



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Raquel de Almeida Rocha

Síntese e Caracterização de Nano-Pós de
Hexaferrita de Estrôncio Produzidos por
Moagem de Alta Energia

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior
Co-orientador: Dr. Puneet Sharma

Maringá - PR
2006



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Raquel de Almeida Rocha

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá para obtenção do grau de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.
Co-orientador: Dr. Puneet Sharma

Maringá - PR
2006

Agradecimentos

É questão de extrema honra e privilégio para mim, oferecer meus agradecimentos aos meus orientadores Professor Dr. Andrea Paesano Jr. e Dr. Puneet Sharma por me conceder a chance de trabalhar sob sua direção e supervisão, assistida com todos os tipos de suporte, inspiração, conselhos sábios, encorajamento constante, críticas sinceras e sugestões valiosas que foram proferidas durante a investigação e preparação da dissertação.

Palavras são inadequadas para expressar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Bachir Hallouche, por sua colaboração no desenvolvimento experimental desse trabalho.

Eu gostaria de agradecer ao Professor Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa e ao Ivan Granemann de Souza Jr. por conceder-nos o uso dos aparatos de raios-x e área superficial.

Agradeço também aos meus amigos Flávio Francisco Ivashita, Valdecir Biondo, Célia Kimie Matsuda, Shalimar Calegari Zanatta, Paulo Willian Sarvezuk e Helder Casa Grande, que me ajudaram quando eu mais precisei.

Gostaria de expressar meus agradecimentos a meu marido André Luiz de Lima Ponzoni, por seu constante encorajamento e conselhos durante este trabalho.

E sou agradecida aos meus pais, pelo suporte e ajuda durante a realização desse trabalho.

Resumo

Magnetos permanentes de ferrita de estrôncio que possuem a estrutura da magnetoplumbita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) continuam a ocupar uma posição importante no mercado de magnetos permanentes. A principal característica que justifica o grande sucesso econômico da ferrita de estrôncio é o seu baixo preço por unidade de energia magnética disponível. Isto se dá, particularmente, pelo custo relativamente baixo e pela grande disponibilidade de matérias primas. As ferritas de estrôncio possuem propriedades promissoras para uso como meio de gravação magnética, bem como em dispositivos de microondas. No presente momento, grandes esforços estão sendo feitos para melhorar suas propriedades magnéticas, pelo uso de diferentes métodos de síntese. As técnicas mais comumente usadas são o método cerâmico convencional e as rotas químicas. Os dois métodos são excelentes, mas o método cerâmico convencional requer alta temperatura para a formação da fase, resultando na formação de partículas de grande tamanho e limitado grau de homogeneidade química. O último permite a obtenção de partículas finas e homogêneas com grande valor de área superficial específica, mas o processo é complicado e os reagentes usados normalmente são caros. Ao lado dessas técnicas, a moagem de alta energia tem atraído o interesse de pesquisadores devido a sua explícita capacidade de obter pós de tamanho nanométrico.

O propósito desse estudo é produzir nanopós de hexaferrita de estrôncio por meio de síntese mecânica, seguida de tratamento térmico. O principal objetivo é investigar sistematicamente a influência da transferência de energia por moagem de alta energia e tratamento térmico, no tamanho da partícula, formação de fase, estrutura magnética e propriedades magnéticas das hexaferritas de estrôncio.

Outra parte desse estudo está relacionada com a substituição de alguns íons metálicos, já que tem sido reportado que a substituição do íon Sr^{2+} por outro metal afeta consideravelmente as propriedades magnéticas da hexaferrita de

estrôncio. Estudos relacionados com a substituição de íons por síntese mecânica são escassos. A substituição em pós nanométricos poderia produzir uma fase mais homogênea, com melhoria nas propriedades magnéticas. O estudo proposto inclui a substituição por La^{3+} , em condições de processamento adequadas e otimizando propriedades.

Índice

1 Capítulo 1 – Introdução e Motivação	1
2 Capítulo 2 – Uma introdução sobre as ferritas do tipo M	5
2.1 Características magnéticas dos materiais magneticamente duros	5
2.2 Comparação entre materiais magneticamente duros mais conhecidos	10
2.3 Ferritas hexagonais	12
2.4 Ferritas do tipo M	13
2.5 Desenvolvimento histórico das ferritas do tipo M	13
2.6 Estrutura cristalina, estrutura magnética e diagrama de fase das ferritas do tipo M	16
2.7 Propriedades intrínsecas das ferritas do tipo M	20
2.8 Métodos de síntese utilizados	24
2.8.1 Método da reação do estado sólido	24
2.8.2 Métodos químicos	24
2.8.3 Moagem de alta energia	26
2.9 Estudos em pós de hexaferrita produzidos por moagem de alta energia	36
2.10 Estudos da substituição por moagem de alta energia	42
2.11 Estudos em Sr-hexaferritas substituídas por lantânio	46
2.12 Aplicações das hexaferritas	47
3 Chapter 3 – Descrição experimental	50
3.1 Critérios para síntese de amostras	50
3.2 Preparação das amostras	51
3.2.1 Homogeneização	51

