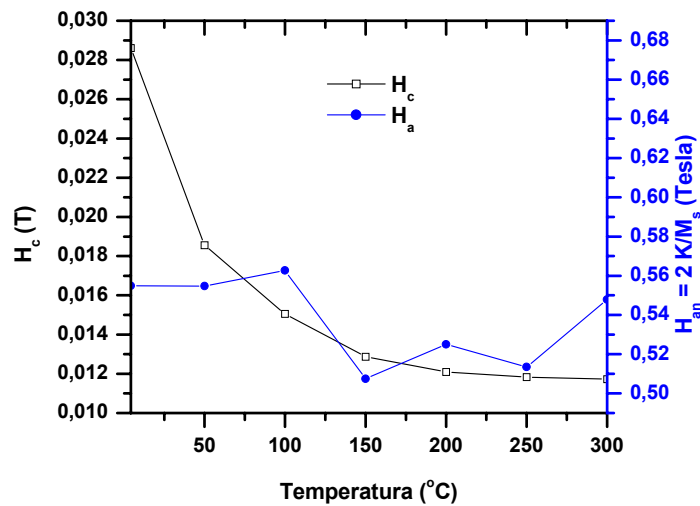
superior àquele da hexaferrita tipo Z. Além disso, indica que a frequência de ressonância deste material deve ser inferior àquela da hexaferrita tipo M, o que era esperado. Desta forma, a análise mostra-se adequada para a avaliação pretendida.

A Figura 149 mostra as variações dos campo coercivo ( $H_c$ ) e anisotrópico ( $H_{an}$ ) com a temperatura. O campo coercivo não é devido unicamente à anisotropia magnetocristalina da ferrita, pois, como observado na Figura 149, a relação entre estes parâmetros é não linear. Consequentemente, este material não pode ser descrito pelo campo de nucleação de partículas monodomínio, dado pela equação de Brown [69]:

$$H_c = 2 \frac{K}{M_s} - N_{eff} M_s \quad (53)$$

$$H_c = H_{an} - N_{eff} M_s \quad (54)$$

onde:  $N_{eff}$  é o fator desmagnetizante efetivo da partícula,  $H_c$  é o campo coercivo,  $H_{an}$  é o campo anisotrópico,  $K$  é a energia magnetocristalina e  $M_s$  é a magnetização de saturação.



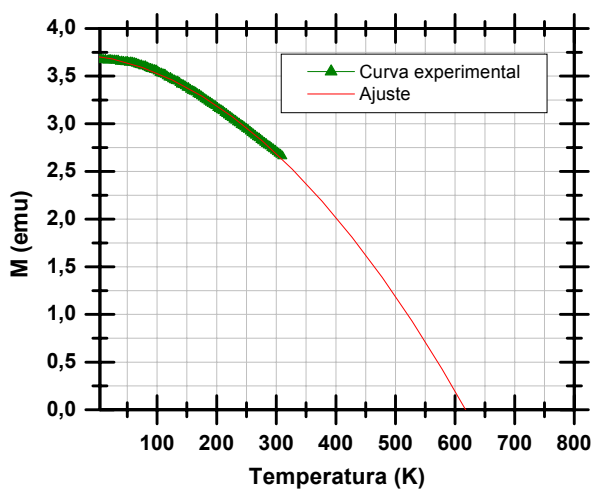
**Figura 149 – Dependências do campo coercivo ( $H_c$ ) e do campo anisotrópico ( $H_{an}$ ) da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  em relação à temperatura.**

Em trabalho cuja publicação se encontra no prelo, Bertorello [69] estudou um

sistema constituído de partículas nanométricas de hexaferrita de bário tipo M e desenvolveu um modelo para avaliar as interações existentes, tendo observado que o material também não segue a equação de Brown, ou seja, também não há uma relação linear entre  $H_c$  e  $H_{an}$  para o material analisado por ele.

No caso da hexaferrita de bário tipo Z, esta relação deve ser ainda mais complexa não sendo aplicável o modelo proposto por Bertorello [69].

A Figura 150 mostra que a curva de magnetização da ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  decresce com a elevação da temperatura, o que é previsto pelo modelo do campo molecular. A curva mostrada refere-se à direção de fácil magnetização, variando-se a temperatura de 4,2 a 300 K em intervalos de 3 K. Esta curva foi, também, obtida utilizando-se o magnetômetro PPMS.



**Figura 150 – Curva de magnetização (M) em função da temperatura (T) para a hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ .**

O valor estimado de Temperatura de Curie para a ferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  é de aproximadamente 600 K, próximo daquele obtido para o pó não orientado (560 K) e, que concorda plenamente com aquela da literatura para composições próximas.



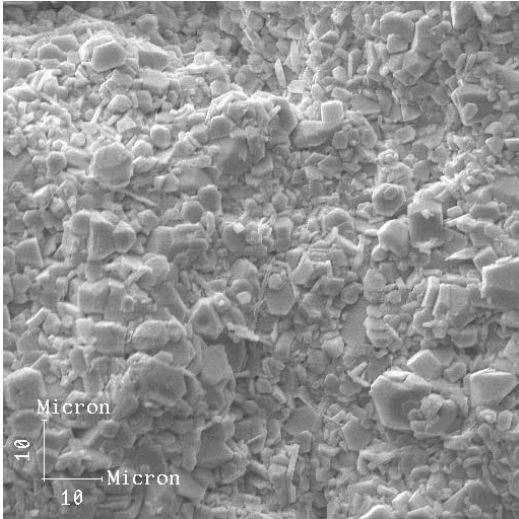
### **4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS SINTERIZADAS**

#### **4.3.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS PEÇAS SINTERIZADAS**

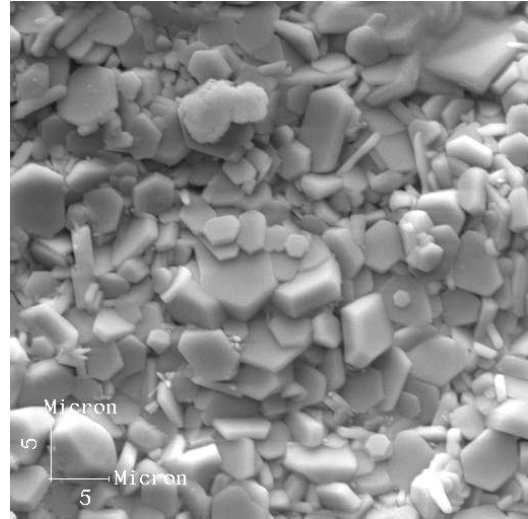
Os pós calcinados a 410°C por 60 minutos, após prensagem, foram submetidos à sinterização a 950°C durante 4 horas. O objetivo deste tratamento térmico foi promover a densificação do material, com conseqüente formação de grãos, conferir resistência mecânica às peças formadas na compactação e consolidar suas propriedades magnéticas finais pela formação da fase de interesse (hexaferrita de bário tipo Z).

Na faixa de tamanho relativa a multidomínios magnéticos (MD), existe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho de grão e a coercividade apresentada pelo material e o controle do tamanho de grão é importante.

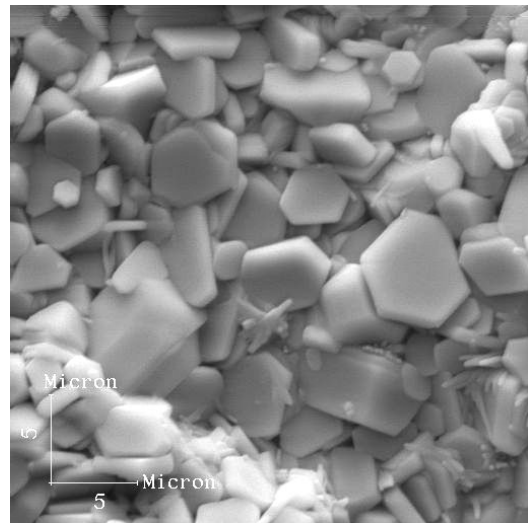
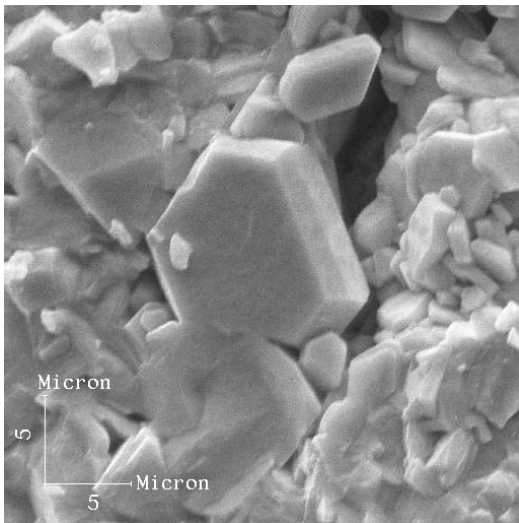
A presença de porosidade nas peças sinterizadas é indesejável por causa dos seus efeitos deletérios sobre as propriedades elétricas e magnéticas dos materiais finais. As Figuras 151 a 154 mostram as fotomicrografias das superfícies de fratura das peças de hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , sinterizadas, evidenciando a forma hexagonal dos grãos formados, cujos diâmetros variam entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ ; as peças cerâmicas obtidas revelaram boa densificação.



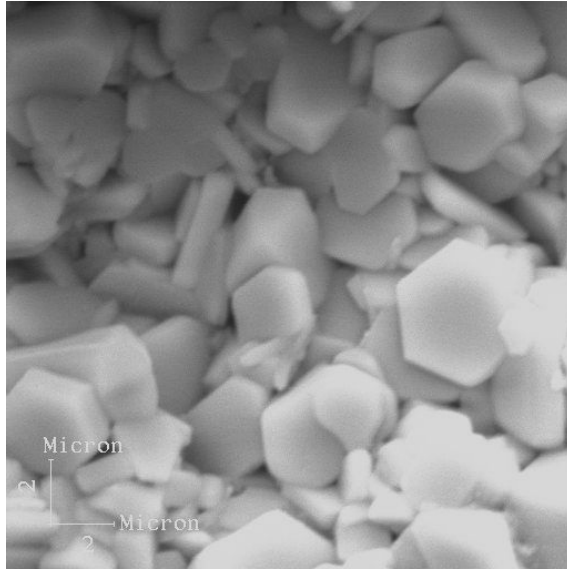
**Figura 151 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.**



**Figura 152 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes.**

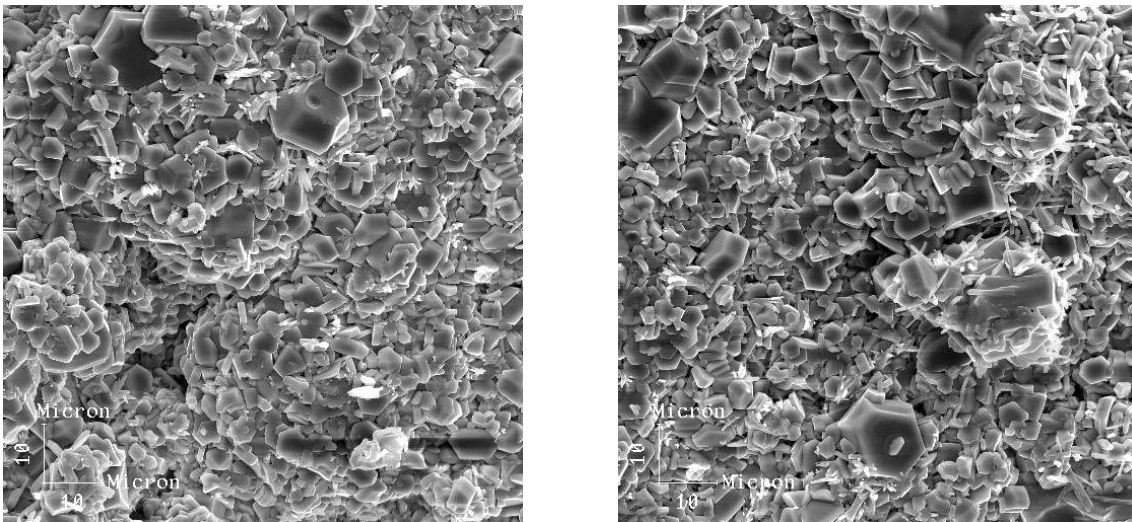


**Figura 153 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 3000 vezes (regiões distintas).**

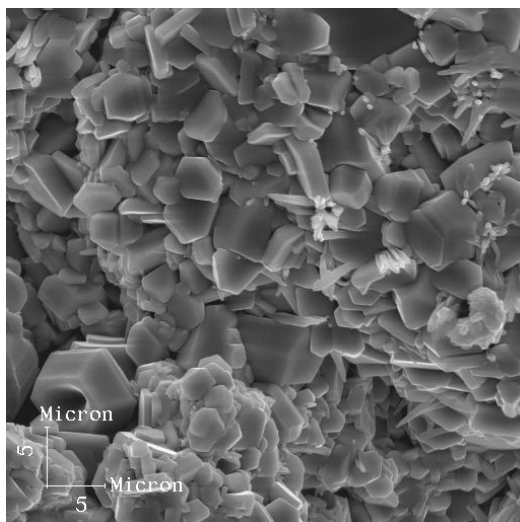


**Figura 154 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 5000 vezes.**

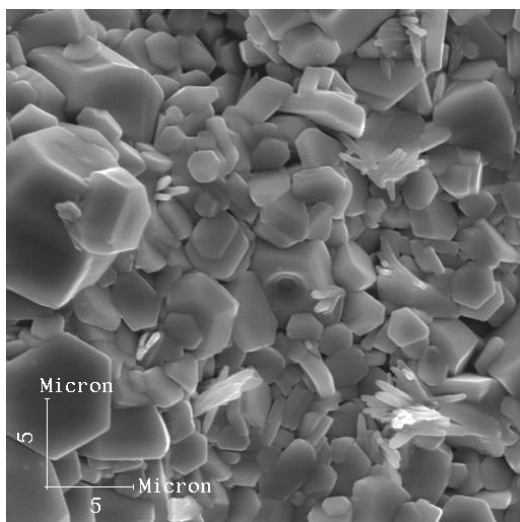
As Figuras 155 a 157 mostram as fotomicrografias de superfícies de fratura de peças para  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , onde se observa uma microestrutura bem homogênea e as peças bem densificadas.



**Figura 155 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 1000 vezes (regiões distintas).**



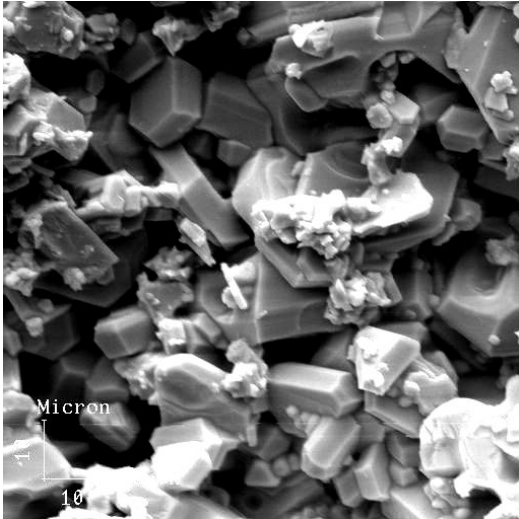
**Figura 156 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 2000 vezes.**



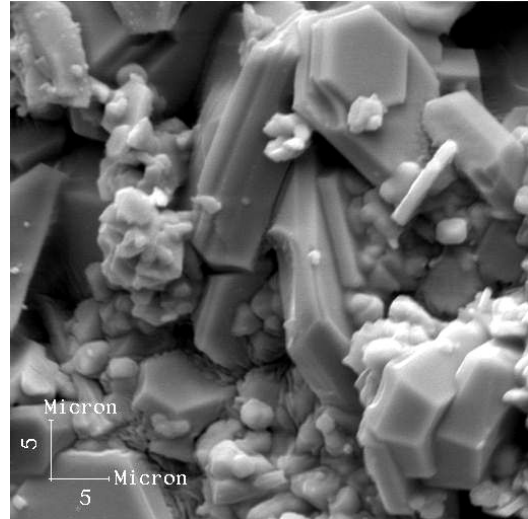
**Figura 157 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 3000 vezes.**

Os grãos apresentam formato hexagonal e tamanhos (1 a 7  $\mu\text{m}$ ) maiores do que aqueles da hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$ .

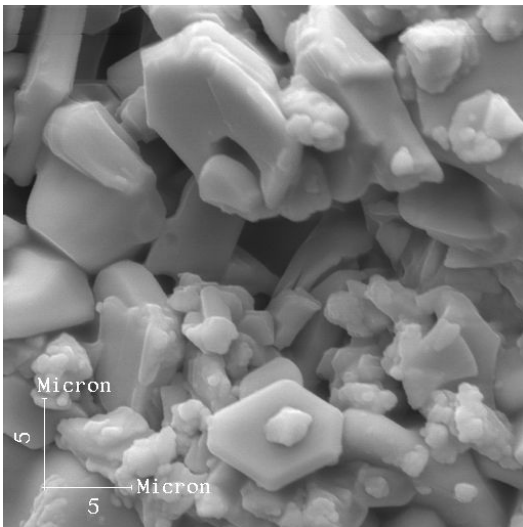
As Figuras 158 a 161 apresentam as fotomicrografias de peças sinterizadas da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , sendo possível observar a presença de poros e grãos de tamanhos variados.



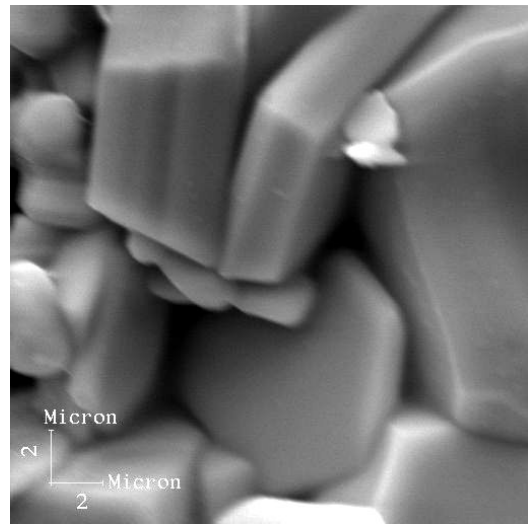
**Figura 158** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 1000 vezes.



**Figura 159** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 2000 vezes.

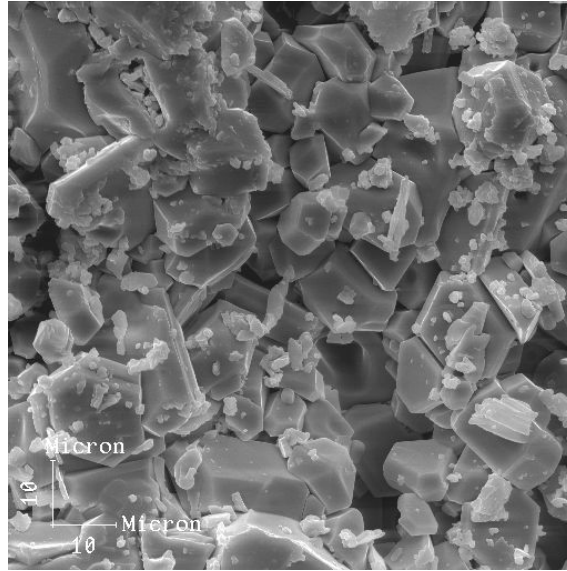


**Figura 160** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 3000 vezes.

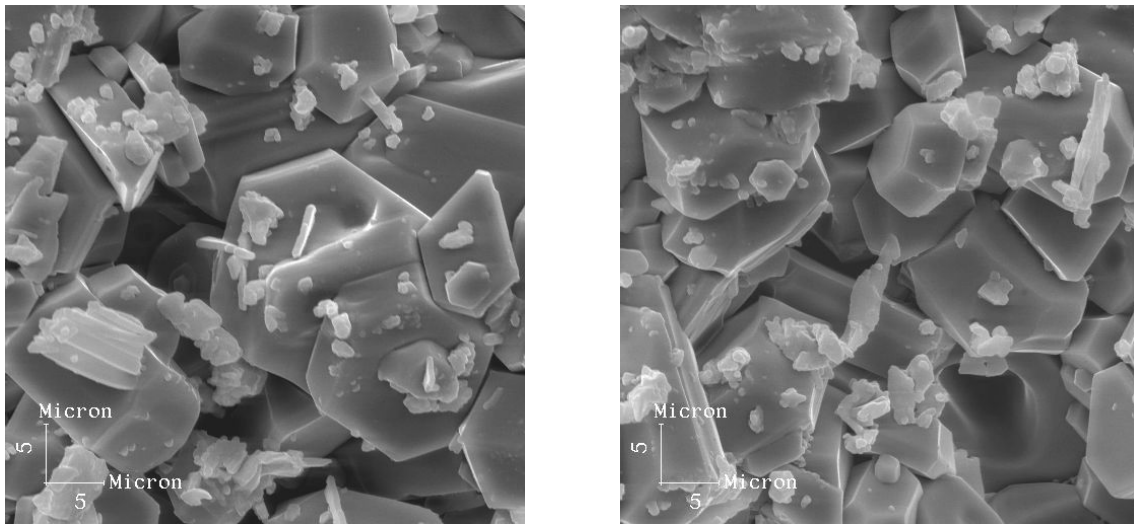


**Figura 161** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 5000 vezes.

As Figuras 162 e 163 mostram as fotomicrografias de peças sinterizadas da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , onde se observa a presença de poros e de grãos hexagonais da ordem de 8  $\mu m$  de diâmetro.

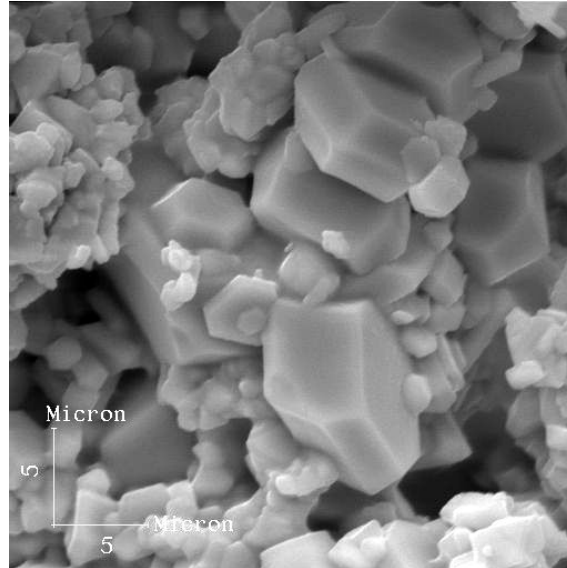


**Figura 162 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 1000 vezes.**

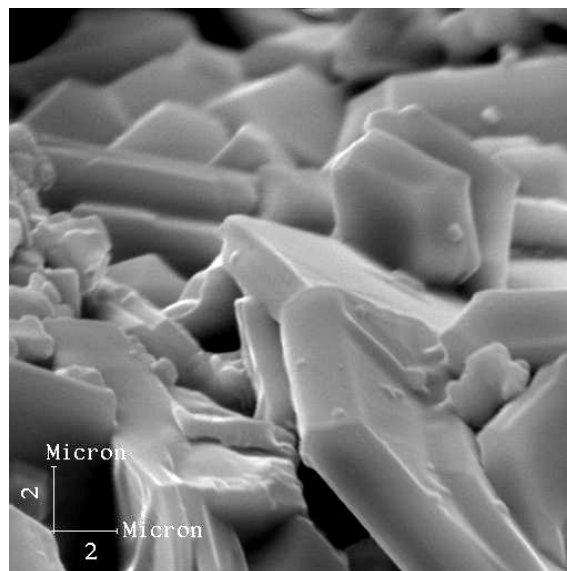


**Figura 163 - Fotomicrografias eletrônicas de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , aumento de 2000 vezes (regiões distintas).**

As Figuras 164 e 165 referem-se à fratura da peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , observando-se a coexistência de grãos no formato de placas hexagonais de diâmetros pequenos ( $1\ \mu\text{m}$ ) quanto grandes ( $10\ \mu\text{m}$ ).