3.2.2 Moagem de bolas de alta energia	51
3.2.3 Tratamento térmico	52
3.3 Caracterizações	54
3.3.1 Identificação da fase	54
3.3.2 Medidas da área superficial específica	55
3.3.3 Análise térmica diferencial	55
3.3.4 Espectroscopia Mössbauer	55
3.3.5 Medidas magnéticas	55
3.3.6 Caracterização microestrutural	56
4 Capítulo 4 – Resultados e Discussões	57
4.1 Caracterização dos precursores	57
4.2 Amostras moídas com alta energia	60
4.3 Amostras termicamente tratadas	68
4.4 Hexaferritas substituídas	84
5 Capítulo 5 – Conclusões	94
Referências	97

Capítulo 1

Introdução e Motivação

Os avanços nos campos tecnológicos dependem diretamente do desenvolvimento de novos materiais, com diferentes propriedades e aplicações. A ciência dos materiais tem investigado caminhos para a melhora das propriedades dos materiais.

As hexaferritas foram descobertas nos anos 60; são um importante candidato para magnetos permanentes com aplicações na indústria automotiva e em dispositivos usados no dia-a-dia [1]. As hexaferritas são materiais magnéticos duros. São óxidos hexagonais com propriedades magnéticas moderadas. Devido ao seu baixo custo de processamento, elas são altamente usadas como magnetos permanentes comerciais e substituíram os alnicos em larga extensão. A razão mais importante por trás do sucesso das hexaferritas é sua estrutura cristalográfica hexagonal, que é isoestrutural com a Magnetoplumbita [1]. A célula hexagonal da ferrita de estrôncio consiste de 10 camadas de oxigênio, na qual íons de Fe^{3+} estão situados em cinco posições cristalográficas diferentes e tem estrutura ferrimagnética.

A melhoria das propriedades dos materiais pode ser feita adotando-se novos métodos de processamento e variando os parâmetros de aplicação desses métodos [2-4]. As hexaferritas podem ser preparadas por reação de estado sólido, métodos químicos e moagem de alta energia. Esses métodos diferentes e seus parâmetros específicos determinam a microestrutura e modificam as propriedades magnéticas. Convencionalmente, a reação de estado sólido é a mais adotada, mas altas temperaturas são envolvidas no processo, as quais causam crescimento de grão exagerado e deterioram as propriedades magnéticas [5]. As rotas químicas produzem pós em escala nanométrica, mas no processamento estão envolvidos alto custo dos precursores e complexidades químicas [6].

A moagem de alta energia apareceu nos últimos anos como uma rota versátil para o preparo de materiais amorfos e nanoestruturados [7]. Melhorias significativas nas propriedades dos materiais foram encontradas em processos de não-equilíbrio [7]. Os pós moídos com alta energia estão geralmente em escala nanométrica e são mais reativos que aqueles ativados quimicamente ou por outros métodos [8]. Por esta razão, nos últimos anos a moagem de alta energia tem sido usada para sintetizar materiais com propriedades novas e peculiares. No caso das ferritas hexagonais, é bem conhecido que a temperatura requerida para a formação da fase é significativamente mais baixa que a necessária em outras técnicas [9].

Uma quantidade razoável de trabalhos foi dedicada à produção de pós de hexaferritas por meio da moagem de alta energia. Contudo, estudos relativos à influência dos parâmetros do processo tais como tempo de moagem e temperatura de tratamento térmico, são escassos.

Outra maneira de modificar as propriedades magnéticas das ferritas de estrôncio é dada pela substituição de Fe^{3+} por vários íons di, tri ou tetravalentes, objetivando a ocupação de sítios de *spin down* e, conseqüentemente, aumentando a magnetização da rede. Outro método é a substituição parcial do íon Sr^{2+} por um íon trivalente de terra rara (por exemplo, La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}), o que pode induzir à mudança na valência, no sítio de *spin down*, de Fe^{3+} para Fe^{2+} e, também, aumentar a magnetização [10]. Recentemente, pesquisadores têm demonstrado um interesse considerável em substituir Fe^{3+} e Sr^{2+} por diferentes métodos, constituindo-se entre estes trabalhos com moagem de alta energia como os mais significativos [11]. Interessantemente, foi reportado que os efeitos da substituição obtida por moagem de alta energia diferem bastante dos outros métodos, convencionais ou químicos, em termos das suas propriedades estruturais e magnéticas [12].

Portanto, existe espaço para estudar e entender a influência de parâmetros processuais importantes, envolvidos com o processamento de hexaferritas por moagem de alta energia, no que toca às suas propriedades estruturais e magnéticas. Neste contexto, e seguindo a linha de trabalho do Grupo de Materiais

Especiais do DFI, que tem explorado as possibilidades para preparar novas cerâmicas, fases sólidas e compostos por moagem de alta energia, foi escolhido preparar e caracterizar hexaferritas de estrôncio por moagem de alta energia.

No presente trabalho, primeiramente, foi estudada a influência de dois parâmetros processuais, i.e., tempo de moagem e temperatura de tratamento térmico. Os precursores, i.e., SrCO_3 e Fe_2O_3 , foram misturados em composição estequiométrica e moídos com alta energia, por diferentes períodos, seguido por tratamento térmico em diferentes temperaturas. Em segundo lugar, Segundamente, foi estudada a influência da substituição de Sr^{2+} por La^{3+} , realizada por moagem de alta energia

As propriedades estruturais, térmicas e magnéticas foram investigadas por difração de raios-X (XRD), método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas magnéticas.