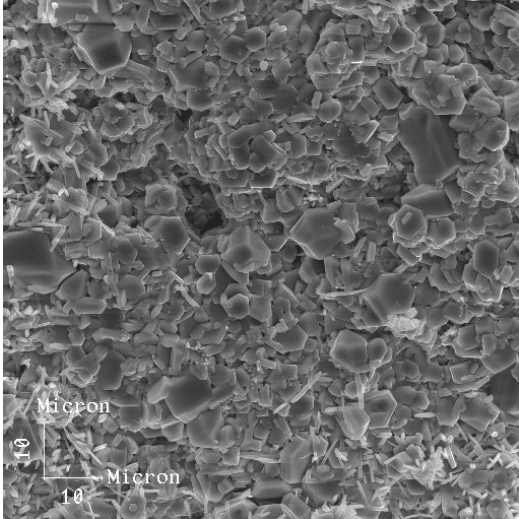


**Figura 164 - Fotomicrografia eletrônica de varredura de fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 3000 vezes.**

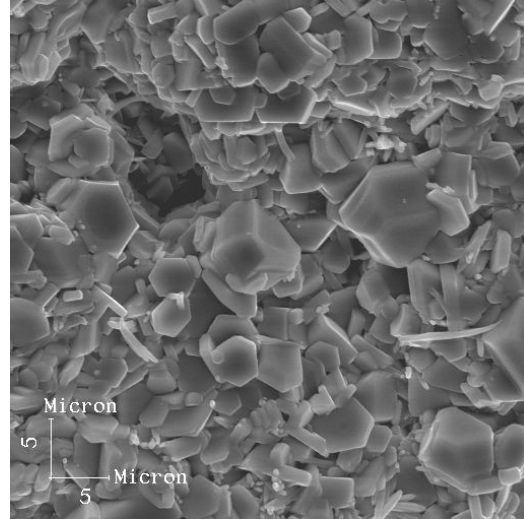


**Figura 165 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 5000 vezes.**

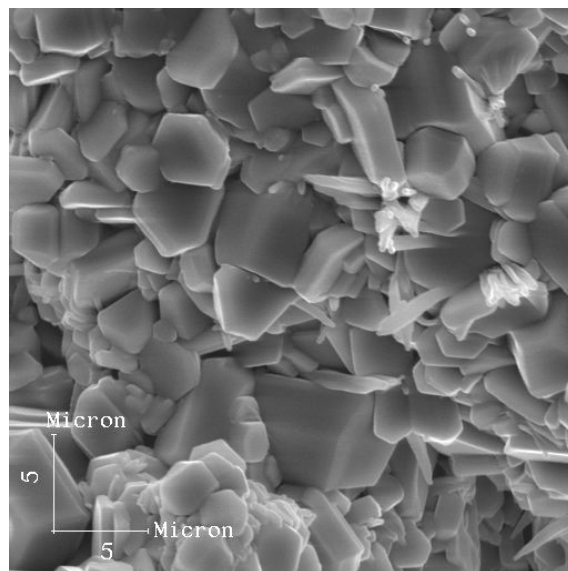
As Figuras 166 a 168 referem-se à fratura da peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ; observa-se alta densificação na peça e a presença de grãos hexagonais de diâmetros entre 2 e 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 166 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 1000 vezes.**



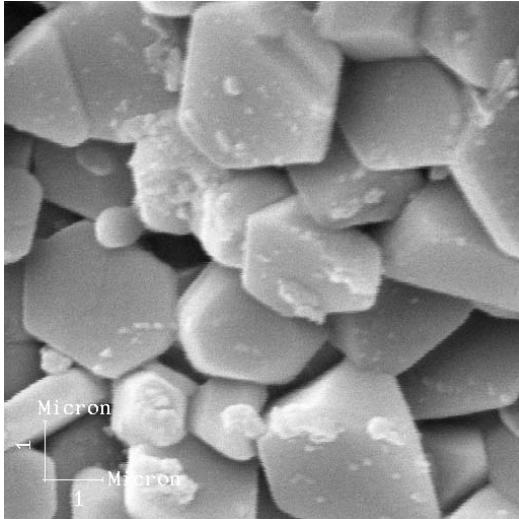
**Figura 167 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 2000 vezes.**



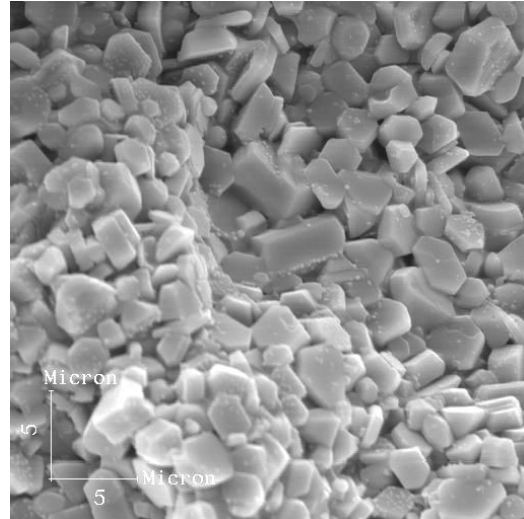
**Figura 168 - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 3000 vezes.**



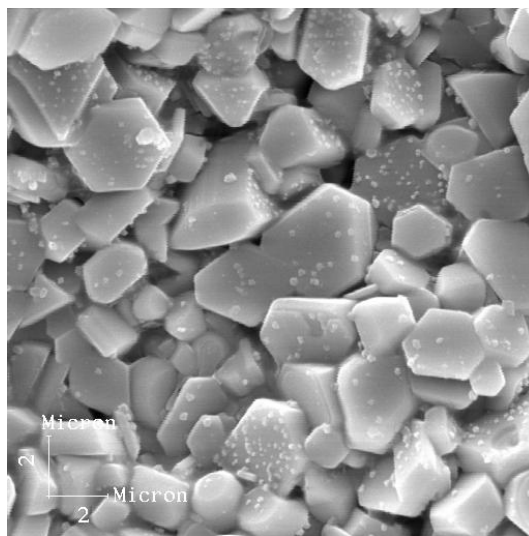
As Figuras 169 a 171 mostram as fotomicrografias de superfícies de fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , onde são observados grãos hexagonais com diâmetros entre 1 e 5  $\mu\text{m}$  e boa densificação das peças cerâmicas, com indícios de nanopartículas aderidas à superfície dos grãos hexagonais.



**Figura 169** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 10000 vezes.



**Figura 170** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 3000 vezes.

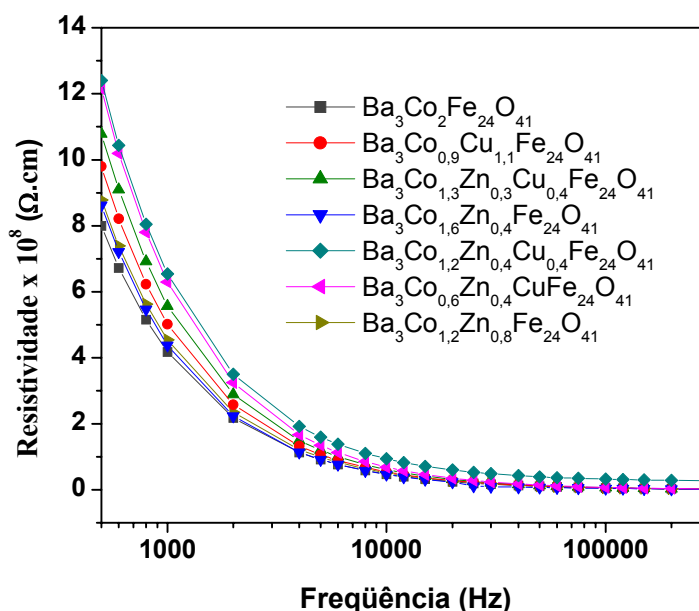


**Figura 171** - Fotomicrografia eletrônica de varredura da fratura de peça sinterizada da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{CuFe}_{24}\text{O}_{41}$ , aumento de 5000 vezes.

### 4.3.2. RESISTIVIDADE ELÉTRICA DAS PASTILHAS

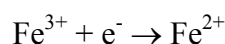
A caracterização elétrica foi realizada em amostras na forma de pastilhas sinterizadas obtidas como descrito na seção 3.5. Os materiais foram testados nas condições de 3,0 V (AC), frequências de 0,5 a 300 kHz e corrente de 1,0 A.

As análises do comportamento da resistividade elétrica com a frequência demonstraram que as substituições de  $\text{Co}^{2+}$  pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  modificam as resistividades elétricas das hexaferritas de bário tipo Z cujas curvas em função da frequência são similares entre si (Figura 172).



**Figura 172 – Variação da resistividade elétrica das hexaferritas de bário tipo Z em frequências de 500 Hz a 300 kHz.**

A variação das propriedades dielétricas resulta da geração e movimento dos portadores de cargas (elétrons e vazios). Com a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ , decresce a probabilidade de salto de elétrons e a formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  pela reação:



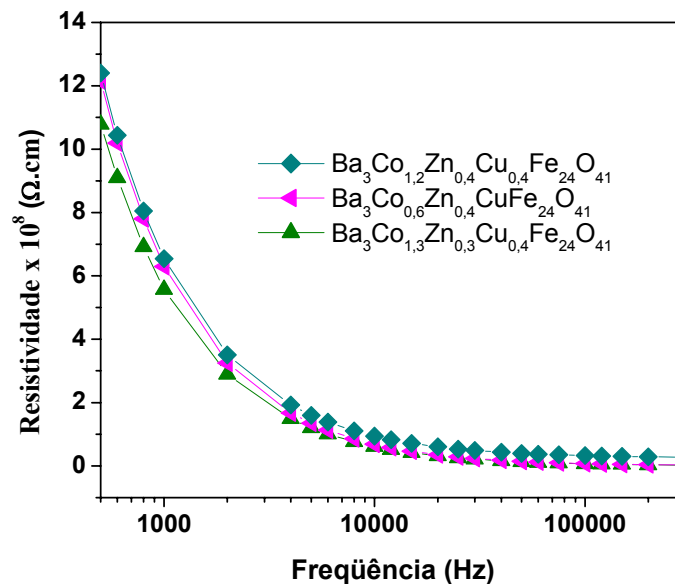
Os íons  $\text{Cu}^{2+}$ , ao entrarem na rede intersticial, preferem interstícios tetraédricos, o que leva a uma distorção do campo cristalino e redução do movimento dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  entre os sítios **A** (tetraédricos) e **B** (octaédricos). Conseqüentemente, o salto de elétrons e a

geração de  $\text{Fe}^{2+}$  são reduzidos. Este decréscimo do salto de elétrons e número de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser confirmado a partir da variação da resistividade das hexaferritas, mostrada na Figura 172.

A hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta resistividade superior àquela da  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , ou seja, a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta a resistividade da hexaferrita tipo Z.

A análise das hexaferritas substituídas simultaneamente com zinco e cobre (Figura 173),  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem o mesmo teor de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , revela que aquela com maior teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  possui maior resistividade.

Entre as hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que possuem iguais teores de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , a de maior resistividade é aquela com menor teor de  $\text{Cu}^{2+}$ , embora os valores observados estejam muito próximos.



**Figura 173 – Variação da resistividade elétrica das hexaferritas substituídas com zinco e cobre, em frequências de 500 Hz a 300 kHz.**

Em relação a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , cujo teor de  $\text{Zn}^{2+}$  é nulo, as composições  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

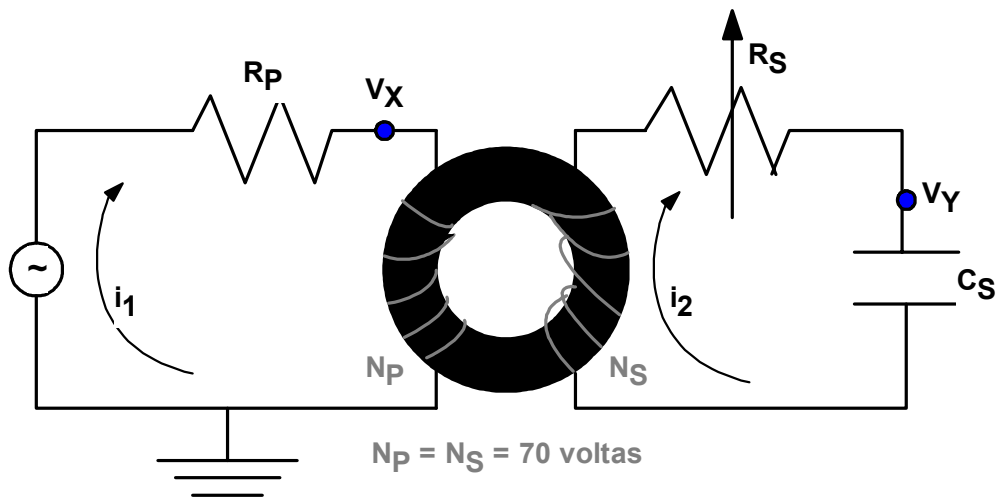
apresentam valores de resistividade maiores, evidenciando que o aumento da substituição de íons  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$ , decresce a probabilidade de ocorrer a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e aumenta a resistividade da hexaferrita de bário e cobalto tipo Z.

Porém, a análise da variação da resistividade entre as hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , revela que a hexaferrita com maior teor de íons  $\text{Zn}^{2+}$  foi a que apresentou maiores valores de resistividade; as resistividades destas duas ferritas são menores que àquela de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , onde houve a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ .

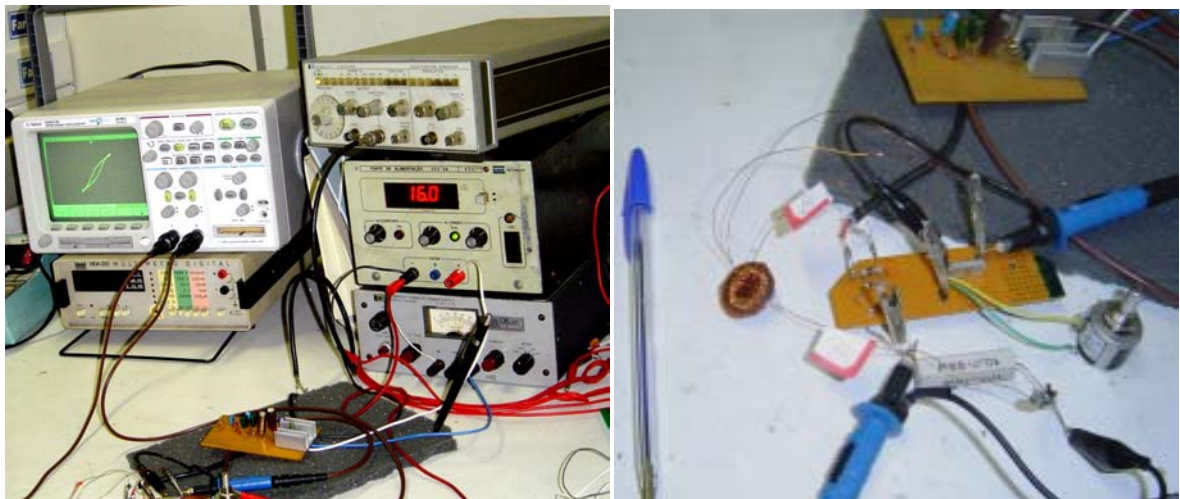
Em suma, a substituição simultânea de cobalto por cobre e zinco leva ao aumento da resistividade das hexaferritas de bário tipo Z ( $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x-y}\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ).

#### 4.3.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS TORÓIDES

As curvas de histerese de toróides de hexaferrita de bário tipo Z sinterizados em frequências que variaram de 380 Hz a 700 kHz foram obtidas no Laboratório de Desenvolvimento de Sensores Magnéticos do Observatório Nacional (LDSM/ ON). A Figura 174 mostra o esquema simplificado do circuito elétrico utilizado para realização dos experimentos, enquanto a aparelhagem utilizada na determinação da curva de histerese é mostrada na Figura 175, que também ilustra as duas camadas de enrolamento (primário e secundário) de fios de cobre envernizados bitola nº 28.



**Figura 174 – Circuito elétrico utilizado para obtenção das curvas de histerese das peças sinterizadas.**



**Figura 175 – Aparelhagem utilizada na obtenção das curvas de histerese das peças sinterizadas.**

O número de espiras de cada enrolamento e as dimensões dos toróides foram utilizados no cálculo das propriedades magnéticas, isto é, os cálculos da indução magnética  $B$  (em Tesla) e do campo magnético  $H$  (em A.espira/m) foram realizados usando as equações 54 e 55, respectivamente:

$$B_a = \frac{R_s \cdot C_s}{N_s \cdot A} V_y \quad (54)$$

$$H_a = \frac{N_p}{L.R_p} V_x \quad (55)$$

onde:  $R_s$  é a resistência variável utilizada no circuito secundário (em  $\Omega$ );  $R_p$  é a resistência no circuito primário (10  $\Omega$ );  $C_s$  é a capacitância do circuito secundário ( $1,5 \cdot 10^{-6}$  F para frequências até 60 kHz e,  $10^{-7}$  F em frequências superiores);  $N_s$  é o número de voltas do enrolamento secundário (70 voltas);  $N_p$  é o número de voltas do primário (70 voltas);  $A$  é a área da seção reta do toróide ( $m^2$ ) e,  $V_x$  e  $V_y$  são as voltagens (em Volts) lidas no osciloscópio nos respectivos eixos.

O comprimento efetivo ( $L$ ) é dado pela Equação 56:

$$L = \pi \frac{D_o - D_i}{\ln\left(\frac{D_o}{D_i}\right)} \quad \text{Equação 56.}$$

onde:  $D_o$  = diâmetro externo do toróide (m);  $D_i$  = diâmetro interno do toróide (m).

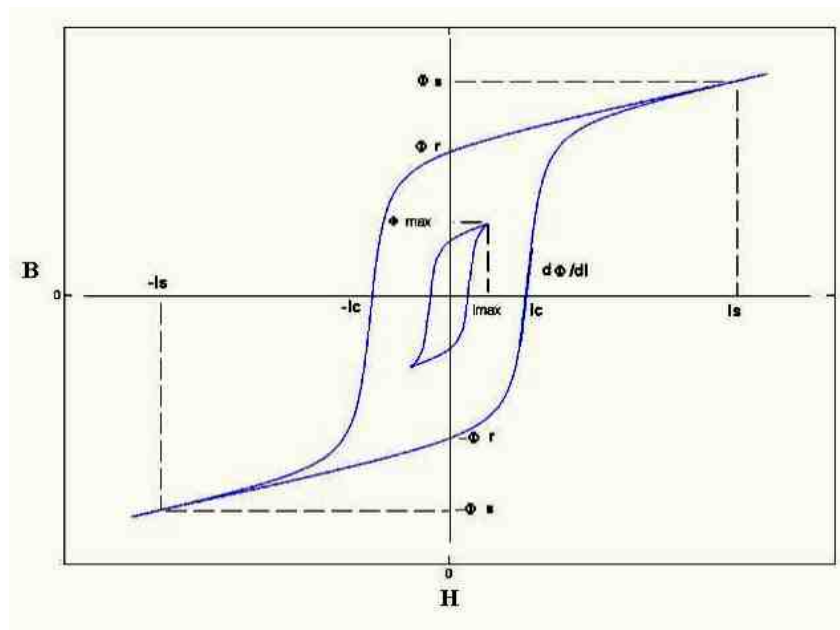
No Anexo 1 são apresentados alguns fatores de conversão úteis, caso se deseje trabalhar com outro sistema de unidades diferentes do Sistema Internacional e a relação entre as grandezas magnéticas determinadas para as peças sinterizadas e àquelas determinadas para os pós.

Variou-se a frequência, mantendo-se constante a corrente no circuito primário para uma mesma amostra e  $V_x$  sempre em fase com  $V_y$ , tendo sido alterada a resistência do circuito secundário quando necessário.

Torna-se relevante fazer algumas observações sobre as curvas obtidas, antes de discutir os resultados.

Quando uma amostra for submetida a um campo magnético insuficiente para se alcançar a saturação magnética, obtém-se curvas como as mostradas no centro da Figura 176; tais curvas são denominadas curvas (ou *loops*) de histerese menor [70]. Quando a saturação for alcançada as curvas resultantes serão denominadas curvas de histerese

maior ou simplesmente, curvas de histerese. É importante esta distinção, uma vez que as curvas apresentadas neste trabalho são curvas de histerese menor.



**Figura 176 – Curva de histerese menor para um material magnético.**

O conhecimento da curva de histerese menor é importante para o projeto de transformadores para uso em aplicações elétricas e esta curva não tem sido tão estudada quanto à curva maior, que é uma relação universal independente da amplitude do campo magnético aplicado. Poucos dados acerca da curva de histerese menor são encontrados na literatura e para a hexaferrita de bário tipo Z, estes dados simplesmente não existem [71].

A Figura 177 mostra o comportamento dos domínios magnéticos com o campo magnético aplicado e alguns parâmetros importantes da curva de histerese que foram utilizados na análise feita.

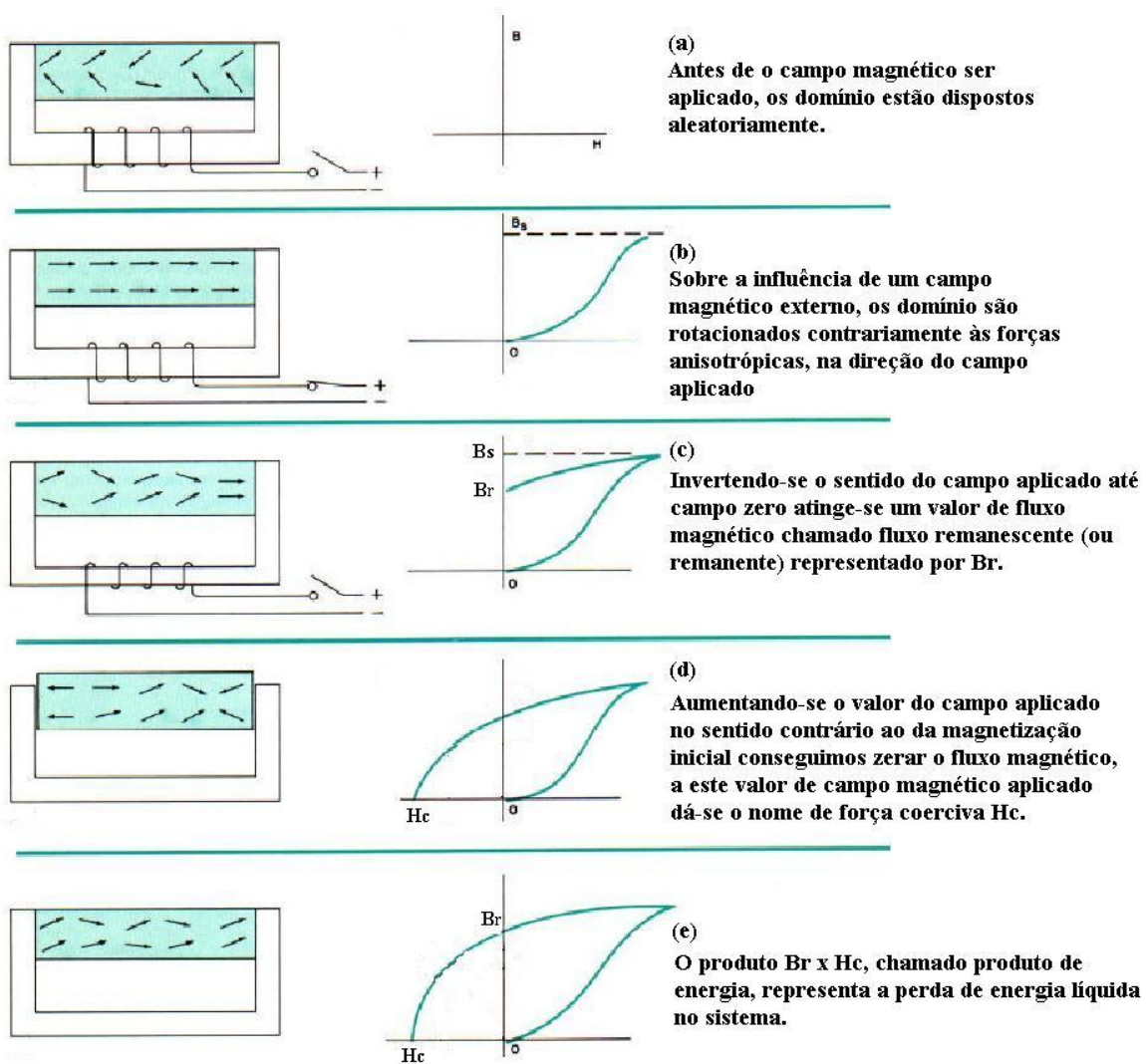


Figura 177 – Domínios magnéticos e curva de histerese [67].

Como as curvas de histerese obtidas nesta Tese são *loops* menores, ou seja, não se atingiu a saturação magnética ( $B_s$ ), a análise destes foi feita como sugere Takahashi [71], porém, o campo aplicado não variou significativamente de amostra para amostra até 100 kHz, o que permitiu inferir algumas comparações entre as propriedades dos diferentes materiais analisados até esta frequência. Os símbolos e nomes utilizados nesta análise são similares ao utilizados por Takahashi [71] e estão listados na Tabela 20.



**Tabela 20 – Simbologia empregada no estudo das curvas de histerese menor.**

<b>Símbolo</b>	<b>Nome</b>
$H_a$	Amplitude do campo magnético aplicado
$H_c^*$	Pseudo-força coerciva
$B_a^*$	Magnetização em $H_a$
$B_r^*$	Pseudo-remanência
$\mu^*$	Pseudo-permeabilidade relativa

As curvas de histerese das diferentes amostras nas frequências de 380 Hz a 700 kHz são apresentadas no Anexo 2 (Figura 181), tendo sido considerados somente os valores até 100 kHz, devido à imprecisão na leitura e à variação da corrente para frequências acima deste valor.

A relação  $B_r^*/B_a$  foi determinada a partir destes dados e indica a facilidade com que os vetores magnéticos se reorientam nas direções fáceis de magnetização, após a retirada do campo magnético. Quanto maior for o valor de  $B_r^*/B_a$ , mais anisotrópico será o material.

Foram calculados, também, os valores do produto da pseudo-força coerciva ( $H_c^*$ ) pela pseudo-indução remanescente ( $B_r^*$ ). Quanto menor for este valor tanto mais mole magneticamente será o material.

As Tabelas 21 a 27 apresentam os valores das propriedades magnéticas para cada uma das composições em estudo, tendo  $H_a$  e  $B_a$  sido determinados utilizando-se as Equações 54 e 55 a partir dos valores de corrente ( $V_x$  e  $V_y$ ) lidos no osciloscópio.