O estudo acima mencionado é apresentado nos seguintes capítulos:

Capítulo 2 revisa, em geral, os conceitos básicos dos materiais magnéticos duros e a ênfase se dá sobre as ferritas do tipo M, em particular a hexaferrita de estrôncio. A comparação das ferritas do tipo M com outros magnetos permanentes importantes é feita, e seu desenvolvimento histórico é descrito. A estrutura cristalina e magnética da ferrita de estrôncio são apresentadas neste capítulo. As propriedades magnéticas intrínsecas das ferritas do tipo M são revisadas detalhadamente. Uma descrição das várias técnicas de processamento usadas para manufaturar hexaferritas de estrôncio também é dada. Além disto, uma descrição detalhada do método de moagem de alta energia, o qual foi adotado nesse trabalho, é apresentada. As aplicações das hexaferritas também são ilustradas.

Capítulo 3 descreve a metodologia usada para preparar e caracterizar as amostras.

Capítulo 4 traz os resultados e discussões dos pós preparados.

Capítulo 5 resume os principais resultados em conclusões objetivas e mostra perspectivas para a continuação deste trabalho.

Capítulo 2

Uma Introdução Sobre as Ferritas do Tipo M

2.1 Características magnéticas dos materiais magnéticos duros

A ampla variedade de materiais magnéticos pode ser dividida em dois grupos: os materiais magneticamente macios e os magneticamente duros. Os materiais magneticamente macios são fáceis de ser magnetizados e desmagnetizados, enquanto materiais magneticamente duros são difíceis de ser magnetizados e desmagnetizados. Materiais magneticamente moles retêm sua magnetização apenas na presença de um campo magnético e tornam-se desmagnetizados removendo-se o campo magnético. Materiais magnéticos duros retêm sua magnetização mesmo depois de remover-se o campo magnético; uma vez magnetizados, os materiais magnéticos duros continuam a fornecer um fluxo de campo útil, sem a necessidade de aplicação de um campo externo, elétrico ou magnético.

A característica diferenciada do primeiro grupo é a alta permeabilidade. Esta propriedade dos materiais magneticamente macios, de ter multiplicado o fluxo magnético, é o que os habilita para aplicação em máquinas e equipamentos. Por outro lado, materiais magneticamente duros são usados como ímãs permanentes; uma alta coercividade é o primeiro requerimento porque, uma vez magnetizado, o ímã permanente deve ser capaz de resistir à ação desmagnetizante de campos espúrios, incluindo o seu próprio.

A diferença básica entre os dois tipos de materiais é melhor descrita pelas suas curvas de histerese, i.e., o gráfico mostrando a dependência da magnetização induzida pelo campo aplicado. Materiais magnéticos macios mostram uma curva de histerese estreita, com a magnetização obedecendo ao campo aplicado, sem perdas significativas de energia. Para os materiais magnéticos duros, uma característica exatamente oposta é observada, já que

exibem um alargamento da curva de histerese, representando a quantidade de energia magnética que pode ser armazenada no material.

Os materiais magnéticos duros exibem uma resistência muito grande a campos desmagnetizantes e possuem um produto do fluxo magnético suficientemente alto para prover campos magnéticos efetivos e estáveis, sem qualquer custo de operação. Eles são, dentro de certos limites, insensíveis a efeitos de temperatura e choques mecânicos. A importância prática dos materiais magnéticos duros deriva da sua habilidade de atuar em outros materiais ferromagnéticos sem contato, tanto os atraindo como os repelindo.

Quando um campo magnético é aplicado em um material ferromagnético, ele desenvolve uma densidade de fluxo ou indução B , como resultado da orientação de seus domínios magnéticos. A relação entre B e H é descrita pela equação:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + J ,$$

onde M é a magnetização e μ_0 é a permeabilidade do espaço livre, uma constante de valor igual a $4\pi \times 10^{-7}$ (Tm/A). O produto $\mu_0 M$ é a polarização magnética e é geralmente denotada por J vs H or B vs. J . Curvas representativas dos materiais ferromagnéticos são mostradas na Fig. 2.1 [13].

A densidade de fluxo B nem sempre é uma boa medida para caracterizar os materiais magnéticos já que ela pode incluir contribuições de fontes magnéticas externas. As propriedades intrínsecas de um material são melhor caracterizadas pela magnetização M (A/m) ou pela polarização magnética J (T) onde $J = \mu_0 M$.

Os três parâmetros básicos que descrevem os materiais magnéticos permanentes são: a indução remanente ou remanência B_r , a coercividade H_c e o produto de energia $(BH)_{max}$. Os outros parâmetros importantes são a temperatura de Curie T_C e os coeficientes de reversibilidade para a remanência e a coercividade, denotados por α e β , respectivamente.

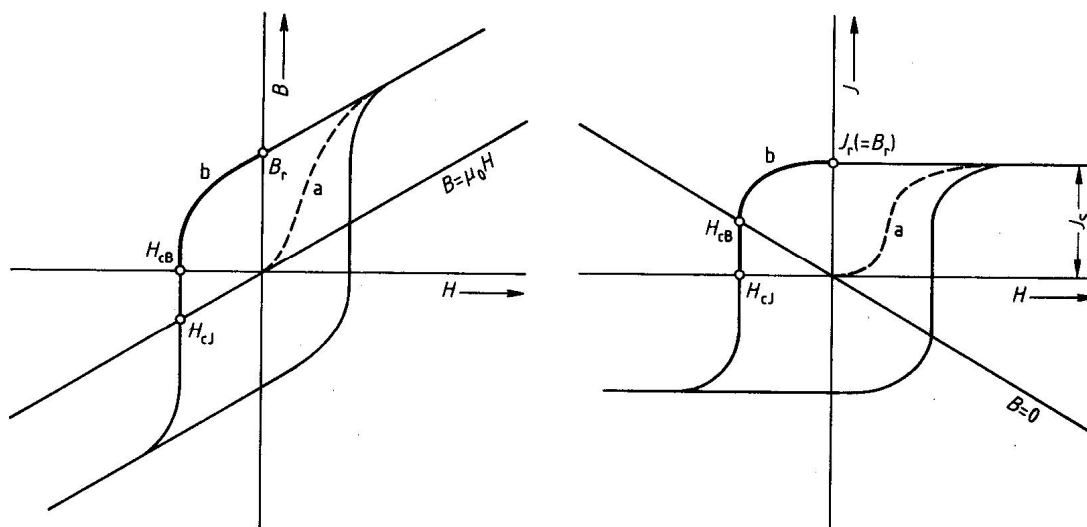


Fig. 2.1 Curvas de materiais ferromagnéticos. B vs. o campo aplicado e J vs. o campo aplicado são mostrados.

A indução remanente ou remanência B_r é a densidade do fluxo restante para um campo magnético aplicado nulo. Ela quase se aproxima da magnetização de saturação M_s em materiais magneticamente “bem preparados”. Como um magneto está sempre sujeito ao seu próprio campo, esta quantidade pode ser determinada somente em um circuito fechado. O limite máximo da remanência é imposto por M_s e, então, uma indução de saturação alta é sempre desejada.

A força coerciva ou coercividade H_c (ou H_{cb}) é a força que um campo externo necessita para reduzir a magnetização do material a zero. Em outras palavras, é o campo requerido para reduzir a indução B a zero. Para magnetos permanentes, é importante que este parâmetro seja grande o suficiente para resistir a forças desmagnetizantes externas, que tendem a reduzir o fluxo a zero. Algumas vezes, o termo força coerciva intrínseca H_{cj} ou H_{ci} é usado, o qual é o campo necessário para reduzir J_s à zero. O limite máximo da coercividade é dado pela campo anisotrópico H_A o qual, para o caso de anisotropia uniaxial, é:

$$H_A = \frac{2K_1}{M_s},$$

onde M_S é a magnetização de saturação e K_1 é a constante anisotrópica, que dá uma estimativa da anisotropia magnetocristalina. K_1 é positivo para anisotropia uniaxial e negativo para anisotropia planar. É a medida de trabalho realizado por unidade de volume para rotacionar a polarização magnética da sua direção preferencial, espontaneamente assumida, para a direção perpendicular a ela. O campo anisotrópico H_A é comumente obtido medindo-se a curva de magnetização com o campo aplicado paralelo e perpendicular à direção de fácil magnetização. H_A é definido como o ponto de intersecção das duas curvas de magnetização. Alternativamente, H_A também pode ser definido como o campo necessário para obter saturação na direção de difícil magnetização.

Contudo, as propriedades magnéticas primárias dos materiais são influenciadas por parâmetros extrínsecos, tais como a técnica de processamento, fase química e microestrutura. A coercividade intrínseca H_{cj} é relacionada com o campo anisotrópico total pela seguinte equação:

$$H_{cj} = (cH_A - N_{eff}) \frac{M_S}{\mu_0},$$

onde c e N_{eff} são constantes dependentes da estrutura e do limite do grão [14,15]. O parâmetro microestrutural c é relacionado com o alinhamento magnético das partículas, natureza e tamanho das regiões defeituosas onde ocorre a nucleação do domínio. O parâmetro N_{eff} é o fator efetivo de desmagnetização e cuida da presença de campos desmagnetizantes. H_{cj} é contudo, governada pelo campo anisotrópico magnético H_A da fase principal, pela magnetização espontânea M_S da fase principal e da microestrutura.

Para um magneto ideal, $c = 1$. Entretanto, magnetos reais possuem valores de c mais baixos devido a defeitos como imperfeições no contorno de grão, conduzindo a valores mais baixos de H_{ci} [16,17]. Assim, de forma a aumentar o valor da H_{ci} , o controle da estrutura e do contorno de grão é tão importante quanto aumentar o campo anisotrópico. No sistema de unidades CGS o campo magnético

é dado em oersted (Oe) e em SI é dado em ampère/metro (A/m), onde 1 OE = 78,9 A/m.