**Tabela 21 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	752,61051	0,01755	18,557	301,04420	0,00658	0,375	1,98127
<b>0,5</b>	772,83421	0,01776	18,292	309,13368	0,00666	0,375	2,05926
<b>1</b>	774,27876	0,01755	18,038	309,71150	0,00658	0,375	2,03831
<b>5</b>	765,61146	0,01704	17,710	306,24458	0,00639	0,375	1,95665
<b>10</b>	722,27496	0,01593	17,549	288,90998	0,00597	0,375	1,72561
<b>20</b>	734,98700	0,01593	17,245	293,99480	0,00597	0,375	1,75598
<b>30</b>	762,72236	0,01746	18,222	305,08894	0,00655	0,375	1,99812
<b>40</b>	722,27496	0,01670	18,396	288,90998	0,00626	0,375	1,80888
<b>50</b>	722,27496	0,01691	18,631	288,90998	0,00634	0,375	1,83201
<b>60</b>	722,85278	0,01712	18,851	289,14111	0,00642	0,375	1,85663
<b>100</b>	723,0115	0,01709	18,852	290,07158	0,00640	0,374	1,85644

**Tabela 22 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,9</sub>Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	752,16382	0,02070	21,904	225,64915	0,00690	0,33	1,55721
<b>0,5</b>	752,16382	0,02070	21,904	225,64915	0,00690	0,33	1,55721
<b>1</b>	750,68609	0,02048	21,714	225,20583	0,00683	0,33	1,53761
<b>5</b>	741,81972	0,01982	21,264	222,54592	0,00661	0,33	1,47044
<b>10</b>	738,86426	0,01968	21,191	221,65928	0,00656	0,33	1,45373
<b>20</b>	744,77517	0,02041	21,808	223,43255	0,00680	0,33	1,52004
<b>30</b>	740,34199	0,02298	24,700	222,10260	0,00766	0,33	1,70122
<b>40</b>	740,34199	0,02379	25,568	222,10260	0,00793	0,33	1,76101
<b>50</b>	741,81972	0,02357	25,281	222,54592	0,00786	0,33	1,74819
<b>60</b>	758,07473	0,02474	25,972	227,42242	0,00825	0,33	1,87554
<b>100</b>	759,01235	0,02501	26,002	228,4431	0,00830	0,33	1,87632

**Tabela 23 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,3</sub>Zn<sub>0,3</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	745,04297	0,02749	29,364	298,01719	0,01375	0,5	4,09647
<b>0,5</b>	745,92329	0,02385	25,440	298,36931	0,01192	0,5	3,55737
<b>1</b>	744,45609	0,02436	26,036	297,78244	0,01218	0,5	3,62637
<b>5</b>	742,40201	0,02538	27,202	296,96080	0,01269	0,5	3,76795
<b>10</b>	738,00042	0,02545	27,443	295,20017	0,01272	0,5	3,75638
<b>20</b>	749,73800	0,02742	29,103	299,89520	0,01371	0,5	4,11135
<b>30</b>	746,80361	0,02786	29,684	298,72144	0,01393	0,5	4,16061
<b>40</b>	740,93481	0,02837	30,467	296,37393	0,01418	0,5	4,20355
<b>50</b>	733,59883	0,02888	31,325	293,43953	0,01444	0,5	4,23683
<b>60</b>	749,73800	0,02815	29,877	299,89520	0,01407	0,5	4,22069
<b>100</b>	750,02350	0,02865	30,015	300,015230	0,01414	0,5	4,22152

**Tabela 24 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	666,13588	0,01723	20,589	199,84076	0,00431	0,25	0,86101
<b>0,5</b>	663,48195	0,01711	20,521	199,04459	0,00428	0,25	0,85135
<b>1</b>	664,80892	0,01692	20,255	199,44268	0,00423	0,25	0,84369
<b>5</b>	663,48195	0,01736	20,821	199,04459	0,00434	0,25	0,86381
<b>10</b>	663,48195	0,01778	21,322	199,04459	0,00444	0,25	0,88458
<b>20</b>	663,48195	0,01682	20,170	199,04459	0,00420	0,25	0,83682
<b>30</b>	666,13588	0,01677	20,040	199,84076	0,00419	0,25	0,83808
<b>40</b>	663,48195	0,01673	20,070	199,04459	0,00418	0,25	0,83266
<b>50</b>	664,80892	0,01703	20,380	199,44268	0,00426	0,25	0,84889
<b>60</b>	667,46285	0,01744	20,796	200,23885	0,00436	0,25	0,87317
<b>100</b>	668,35781	0,01743	20,852	200,35559	0,00445	0,25	0,87458

**Tabela 25 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,4</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	746,41590	0,02599	27,713	223,92477	0,00866	0,33	1,94020
<b>0,5</b>	747,88522	0,02585	27,503	224,36557	0,00862	0,33	1,93303
<b>1</b>	747,88522	0,02570	27,346	224,36557	0,00857	0,33	1,92205
<b>5</b>	740,53861	0,02519	27,065	222,16158	0,00840	0,33	1,86511
<b>10</b>	737,59997	0,02526	27,252	221,27999	0,00842	0,33	1,86312
<b>20</b>	736,13064	0,02673	28,894	220,83919	0,00891	0,33	1,96751
<b>30</b>	737,59997	0,02717	29,312	221,27999	0,00906	0,33	2,00394
<b>40</b>	747,88522	0,02856	30,393	224,36557	0,00952	0,33	2,13622
<b>50</b>	744,94658	0,02886	30,827	223,48397	0,00962	0,33	2,14971
<b>60</b>	746,41590	0,02966	31,628	223,92477	0,00989	0,33	2,21424
<b>100</b>	747,52398	0,03002	31,854	223,95532	0,00992	0,33	2,22653

**Tabela 26 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>CuFe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	737,13346	0,02326	25,112	294,85338	0,00930	0,4	2,74339
<b>0,5</b>	737,13346	0,02342	25,282	294,85338	0,00937	0,4	2,76197
<b>1</b>	737,13346	0,02289	24,715	294,85338	0,00916	0,4	2,70004
<b>5</b>	737,13346	0,02295	24,772	294,85338	0,00918	0,4	2,70623
<b>10</b>	731,30632	0,02300	25,026	292,52253	0,00920	0,4	2,69098
<b>20</b>	741,50382	0,02436	26,147	296,60153	0,00975	0,4	2,89047
<b>30</b>	734,21989	0,02468	26,748	293,68796	0,00987	0,4	2,89909
<b>40</b>	741,50382	0,02568	27,556	296,60153	0,01027	0,4	3,04621
<b>50</b>	740,04703	0,02604	28,005	296,01881	0,01042	0,4	3,08374
<b>60</b>	732,76311	0,02778	30,166	293,10524	0,01111	0,4	3,25654
<b>100</b>	735,25689	0,02825	30,256	294,01251	0,01215	0,4	3,26584

**Tabela 27 – Propriedades magnéticas dos toróides da hexaferrita Ba<sub>3</sub>Co<sub>1,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> em frequências entre 380 Hz e 100 kHz.**

Freq. (kHz)	H <sub>a</sub> (A*esp/m)	B <sub>a</sub> (T)	μ*	H <sub>c</sub> * (A*espira/m)	B <sub>r</sub> * (T)	B <sub>r</sub> */B <sub>a</sub>	H <sub>c</sub> *.B <sub>r</sub> *
<b>0,380</b>	732,76311	0,02064	22,419	146,55262	0,00413	0,2	0,60507
<b>0,5</b>	737,13346	0,02054	22,179	147,42669	0,00411	0,2	0,60574
<b>1</b>	737,13346	0,02014	21,748	147,42669	0,00403	0,2	0,59398
<b>5</b>	737,13346	0,02019	21,802	147,42669	0,00404	0,2	0,59545
<b>10</b>	734,21989	0,02059	22,321	146,84398	0,00412	0,2	0,60481
<b>20</b>	734,21989	0,02089	22,645	146,84398	0,00418	0,2	0,61359
<b>30</b>	738,59025	0,02179	23,478	147,71805	0,00436	0,2	0,64376
<b>40</b>	741,50382	0,02199	23,600	148,30076	0,00440	0,2	0,65222
<b>50</b>	732,76311	0,02174	23,611	146,55262	0,00435	0,2	0,63722
<b>60</b>	728,39275	0,02005	21,900	145,67855	0,00401	0,2	0,58403
<b>100</b>	728,45321	0,02112	22,025	146,32561	0,00421	0,2	0,59788

Com relação aos resultados apresentados nas Tabelas 21 a 27 e no Anexo 2, é importante esclarecer que a saturação magnética das amostras não foi alcançada por causa das limitações da montagem utilizada, que não permitiram o uso de correntes de entrada maiores, necessárias para tal fim. Consequentemente, os valores de pseudo-permeabilidade relativa ( $\mu^*$ ) observados devem ser inferiores aos de permeabilidade relativa para as curvas de histerese maior, caso estas tivessem sido obtidas.

Contudo, a corrente utilizada foi mantida aproximadamente constante durante a análise variando-se unicamente a frequência e, os perfis das curvas de histerese (até 100 kHz) apresentados no Anexo 2 estão de pleno acordo com os previstos na literatura para a variação unicamente na frequência.

A Figura 178 mostra a mudança esperada no aspecto das curvas de histerese com aumento da intensidade de corrente de entrada e aumento da frequência, evidenciando que em uma mesma linha (aumento da frequência) o aspecto esperado está bem próximo ao observado para todos os toróides [71].

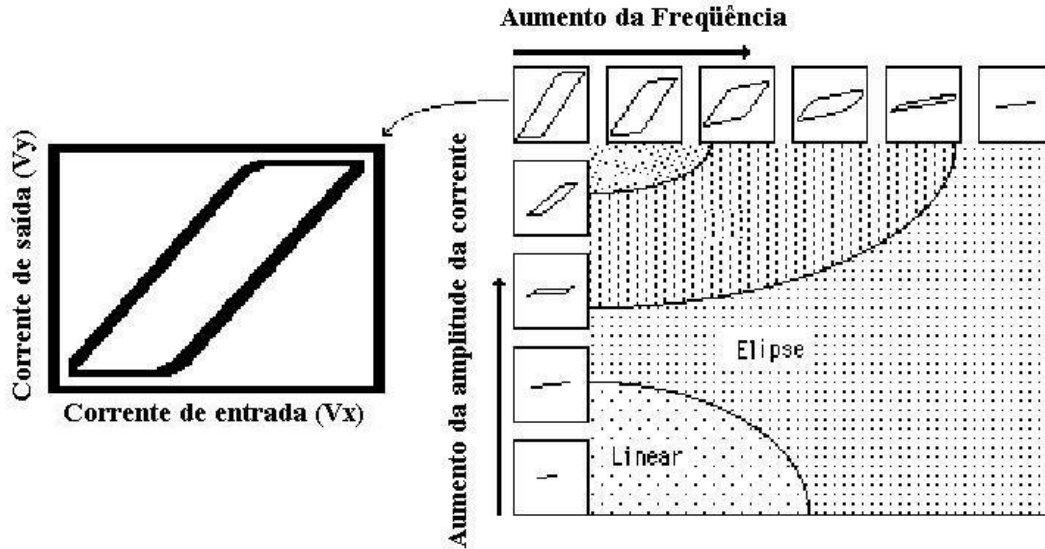


Figura 178 – Variação na forma da curva de histerese com o aumento da corrente aplicada no primário e com o aumento da frequência.

A Figura 179 mostra a variação da pseudo-permeabilidade relativa ( $\mu^*$ ) em função da frequência das amostras analisadas, na faixa de 380 Hz a 100 kHz.

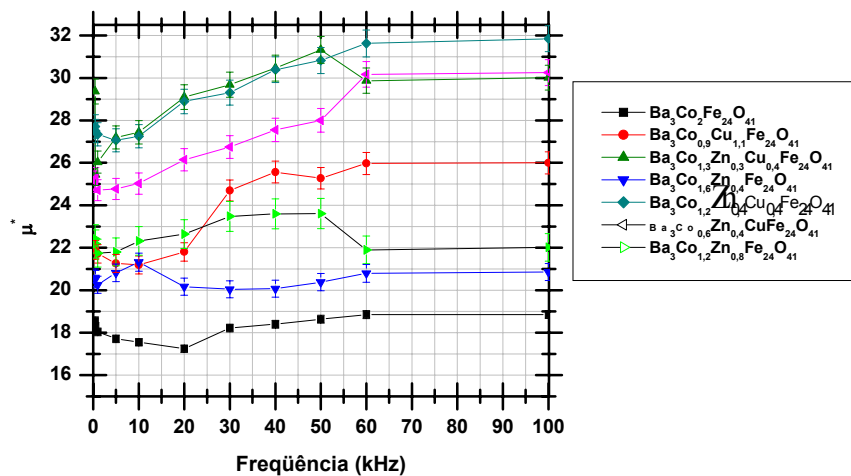


Figura 179 – Permeabilidade relativa em função da frequência, das peças sinterizadas.