O produto de energia $(BH)_{max}$, o maior produto dos valores de B e H ao longo da curva de desmagnetização, é a medida da qualidade de um magneto permanente e é comumente considerado como a figura de mérito do mesmo. Quanto maior for o produto de energia magnética para um material, menor será o magneto necessário para produzir um dado fluxo no vácuo para um sistema magnético. Este fato evidencia a importância de magnetos permanentes de alta qualidade para serem usados em componentes miniaturizados em muitas áreas da tecnologia moderna. Em princípio, o limite teórico para $(BH)_{max}$, acessível para uma remanência B_r , é dado por:

$$(BH)_{max} = \frac{B_r^2}{4\mu_0}.$$

Para alcançar o maior produto de energia $(BH)_{max}$ em um material, a curva ideal deve ser quadrada, com valores de B_r pertos da polarização de saturação J_s e a coercividade, pelo menos, igual a $\frac{B_r}{2\mu_0}$. O produto de energia é geralmente expressado na unidade de mega gauss-oersted (MGOe) no sistema CGS e quilo joule por metro cúbico (kJ/m³) no sistema SI (i.e., 1 MGOe = 7,96 kJ/m³).

A temperatura de Curie T_C é uma característica fundamental para um material magnético. É a temperatura de transição abaixo da qual a magnetização espontânea não existe e materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos mudam para o estado paramagnético. Acima da temperatura de Curie, o longo-alcance dos dipolos atômicos, devido à troca de energia, é completamente destruído e o material torna-se desmagnetizado. Seria, então, desejável ter um valor de T_C muito mais alto que a máxima temperatura que o material irá experimentar durante sua aplicação.

Os outros dois parâmetros importantes para os magnetos permanentes são α e β , chamados, respectivamente, de coeficientes de temperatura para uma troca reversível de B_r e H_c , respectivamente. Esses coeficientes descrevem a troca nas propriedades magnéticas respectivas, com a mudança na temperatura, e são usualmente expressos como a porcentagem de troca por unidade de temperatura.

2.2 Comparação entre materiais magnéticos duros mais conhecidos

Entre os muitos materiais magnéticos, os quatro materiais comercialmente importantes são: alnico, ferritas duras, samário-cobalto e neodímio-ferro-boro. Cada um desses materiais possui propriedades únicas, que os tornam mais adequados para aplicações específicas. O critério de seleção inclui resistência magnética, custo e estabilidade térmica sobre escala de temperatura de operação, resistência à corrosão, resistência à desmagnetização e propriedades mecânicas, tais como, resistência física ou flexibilidade. Sempre que o custo do produto for o critério mais relevante, e que o desempenho magnético, o tamanho e o peso não sejam importantes, as ferritas duras são usadas devido ao seu baixo custo de produção. Magnetos de terras raras são usados quando a miniaturização é importante.

Nestas aplicações de alta capacidade, o alto custo do magneto é contrabalançado pela pequena quantidade de material necessária. Magnetos de alnico são usados em aplicações onde a estabilidade das propriedades magnéticas em altas temperaturas é de suma importância. Uma comparação entre magnetos permanentes comerciais em termos das propriedades magnéticas importantes, coeficientes de temperatura da remanência e coercividade, comportamento em função da temperatura, disponibilidade de matérias primas e custo relativo e dada na Tabela 2.1 [18].

Desde que qualquer comparação de custo tem que ser relativa, o custo de diferentes materiais na tabela teve que ser calculado com referência às ferritas duras, que são as mais econômicas devido ao baixo custo e à abundância das

matérias primas. A comparação mostra que magnetos de terras raras têm melhores propriedades magnéticas que as ferritas mas, no presente, custam mais que as ferritas. Atualmente, seu uso está limitado a aplicações que necessitam de miniaturização.

Tabela 2.1 Comparação entre os magnetos permanentes comerciais [18]

Parâmetro	Ferrita	Alnico	SmCo₅	Nd-Fe-B
B _r (mT)	370	700 – 1200	890	1100
H _{ci} (kA/m)	255	50 - 150	1200	> 1000
(BH) _{max} (kJ/m ³)	30	60 – 80	150	350
T _c (K)	750	860	993	585
α (% K ⁻¹)	-0.20	-0.02	-0.05	-0.13
β (% K ⁻¹)	+0.40	-0.03	-0.30	-0.60
Max. Temp. operacional (K)	523 Satisfatório	773	523	373
Temp. comportamento	Muito bom	Muito bom	Satisfatório	Satisfatório
Matéria prima	Muito bom	Crítico (Co)	Crítico (Co) limitado (Sm)	Bom
Densidade (kg/m ³)	4650	7300	8300	7400
Razão preço/unidade de peso	1	7.5	75	37
Razão preço/unidade de energia magnética	1	7.5	23	7
Custo relativo (1/kJ/m ³)	1	4	10	30

A curva de desmagnetização característica para os materiais usados em magnetos permanentes é mostrada na Fig. 2.2 [19]. É evidente que os alnicos possuem maior remanência mas baixa coercividade, enquanto que as ferritas são caracterizadas por baixa remanência e coercividade moderada.

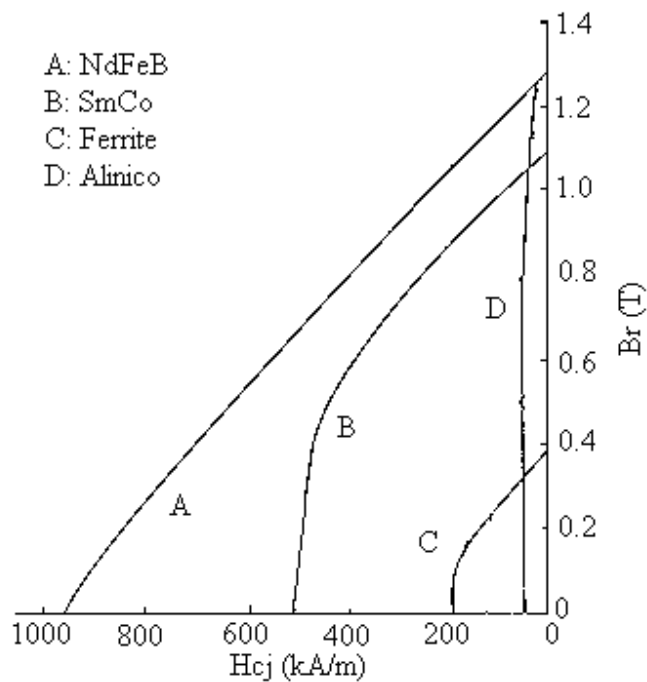


Fig. 2.2 Curva de desmagnetização dos materiais de magnetos permanentes [19].

2.3 Ferritas hexagonais

O termo ferrita é comumente usado para descrever genericamente uma classe de óxidos magnéticos, que contém ferro como seu componente principal. A magnetita, Fe_3O_4 , é uma ferrita genuína e também foi o primeiro material magnético conhecido. As ferritas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura cristalina, i.e., ferrita cúbica vs. ferrita hexagonal, ou comportamento magnético, i.e., ferrita macia vs. ferrita dura. Ferritas macias são fáceis de magnetizar e desmagnetizar. Ferritas duras são difíceis de ser magnetizadas e desmagnetizadas. As ferritas duras possuem estrutura hexagonal e podem ser classificadas como tipo M, X, Y, W e Z. Elas são representadas pelas fórmulas [18]:

Tipo M: $R Fe_{12}O_{19}$

Tipo W: $R Me_2Fe_{16}O_{27}$

R = Ba, Sr, Pb.

Tipo X: $R Me Fe_{28}O_{46}$

Me = Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , etc.

Tipo Y: $R_2Me_2Fe_{12}O_{22}$

Tipo Z: $R_3Me_2Fe_{24}O_{41}$

Os tipos W, X, Y e Z não são economicamente importantes devido a seu difícil processamento.

2.4 Ferritas tipo M

As ferritas do tipo M, com fórmula $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (BaM), $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ (SrM) and $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ (PbM), são, de longe, as ferritas hexagonais mais importantes. Elas têm a mesma estrutura cristalina que a magnetoplumbita, que é um mineral com composição aproximada $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ [19]. As ferritas do tipo M são usadas como ímãs permanentes que possuem grande resistência a campos desmagnetizantes e têm uma posição dominante no mercado dos ímãs permanentes. Elas são preferidas sobre os alnicos devido ao baixo custo das matérias primas e do processamento, e à coercividade superior. Na família das ferritas do tipo M, a ferrita de estrôncio e a ferrita de bário são os principais materiais. Essas ferritas têm propriedades magnéticas moderadas e o preço por unidade de energia magnética disponível é muito baixo.

2.5 Desenvolvimento histórico das ferritas do tipo M

O primeiro ímã conhecido pela humanidade foi um mineral composto principalmente por magnetita (*loadstone*), o qual foi usado para orientação em navegação. No final do século XIX, aços contendo 1,5% de C foram desenvolvidos e permaneceram como a principal liga até, aproximadamente, 1910. Mais tarde, aços especiais contendo cromo ou tungstênio foram desenvolvidos mas a

coercividade permaneceu apenas entre 3-6 kA/m. A realização mais significativa nesses aços endurecidos temperados chegou em 1917 quando os japoneses introduziram no mercado o aço Honda, contendo aproximadamente 36% de cobalto, e que possuía uma força coerciva de 20 kA/m [20]. As ligas de aço, essencialmente, exploraram as propriedades magnéticas do ferro elementar, para o qual a saturação de 2 T teoricamente implicava em um enorme $(BH)_{max}$, de 915 kJ/m³. No entanto, um pequeno campo anisotrópico $H_A \cong 40$ kA/m para o ferro restringiu todas as esperanças de se alcançar altas coercividades e, na melhor das hipóteses, foi alcançado para o $(BH)_{max}$ tão somente 7 kJ/m³. Desta forma, os mais variados aditivos nos aços simplesmente serviram para transladar o mediano campo coercivo do ferro em coercividade “útil” [21].

A coercividade em qualquer desses aços magnéticos é devida à dificuldade no movimento do contorno do domínio, como resultado da combinação de efeitos de inclusões não-magnéticas, tensões, defeitos de rede, inhomogeneidades e vacâncias. A maior desvantagem desses materiais era a instabilidade das propriedades magnéticas permanentes devido ao envelhecimento e à desmagnetização influenciadas por vibrações, efeitos mecânicos e campos magnéticos fracos [20].