Observa-se que a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  apresenta os maiores valores de  $\mu^*$  e que as amostras onde  $\text{Co}^{2+}$  foi substituído por  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam valores de pseudo-permeabilidade relativa superiores àquela da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  em toda a faixa de frequências considerada (0,38 a 100 kHz). Este

resultado corrobora com o observado para os pós destes materiais, cujas propriedades foram analisadas anteriormente, na seção 4.1.5.

Pelos resultados obtidos de permeabilidade ( $\mu^*$  entre 12 e 35) pode-se concluir que os materiais em estudo podem ser empregados como indutores, transformadores ou núcleos para supressão de interferência eletromagnética.

Outra observação importante é que o aumento da resistividade elétrica (discutida na seção 4.3.2) é acompanhado pelo aumento da permeabilidade magnética das peças sinterizadas. Em geral, há uma relação direta ou inversa entre estas propriedades e o resultado é, portanto, coerente [71].

A Figura 180 mostra o comportamento do produto  $H_c^* \cdot B_r^*$  e da razão  $R = B_r^*/B_a$  para todas as composições estudadas, em função da frequência. Os menores valores destes parâmetros correspondem às hexaferritas substituídas unicamente com zinco ( $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ ) que são, portanto, as mais isotrópicas e magneticamente moles das amostras analisadas. Isto pode ser explicado pela observação de que a incorporação de íons  $Zn^{2+}$  reduz progressivamente as interações anisotrópicas magnetocristalinas do íon  $Co^{2+}$ , fazendo com que a anisotropia e o número de interações Fe-Fe e Co-Fe decresceram. Tal comportamento já havia sido observado nos pós e, é confirmado nas peças sinterizadas.

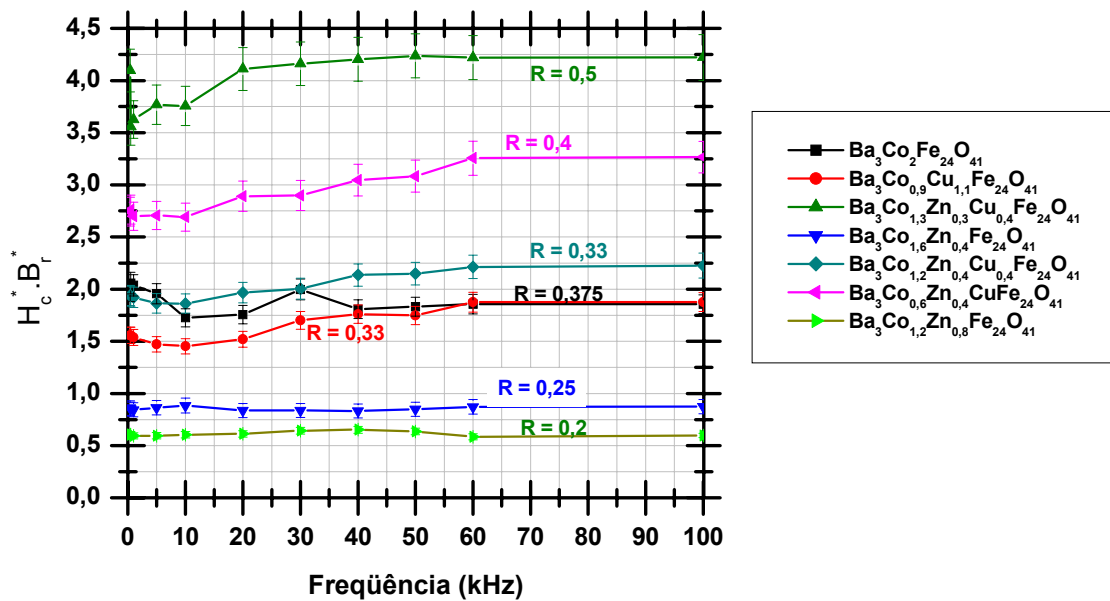


Figura 180 – Produto  $H_c^* \cdot B_r^*$  em função da freqüência para as peças sinterizadas.

A hexaferrita  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$  apresentou o maior valor de R ( $R = 0,5$ ) sendo, como era esperado, a mais anisotrópica das amostras. Este material foi, anteriormente, analisado quanto à sua anisotropia magnetocristalina (seção 4.2.2) devido aos resultados que apresentou na forma de pó e, novamente, o resultado observado nos toróides sinterizados confirma a expectativa.



## 5 – CONCLUSÕES

A contribuição científica deste trabalho para a síntese e caracterização de ferritas hexagonais é altamente relevante, principalmente pelo fato de que o estudo de outras estruturas que não a tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) é ainda muito restrito, internacionalmente, e que a hexaferrita tipo Z constitui o membro mais complexo desta família.

Foi plenamente alcançado um dos objetivos desta Tese, de sintetizar hexaferritas de bário tipo Z pelo método do precursor citrato, tendo sido obtidas as hexaferritas  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,2}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  e  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , com a formação da “fase Z” em uma temperatura muito inferior ( $950^\circ\text{C}$ ) àquela requerida pelo método cerâmico convencional de mistura de pós.

Esta rota de síntese de hexaferrita de bário tipo Z poderá constituir-se em uma solução viável para a confecção de MLCI (*chip indutor multicamada*), onde a temperatura máxima utilizada é compatível àquela necessária para formação da fase hexaferrita de bário tipo Z via método do citrato.

A frequência de ressonância natural da hexaferrita tipo Z por estar situada na faixa de MHz, é natural que esta ferrita revele propriedades de absorção, nesta faixa, superiores as exibidas nas bandas S, X e Ku, o que será fundamental para a sua aplicação em MLCI, pois este atua exatamente como supressor de interferência eletromagnética para esta faixa de frequência.

As análises térmicas (ATG e ATD) indicaram a necessidade de realizar a calcinação em duas etapas, pois, a eliminação do precursor orgânico ocorre em temperaturas da ordem de  $410^\circ\text{C}$  e a formação da fase de interesse somente ocorre a

950 °C, conforme comprovação por DRX. Assim sendo, os géis precursores das distintas composições em estudo foram calcinados nestas condições, tendo sido utilizada taxa de aquecimento de 2 °C/min na primeira etapa, a fim de garantir a completa eliminação dos orgânicos.

As análises de fluorescência de raios-X demonstraram a obtenção dos materiais nas estequiometrias pretendidas, o que atesta a adequação do método do gel de citrato à síntese de hexaferritas de bário tipo Z.

As fotomicrografias eletrônicas de transmissão demonstraram que os pós obtidos foram nanométricos, enquanto que o estudo das propriedades magnéticas em baixas temperaturas (até 4,2 K) conduzido no magnetômetro de extração PPMS evidenciou as propriedades superparamagnéticas destes pós.

As curvas de histerese, obtidas no MAV, dos pós submetidos à calcinação em diferentes temperaturas, revelou a evolução da formação da fase de interesse com a elevação da temperatura, que pôde ser relacionada ao formato das curvas de histerese e aos resultados de DRX.

Verificou-se que a fase hexaferrita de bário tipo Z não se forma diretamente, mas sim pela gradual passagem pelas fases intermediárias.

Foram avaliadas as influências dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  substituintes do  $Co^{2+}$  tanto sobre as propriedades de absorção de microondas quanto sobre as propriedades magnéticas dos materiais obtidos.

Os pós de hexaferrita de bário tipo Z dispersos em matriz de policloropreno e analisados em guias-de-ondas pelo Método de Transmissão/Reflexão nas bandas S, X e Ku revelaram que:

- (a) De uma maneira geral, eles não atuaram como eficientes RAMs, com exceção de  $Ba_3Co_{1,3}Zn_{0,3}Cu_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , que alcançou 90% (-10 dB) de absorção em 4,0 GHz com espessura de 4 mm; na espessura de 5,0 mm, chegou a 95% de absorção na frequência de

3,1 GHz, enquanto uma espessura de 6,0 mm permitiu-lhe alcançar valor similar de absorção na frequência de 2,8 GHz; e de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , que alcançou 96,9% de absorção com 5,0 mm de espessura de compósito na frequência de 4,0 GHz, enquanto uma espessura de 6,0 mm permitiu-lhe absorver mais de 90% da radiação em frequências entre 3,3 e 4,0 GHz.

(b) Nas bandas X e Ku (8,0 a 16,0 GHz), todas as composições mostraram serem bons absorvedores. O compósito de  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  com espessura de 2,5 mm absorveu praticamente absorve mais de 90% (-10 dB) para toda a faixa de frequência, atuando como um absorvedor de banda larga. Comportamento semelhante foi observado para o compósito de  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  para a faixa de frequência de 9,0 a 16,0 GHz com absorção máxima superior a 96,9% (-15 dB) da radiação em 11,0 GHz.

Quanto às propriedades magnéticas, a hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , cujo pó apresentou os maiores valores de magnetização de saturação, foi extensivamente estudado quanto à sua anisotropia magnetocristalina ( $K = 0,919 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , a 300 K) e apresentou no estado de toróides sinterizados os maiores valores de pseudo-permeabilidade relativa ( $\mu^*$ ) e a maior relação  $B_r^*/B_a$  ( $R = 0,5$ ) indicando ser exatamente o mais anisotrópico dos materiais estudados, devendo apresentar uma frequência de ressonância mais elevada.

As amostras com  $\text{Co}^{2+}$  substituído por  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram valores de pseudo-permeabilidade relativa superiores ao da hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  em toda a faixa de frequência considerada (380 Hz a 100 kHz).

Observou-se, ainda, que o aumento da resistividade elétrica é acompanhado pelo aumento da permeabilidade magnética das peças sinterizadas e que estas peças apresentaram pela análise de MEV boa densificação distinguindo-se nitidamente o formato hexagonal dos grãos.

Os menores valores de  $H_c^* \cdot B_r^*$  e  $R = B_r^*/B_a$  foram obtidos para as hexaferritas substituídas unicamente com zinco  $Ba_3Co_{1,2}Zn_{0,8}Fe_{24}O_{41}$  e  $Ba_3Co_{1,6}Zn_{0,4}Fe_{24}O_{41}$ , o que indica serem estes os materiais mais isotrópicos e mais magneticamente moles dentre os analisados.

As composições analisadas foram úteis para estudar-se, comparativamente, o efeito das substituições feitas sobre as propriedades finais dos materiais produzidos.

Os resultados obtidos quanto às propriedades magnéticas dos pós estão de acordo com os previstos na escassa literatura sobre o tema, que não cobriu todas as composições estudadas. Os demais resultados estão desamparados de literatura específica, mas mostram-se de acordo com o comportamento observado para outras ferritas moles.

## 6 – SUGESTÕES

São sugeridas as seguintes idéias de continuação de trabalhos de pesquisa no tema da presente Tese de Doutorado:

- (a) Substituição de cobalto por outros íons (Ni, Mn, e terras raras, por exemplo) nesta hexaferrita.
- (b) Síntese e caracterização das outras estruturas de hexaferritas de bário, como as tipo W, Y, U e X, para que se possa avaliar também as propriedades destes materiais ainda muito pouco estudadas.
- (c) Estudo de anisotropia magnetocristalina de outras composições de hexaferritas.

Cabe lembrar que, nesta Tese, somente uma das composições teve a sua energia magnetocristalina determinada e os resultados obtidos recomendam a complementação dos estudos nas outras composições e estruturas de ferritas.

- (d) Avaliação do emprego destes pós nanométricos na produção de fluidos magnéticos, um campo de crescente estudo na atualidade [74-81], e onde se destacam os fluidos magnetoreológicos (MR) e os ferrofluidos. Fluidos MR são suspensões de partículas magneticamente moles, não coloidais ( $\sim 0,05-10 \mu\text{m}$ ) e multidomínio, em um líquido orgânico ou inorgânico [74], enquanto que Ferrofluidos são sistemas magnéticos coloidais nos quais o disperso é constituído de nanopartículas ferrimagnéticas ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) recobertas por uma camada molecular estabilizante e o dispersante é um solvente orgânico ou inorgânico [75].

Quando exposto a um campo magnético, um ferrofluido comporta-se como um gás paramagnético de permeabilidade elevada, um superparamagneto. Na ausência de um campo magnético, os momentos magnéticos das partículas são distribuídos aleatoriamente e o líquido não tem nenhuma magnetização líquida [74].

Em um gradiente de campo magnético o líquido inteiro responde como um líquido magnético homogêneo, que se move para a região do fluxo mais elevado. Isto significa que os ferrofluidos podem ser posicionados precisamente e, controlados por um campo magnético externo.