Um importante avanço ocorreu no Japão, em 1932, com a descoberta da precipitação de ligas endurecidas de Al-Ni-Fe [13]. Nos anos seguintes, esses formaram a base dos materiais alnicos, que apareceram no mercado em 1940. Esses magnetos continuam a apresentar considerável importância comercial. Alnicos são ligas de Al, Ni, Co e Fe, com menores adições de outros elementos. Eles foram os primeiros magnetos a ser efetivamente designados como permanentes, devido a sua resistência a campos magnéticos externos, choques mecânicos e temperaturas elevadas. O passo mais crítico no processamento dos magnetos de alnicos era o tratamento térmico da liga, que é controlado de tal maneira a precipitar uma dispersão das partículas de Co-Fe numa matriz fracamente magnética de Al-Ni-Fe. Essas partículas de mono-domínio, finas, dispersas e alongadas apresentaram uma anisotropia de forma significativamente maior que a sua anisotropia magnetocristalina, que era a maior responsável pela

coercividade dos materiais. Os magnetos de alnicos foram fabricados de formas orientada ou não-orientada aplicando-se, para o primeiro caso, um campo magnético para orientar as partículas durante sua formação. Esses materiais também possuem alta remanência e um produto de energia tão grande quanto $60\text{--}70 \text{ kJ/m}^3$, que pode ser usado comercialmente. Contudo, eles padeceram com a escassez e o fornecimento irregular de cobalto. Enquanto os pesquisadores estavam procurando um material substituto para os alnicos, a descoberta dos magnetos de ferrita de bário e estrôncio veio como um bem-vindo alívio [22]. Seus constituintes eram muito mais baratos que os menos abundantes e caros elementos que formam os alnicos, tais como níquel e cobalto. Essas ferritas são óxidos hexagonais e são caracterizadas por remanência baixa e coercividade moderada. O produto de energia típico das ferritas duras é de, aproximadamente, 30 kJ/m^3 . Ressalte-se, que a descoberta das ferritas é tida como um precursora do desenvolvimento futuro nesse campo. Isto se dá porque as ferritas duras foram os primeiros materiais magnéticos com anisotropia magnetocristalina uniaxial extraordinária, resultando em altos valores para a coercividade intrínseca. Foi, então, estabelecido que alta anisotropia magnetocristalina era a chave para o desenvolvimento de magnetos de alto desempenho.

A verificação de que a magnetoplumbita poderia ser usado como uma magneto permanente foi feita por Kato e Takei em 1930 [22]. A descoberta realmente importante, no entanto, aconteceu em 1950, com o desenvolvimento da ferrita de bário isotrópica como um material magnético comercial, pela Companhia Philips, na Holanda, com a composição nominal de $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [23]. Os magnetos de ferrita de bário foram aperfeiçoados já em 1952, compactando-se o pó em um campo magnético [24,25]. Assim, o $(BH)_{max}$ pôde ser aumentado até 13 kJ/m^3 . Um melhoramento futuro aconteceu em 1953, quando um $(BH)_{max}$ de 21 kJ/m^3 foi alcançado devido à adição de certos agentes modificantes, tais como CaCO_3 ou La_2O_3 [26]. Em 1956 foram desenvolvidas a ferrita de bário anisotrópica com $(BH)_{max}$ de 29 kJ/m^3 seguida por $(BH)_{max}$ de 35 kJ/m^3 com H_{cj} de 165 kA/m [27,28]. A ferrita de bário é mais amplamente empregada em fitas magnéticas devido a sua forma cristalina achatada, com eixo preferencial normal à superfície

alargada, e a sua baixa coercividade. Até 1962, todos os magnetos de ferritas eram do tipo da ferrita de bário. As ferritas de bário eram o mais moderno magneto permanente de óxido, até pelo vasto número de composições que poderiam ser exploradas e, também, devido à complexidade dos processos de preparação. Posteriormente, decidiu-se re-examinar alguns sistemas de magnetoplumbita e magnetos óxidos. Os sistemas BaO-SrO-Fe₂O₃, BaO-PbO-Fe₂O₃, SrO-CaO-Fe₂O₃ etc., foram investigados e foi desenvolvida a ferrita de estrôncio com as seguintes propriedades magnéticas características: $B_r = 0.4 \text{ T}$, $H_{cj} = 240 \text{ kA/m}$ and $(BH)_{max} = 32 \text{ kJ/m}^3$ [29].

No meio dos anos 1960, o íon Ba²⁺ foi substituído por Sr²⁺ e começou-se a substituir a ferrita de bário. Uma substituição por Sr²⁺ é possível usando-se qualquer razão de mistura sem mudar a estrutura cristalina. Muitos pesquisadores demonstraram interesse na ferrita de estrôncio, objetivando melhorar as propriedades magnéticas como um material de magneto permanente [19]. Kojima e Miyakawa investigaram mudanças nas constantes de rede, magnetização de saturação e temperatura de Curie para as hexaferritas binárias Ba-Sr, Ba-Pb e Sr-Pb e não observaram mudanças agudas nas curvas relacionando as propriedades e composições [30]. No final dos anos 1960 o íon Ba²⁺ foi totalmente substituído por Sr²⁺ que, então, substituiu a ferrita de bário em todas as aplicações devido a suas excelentes propriedades intrínsecas, em particular a coercividade.