Eles são aplicados na mecânica em rolamentos e amortecedores, na eletromecânica em alto-falantes, motores deslizantes e sensores e, na medicina como transportador de drogas no tratamento de tumores cancerígenos ou elemento desobstruidor de vasos sanguíneos [75-77].

Nesta última aplicação, os fluidos magnéticos são facilmente direcionados ao alvo, por exemplo, a um tumor cancerígeno ou a uma artéria congestionada (trombose).

Estes fluidos magnéticos podem ser recobertos com polímeros de amidos hidrofílicos acoplados com grupos funcionais, por exemplo fosfatos, que possibilitam a ligação com muitas drogas terapêuticas formando sistemas biocompatíveis [76, 77].

No caso específico de tratamento de tumores cancerígenos, uma simples injeção pode liberar várias partículas magnéticas ou nanoimãs, na corrente sanguínea de uma pessoa e, estas partículas podem ser facilmente conduzidas para local onde está localizado o tumor por meio de um campo magnético externo. Como estes nanoimãs conseguem transportar drogas quimioterápicas, é possível ter um tratamento diretamente no tumor, afetando menos as células normais e conseqüentemente minimizando seus efeitos colaterais [75-77].

Em aplicações relacionadas à meio ambiente, as ferritas moles nanométricas intercaladas em argilas (montmorilonita, caulinita, etc.) podem ser utilizadas na remoção de contaminantes de efluentes líquidos ou gasosos, que são adsorvidos podendo ser removidos por separação magnética [78-80].

(e) Síntese destas hexaferritas por outras rotas, a fim de comparar as propriedades de materiais com distintos tamanhos de partículas

(f) Caracterização por Espectroscopia Mössbauer e NMR dos materiais obtidos.

Estas caracterizações são escassas e limitadas à hexaferrita  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

(f) Realização de difração de nêutrons nas amostras.

Embora, no Brasil, este estudo não seja possível devido à inexistência de equipamentos, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron dispõe de técnicas de análise que podem ser utilizadas no estudo mais aprofundado da estrutura destes materiais permitindo estudos de HRTEM e EXAFS.

(g) Obtenção de hexaferritas tipo Z completamente substituídas ( $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ni}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{CuNiFe}_{24}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_3\text{CuZnFe}_{24}\text{O}_{41}$ , etc.) e caracterização destes materiais.

Nesta Tese, avaliou-se a substituição parcial dos íons  $\text{Co}^{2+}$ , havendo inúmeras outras possibilidades de estudo se for considerada a substituição total deste íon.

Pode-se ainda estudar as propriedades magnéticas de hexaferritas de bário tipo Z com substituições dos íons ferro, cuja estrutura cristalina foi estudada por TACHIBANA [25].

(h) Realização de medidas de absorção eletromagnética em frequências menores, na faixa de MHz, cujas aplicações são amplas.

(i) Realização de medidas das propriedades magnéticas em faixas de frequências maiores a fim de tornar possível a simulação dos valores de absorção pelas equações apresentadas nesta Tese.

(j) Realização da síntese utilizando-se o processo com água de coco ao invés de ácido cítrico, que é um processo bem sucedido e já utilizado para a obtenção de ferritas espinélicas [81-82].

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BASSALO, J. M. F., “Crônica da Física do Estado Sólido: IV. Magnetismo”, *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v. 16, n. 1-4, 1994.
- [2] SINNECKER, J. P., “Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos”, *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v. 22, n. 3, pp. 396-406, 2000.
- [3] RESNICK, R. & EINSBERG, R., *Física Quântica*, 6<sup>a</sup> Edição, Editora Campos, 1984.
- [4] ZHANG, H., ZHOU, J., YUE, ZHENXING, WU, P., GUI, Z., LI, L., “Synthesis of Co<sub>2</sub>Z hexagonal ferrite with planar structure by gel self-propagating method”, *Materials Letters*, v. 43, pp. 62-65, 2000.
- [5] ZHANG, H., LI, L., WU, P., ZHOU, J., MA, Z., GUI, Z., “Investigation on structure and properties of low-temperature sintered composite ferrites”, *Materials Research Bulletin*, v. 35, pp. 2207-2215, 2000.
- [6] *The ACCU-L multi-layer inductor for high frequency applications*. In: Technical Information, AVAX Corporation, 2003.
- [7] QU, W., WANG, X., LI, L., “Preparation and performance of NiCuZn-Co<sub>2</sub>Z composite ferrite material”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, in pres.
- [8] CAO, J. L., WANG, X. H., ZHANG, L., LIU, M., LI, L. T., “Lateral growth of coating on Co<sub>2</sub>Z ferrite during electroplating multilayer chip inductors”, *Ceramic International*, v. 29, pp.2113-2118, 2003.
- [9] ZHANG, H., ZHOU, J., LI, L., YUE, Z., GUI, Z., “Dielectric characteristics of novel Z-type planar hexaferrite with Cu modification”, *Materials Letters*, v. 55, pp. 351-355, 2002.



- [10] HIAJUN, Z., XI, Y., LIANGYING, Z., “The preparation and microwave properties of  $\text{BaZn}_{2-z}\text{Co}_z\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  ferrite obtained by a sol-gel process”, *Ceramics International*, v. 28, pp. 171-175, 2002.
- [11] MELO, P. R. S., GUTIEREZ, R. M. V., RIOS, E. C. D., “Placas de Circuito Impresso: Mercado Atual e Perspectivas”, *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 14, p. 111-136, 2001.
- [12] BAO, J. et al., “Dielectric behavior of Mn-substituted  $\text{Co}_2\text{Z}$  hexaferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 250, pp. 131-137, 2002.
- [13] ZHANG, H. et al., “Investigation on physical characteristics of novel Z-type  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0,8-x)}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  hexaferrite”, *Material Letters*, v. 56, pp. 397-403, 2002.
- [14] CAFFARENA, V. R., GREGORI, M. L., OGASAWARA, T., “Hexaferrita  $\text{Co}_2\text{Z}$  obtida pelo método do citrato em atmosfera inerte: síntese e caracterização”, *Anais do 47º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica*, pp. 1837-1848, João Pessoa, 2003.
- [15] ZHANG, H. et al., “The effect of Zn ion substitution on electromagnetic properties of low-temperature fired Z-type hexaferrite”, *Ceramics International*, v. 28, pp. 917-923, 2002.
- [16] CAFFARENA, V. R., GREGORI, M. L., OGASAWARA, T., “Síntese por co-precipitação e caracterização da hexaferrita de bário tipo Z dopada com cobalto e zinco”, *Anais do 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, pp. 2213-2220, Rio de Janeiro, 2003.
- [17] XIONG, G., XU, M., MAI, Z., “Magnetic properties of  $\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  nanocrystals prepared through a sol-gel method”, *Solid State Communications*, v. 118, pp. 53-58, 2001.

- [18] JOHNSON, R. N., “Radar Absorbing Material: a passive role in an active scenario”, *RF Products Technical Bulletin*, v. 1-2, 2002.
- [19] PINHO, M. S., *Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno*, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas/ UFRJ, 2002.
- [20] CAFFARENA, V. R., GREGORI, M. L., OGASAWARA, T., “Obtenção de hexaferrita de bário tipo Z via método do citrato”, *Anais do 58º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, pp. 2221-2228 , Rio de Janeiro, 2003.
- [21] PARDAVI-HORVATH, M., “Microwave applications of soft ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215-216, pp. 171-183, 2000.
- [22] KWON, H. J., SHIN, J. Y., OH, J. H., “The microwave absorbing and resonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers”, *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 10, pp. 6109-6111, 1994.
- [23] CASTRO, S., GAYOSO, M., RIVAS, J., GRENECHE, J. M., MIRA, J., RODRÍGUEZ, C., ”Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by combustion method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 152, pp. 61-69, 1996.
- [24] JONES, G. A., PARJKER, S. F. H., BOOTH, J. G., SIMKIN, D., “Domain structure of polycrystalline powders of  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 83, pp. 471-472, 1990.
- [25] TACHIBANA, T. et al., “X-ray and neutron diffraction studies on iron-substituted Z-type hexagonal barium ferrite:  $Ba_3Co_{2-x}Fe_{24+x}O_{41}$  ( $x = 0 - 0.6$ )”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 262, pp. 248-257, 2003.

- [26] ALBANESE, G., DERIU, A., RINALDI, S., “Sublattice magnetization and anisotropy properties of  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  hexagonal ferrite”, *Journal Physics C: Solid State Physics*, v. 9, pp. 1313-1323, 1976.
- [27] NICOLOPOULOS, S., VALLET-REGI, M., GONZALEZ-CALBET, J. M., “HREM study and structure analysis of the Z ( $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) hexagonal ferrite”, *Materials Research Bulletin*, v. 25, pp. 845-853, 1990.
- [28] WALLACE, J. L., “Broadband Magnetic Microwave Absorbers: Fundamental Limitations”, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 29, pp. 4209-4214, 1993.
- [29] GREGORI, M. L., *Synthesis and characterization of barium hexaferrite to be used as microwave absorber*, Ph. D. Dissertation, University of Sheffield, Sheffield, 1997.
- [30] GESHEV, J. P., “Anisotropia Magnética”, *Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca*, pp. 31-40, Porto Alegre, 2002.
- [31] ZHANG, H. et al., “Microstructure study and hyper frequency electromagnetic characterization of novel hexagonal compounds”, *Microelectronics Journal*, v. 34, pp. 281-287, 2003
- [32] WANG, Z., LI, L., SU, S., GUI, Z., YUE, Z., ZHOU, J., “Low-temperature sintering and high frequency properties of Cu-modified  $\text{Co}_2\text{Z}$  hexaferrite”, *Journal of European Ceramic Society*, v. 23, pp. 715-720, 2003.
- [33] ZHANG, H., LI, L., MA, Z., YUE, Z., GUI, Z., “Investigation on permeability-frequency characteristics and microstructure of composite ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 218, pp. 67-71, 2000.
- [34] OGASAWARA, T., OLIVEIRA, M. A. S., “Microstructure and hysteresis curves of the barium hexaferrite from co-precipitation by organic agent”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 217, pp. 147- 154, 2000.

- [35] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., “Propriedades magnéticas da hexaferrita de bário tipo Z modificada com cobre”, *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, 2002.
- [36] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., “Characterization of the Z-type hexaferrite doped with cobalt and zinc obtained by co-precipitation method”, *Anais do 10<sup>th</sup> International Symposium on Metastable Alloyed and Nanocrystalline Materials*, Foz do Iguaçu, 2003.
- [37] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., “Microstructure and magnetic properties of Co<sub>2</sub>Z hexaferrite synthesized by citrate precursor method”, *Anais do 10<sup>th</sup> International Symposium on Metastable Alloyed and Nanocrystalline Materials*, Foz do Iguaçu, 2003.
- [38] CAFFARENA, V. R., OGASAWARA, T., “Effect of Zinc ions on magnetic properties of Z-type hexaferrite obtained by citrate precursor method”, *Anais do XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, Caxambu, 2003.
- [39] WANG, X. et al., “Low-temperature sintering of Z-type hexaferrite for application in MLCI”, *Materials Letters*, v. 55, pp. 8-11, 2002.
- [40] HAIJUN, Z. et al., “Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol-gel process”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, pp. 129-134, 2003.
- [41] ZHONG W., DING W. P., JIANG Y. M., ET AL., “Preparation and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Nanoparticles Produced by the Citrate Process”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 80, n. 12, pp. 3258-3262, 1997.
- [42] RUAN S. P., XU B. K., SUO H., WU F. Q., XIANG S. Q., ZHAO M. Y., “Microwave Absorptive Behavior of ZnCo-Substituted W-Type Ba Hexaferrite

Nanocrystalline Composite Material”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 212, n. 1-2, pp. 175-177, 2000.

[43] OH, Y. J. et al., “Method for preparing perpendicularly magnetizable material usable on magnetic recording media”, *United State Patent*, US 5,487,878, 1996.

[44] ROSS, G. F., “A Simple Method for Obtaining System Function of a Cascade Connection of Transmission Lines”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. MT 18, n. 10, pp. 738-&, IEEE-Inst. Electrical Electronics Engineers Inc., New York, ISSN: 0018-9480, 1970.

[45] NICOLSON, A. M., ROSS, G. F., “Measurement of Intrinsic Properties of materials by Time-Domain Techniques”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. IM 19, n. 4, pp. 377-&, 1970.

[46] WEIR, W. B., “Automatic Measurement of Complex Dielectric-Constant and Permeability at Microwave-Frequencies”, *Proceedings of the IEEE*, v. 62, n. 1, pp. 33-36, 1974.

[47] WEIR, W. B., “Automatic Measurement System for a Multichannel Digital Tuned Bandpass Filter”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. IM 23, n. 2, pp. 140-148, 1974.

[48] WEIR, W. B., ROBINSON, L. A., PARKER, D., “Broad-band Automated Radar Cross-Section Measurements”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, v. AP 22, n. 6, pp. 780-784, 1974.

[49] WRIGHT, R.W., “Magnetic Ceramic Absorber”, *United State Patent*, US 4,023,174, 1977.

[50] REZENDE, S. M., “Materiais e Dispositivos Magnéticos”, In: *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 9, pp. 426-447, 1996.

- [51] NAKAMURA, T. , TSUTAOKA, T. and HATAKEYAMA, K., “Frequency Dispersion of Permeability in Ferrite Composite Materials”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 138, pp. 319-328, 1994.
- [52] JOHNSON, M. T. and VISSER, E. G., “A Coherent Model For The Complex Permeability in Polycrystalline Ferrites”, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 26, n. 5, pp. 1987-1989, 1990.
- [53] GRIMES, C. A., GRIMES, D. M., “Permeability and permittivity spectra of granular materials”, *Physical Review B*, v. 43, n. 13, pp. 10780-10788, 1991.
- [54] GRIMES, C. A., GRIMES, D. M., “The permeability of polycrystalline materials”, *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 8, pp. 6186-6191, 1991.
- [55] BUSH, G. G., “Generalization of Snoek’s limit for modeling initial permeability of magnetic materials”, *Journal of Applied Physics*, v. 63, n. 8, pp. 3765-3767, 1988.
- [56] BUSH, G. G., “Modification of the complex permeability of garnet and spinel ferrites by application of a static magnetic field”, *Journal of Applied Physics*, v. 64, n. 10, pp. 5653-5655, 1988.
- [57] ROLLETT, A. D., *Microstructure-Properties: I*, In: Lecture 4A: Mathematical Descriptions of Properties; Magnetic Microstructure, 2001.
- [58] Site [www.geocities.com/castanhola2000/rochas.htm](http://www.geocities.com/castanhola2000/rochas.htm), acessado em 15.03.2003.
- [59] Site [www.sbb.com/seed/pt/ask/q\\_and\\_a/resit.htm](http://www.sbb.com/seed/pt/ask/q_and_a/resit.htm), acessado em 15.03.2003.
- [60] PULLAR, R. C. et al., “The manufacture and characterization of aligned fibres of the ferroplana ferrites  $\text{Co}_2\text{Z}$ , 0,67% CaO-doped  $\text{Co}_2\text{Z}$ ,  $\text{Co}_2\text{Y}$  and  $\text{Co}_2\text{W}$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 186, pp. 313-325, 1998.
- [61] PULLAR, R. C. et al., “Decomposition, shrinkage and evolution with temperature of aligned hexagonal ferrite fibres”, *Acta Materiali*, v. 49, pp. 4241-4250, 2001.

- [62] Site [www.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m\\_c/hg2m\\_c.html](http://www.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m_c/hg2m_c.html), acessado em 15.03.2003.
- [63] KNOBEL, M., DENARDIN, J. C., BRANDL, A. L., CEZART, J.C. Cezar, PANISSOD, P., “Propriedades Magnéticas e de Transporte de Sistemas Nanocristalinos – Conceitos Básicos com um Exemplo Ilustrativo”, *Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca*, pp. 31-40, Porto Alegre, 2002.
- [64] KNOBEL, M., “Partículas Finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, pp. 387-395, 2000.
- [65] NAKAMURA, T., HANKUI, E., “Control of high-frequency permeability in polycrystalline (Ba,Co)-Z-type hexagonal ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 257, pp. 158-164, 2003.
- [66] AUSTISSIER, D., PODEMBSKI, A., JACQUIOD, C., “Microwaves properties of M and Z type hexaferrites”, *Journal of Physique IV*, pp. C1409-C1412, 1997.
- [67] WANG, X. et al., “Preparation and magnetic characterization of the ferroplana ferrites  $Ba_3Co_{2-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 246, pp. 434-439, 2002.
- [68] LAX, B., BUTTON, K. J., *Microwave Ferrites and Ferrimagnetics*, 1<sup>a</sup> Edição, New York, Editora McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [69] BERTORELLO, H. R., BERCOFF, P. G., OLIVA, M. L., “Model of interactions in nanometric particles of barium hexaferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 269, pp. 122-130, 2004.
- [70] MORRISH, A. H., *The Physical Principles of Magnetism*, New York, Editora John Wiley & Sons Inc., 1965.
- [71] TAKAHASHI, S., ZHANG, L., UEDA, T., “Magnetic hysteresis minor loops in Fe single crystal”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, pp. 7997-8002, 2003.

- [72] Site [www.hitachimetals.com/products/download/magnetic\\_materials](http://www.hitachimetals.com/products/download/magnetic_materials), acessado em 18/11/2003.
- [73] KNOBEL, M., “Os superpoderes dos nanomagnetos”, *Ciência Hoje*, v. 3, n. 159, pp. 32-38, 2000.
- [74] GENÇ, S., *Synthesis and Properties of Magnetorheological (MR) Fluids*, Ph. D. Dissertation, University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2002.
- [75] MORAIS, P. C., “Ferrofluidos magnetocompatíveis e magnetolipossomas”, *Anais da III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca*, pp. 14-1 a 14-12, Porto Alegre, 2001.
- [76] FREITAS, M. L. L. et al. “A double-coated magnetite-based magnetic fluid evaluation by cytometry and genetic tests”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001.
- [77] LACAVA, Z. G. M. et al., “Biological effects of magnetic fluids: Toxicity studies”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 201, pp. 431-434, 1999.
- [78] TOURINHO, F. A., FRANCK, R., MASSART, R., “Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites”, *Journal of Materials Science*, v. 25, pp. 3249-3254, 1990.
- [79] BOURLINOS, A. B., DEVLIN, E., BOUKOS, N., SIMOPOULOS, A., PETRIDIS, D., “Magnetite and Co ferrite-based clay composites”, *Clay Minerals*, v. 37, pp. 135-141, 2002.
- [80] OLIVEIRA, L. C. A. et al., “Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water”, *Applied Clay Science*, v. 22, pp. 169-177, 2003.
- [81] DUQUE, J. G., MACEDO, M. A., MORENO, N. O., LOPEZ, J. L., PFANES, H. D., “Magnetic and structural properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films synthesized via a sol-gel



process”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-230, pp. 1424-1425, 2001.

[82] MACEDO, M. A., “Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada”, *Pedido de Patente PI 9804719-1*, 19/11/1998.

**ANEXO 1**  
**CONVERSÃO DE UNIDADES**

## UNIDADES DE CAMPO MAGNÉTICO

A unidade de campo magnético (H) no Sistema Internacional é Ampère por metro [A/m]. Apesar de um esforço em utilizar as unidades do SI, muitos equipamentos de medidas ainda utilizam as unidades do sistema CGS, no qual o campo é medido em Oersted [Oe].

As unidades Gauss [G], no CGS e Tesla [T] no SI referem-se a indução magnética (B), também denominada de densidade de fluxo magnético. Este fluxo pode ser produzido por um campo magnetizante externo ou pelo momento magnético do material. Usualmente o símbolo utilizado é o B e, no SI a unidade é o Tesla.

As expressões a seguir mostram a relação entre H e B no SI e no CGS:

$$B = \mu_0(H + M) \text{ (SI)}$$

$$B = H + 4\mu_0M \text{ (CGS)}$$

Nestas expressões, M representa a magnetização de um material na presença de um campo magnético e  $\mu_0 (= 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm})$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

Na ausência de um material, ou seja, no ar, as expressões tornam-se  $B = \mu_0 H$  (SI) ou  $B = H$  (CGS). Portanto, no ar, em unidades CGS, o campo magnético é igual à indução magnética e a unidade Gauss é numericamente equivalente a Oersted.

M é a grandeza que expressa a parcela de campo magnético produzida pelo material magnético e sua unidade no sistema CGS é o emu. Esta unidade é ainda muito utilizada pelos magnetômetros de amostra vibrante e outros magnetômetros de grande sensibilidade.

Para converter este valor na unidade de momento magnético (ou magnetização) no SI em Tesla, utiliza-se a expressão:

$$\mu_0 M = (4 \pi 10^{-4} M \rho) / m$$

Onde:  $\mu_0 M$  = é o momento magnético por unidade de volume em Tesla,  $\rho$  = densidade da amostra em  $\text{g/cm}^3$ ,  $M$  = momento magnético em emu e,  $m$  = massa da amostra em g.

Um valor de  $M$  em emu/g corresponde  $\text{A.kg.m}^{-2}$  e, ao multiplicar-se pela densidade em  $\text{Kg/m}^3$ , obtém-se o valor correspondente em  $\text{A.m}^{-1}$ .

A Tabela 28 abaixo traz um resumo destas conversões de unidades

**Tabela 28 – Conversão de Unidades.**

<b>Medida de</b>	<b>em unidades de</b>	<b>Multiplique por</b>	<b>Para obter</b>
<b>Campo Magnético</b>	Oe	79,7	A/m
<b>Indução Magnética</b>	G	0,0001	T

## **ANEXO 2**

### **CURVAS DE HISTERESE DAS PEÇAS SINTERIZADAS**

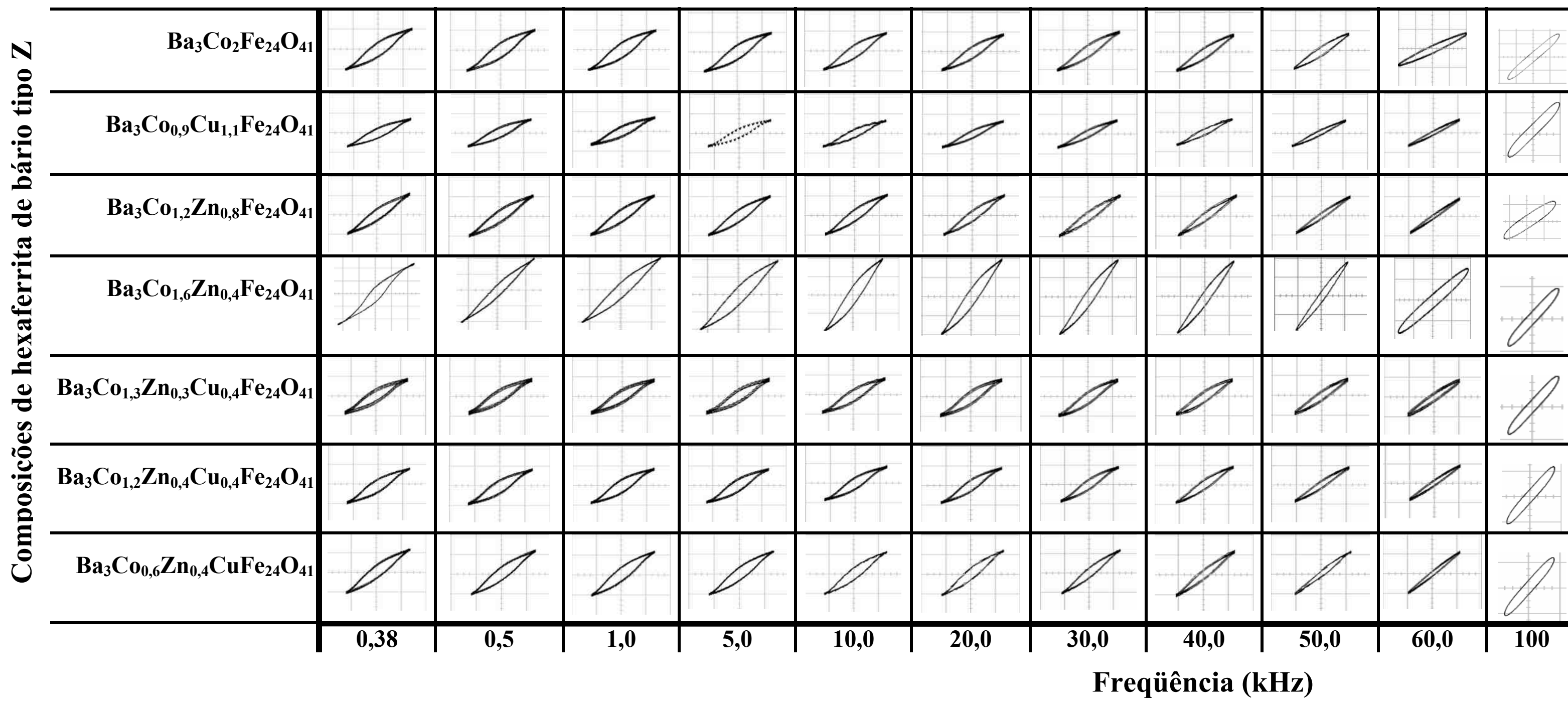


Figura 181 – Aspecto das curvas de histerese (*loop* menor) dos toróides de hexaferrita de bário tipo Z.