2.6 Estrutura cristalina, estrutura magnética e diagrama de fase das ferritas do tipo M

A estrutura cristalina das ferritas tipo M, que é idêntica à da magnetoplumbita, foi determinada por Adelskold [31]. Essas ferritas foram preparadas aquecendo-se misturas precipitadas em soluções de nitratos. Posteriormente, os pesquisadores refinaram a estrutura cristalina das ferritas tipo M por difração de raios-X [19,32]. A estrutura cristalina corresponde a duas unidades de fórmula, ou molécula. Sua simetria é caracterizada pelo grupo

espacial $P6_3 / mmc$. Na célula unitária, os íons de O^{2-} formam uma rede hexagonal fechada empacotada. Para cada cinco camadas de oxigênio, um íon de O^{2-} é substituído por Sr, o que ocorre devido à similaridade de seus raios iônicos. A estrutura é construída sobre uma unidade menor: um bloco cúbico S, contendo a estrutura do espinélio e um bloco hexagonal R, contendo o íon Sr^{2+} . Cinco camadas de oxigênio formam uma molécula e duas moléculas formam uma célula unitária.

Cada molécula mostra uma simetria rotacional de 180 graus ao redor do eixo-c hexagonal. A camada de O^{2-} contendo o íon Sr^{2+} espelha-se perpendicular ao eixo-c. Os íons de Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em diferentes sítios cristalográficos, i.e., tetraédrico, octaédrico e bipiramidal. Os átomos de Fe no sítio 2a são coordenados de forma octaédrica, com distâncias Fe-O iguais, enquanto que os íons de Fe nos sítios $4f_2$ e 12k, também coordenados de forma octaédrica, têm distâncias inter-atômicas Fe-O diferentes, entre, aproximadamente, 0,185 a 0,237 nm. Os átomos de Fe no sítio $4f_1$ são coordenados de forma tetraédrica pelos oxigênios, enquanto que os Fe no sítio 2b são coordenadas por cinco oxigênios distribuídos nos cantos de uma bi-pirâmide com base triangular, hexaédrica [33]. A Fig. 2.3 (a) mostra a célula unitária da ferrita de estrôncio [13]. As propriedades cristalográficas das ferritas do tipo M são mostradas na Tabela 2.2.

Table 2.2 Propriedades cristalográficas da ferritas do tipo M [13].

Parâmetro		Ferrita(s)		
		BaM	SrM	PbM
Parâmetros de rede (nm)	a	0.5893	0.588	0.588
	c	2.3194	2.307	2.302
Peso molecular		1112	1062	1181
Densidade gm/cc		5.28	5.11	5.68

Os compostos do tipo M têm uma estrutura característica ferrimagnética. O magnetismo da $SrFe_{12}O_{19}$ deriva dos íons férricos, cada um carregando um

momento magnético de $5\mu_B$. Estes são alinhados de forma a gerar uma interação ferromagnética paralela ou antiparalela. Íons da mesma posição cristalográfica são alinhados paralelamente, constituindo uma sub-rede magnética. A interação entre os íons vizinhos de diferentes sub-redes é resultado da supertroca propiciada pelos íons de oxigênio [34]. A teoria diz que os momentos atômicos são paralelos quando o ângulo entre Fe-O-Fe é aproximadamente 180° e antiparalelos quando este ângulo é aproximadamente 90° [32]. O parâmetro de troca dos íons de Fe^{3+} na ferritas do tipo M já foi calculado [35]. O bloco S contém quatro Fe^{3+} com *spin-up* nos sítios octaédricos e dois Fe^{3+} com *spin-down* no sítio tetraédrico. No bloco R, existem três Fe^{3+} com *spin-up* no sítio octaédrico, dois Fe^{3+} com *spin-down* no sítio octaédrico e um Fe^{3+} com *spin-up* no sítio bipiramidal.

A magnetização total, em uma unidade de fórmula, na temperatura T, então pode ser expressa por:

$$M_s(T) = 6\sigma_{12k}(T) - 2\sigma_{f1}(T) - 2\sigma_{f2}(T) + \sigma_b(T) + \sigma_a(T) ,$$

onde σ_{12k} , σ_{f1} , σ_{f2} , σ_b , e σ_a denotam a magnetização de um íon de Fe^{3+} em cada sub-rede. Devido ao Fe^{3+} ter momento magnético de $5\mu_B$ a 0 K, o momento magnético da rede calculado a 0 K é $20\mu_B$ para cada unidade de fórmula.

A Fig. 2.4 mostra o diagrama de fase do sistema SrO e Fe_2O_3 [36]. Neste diagrama, o alcance da homogeneidade é bem estreito na direção do lado mais rico em SrO. Na direção da faixa mais alta de temperatura, a fusão incongruente ocorre em $1448^\circ C$ (1 bar O_2) e em $1390^\circ C$ (ar), com a formação da fase W $SrFe_{18}O_{27}$ ($SrO \cdot 2FeO \cdot 8Fe_2O_3$) [37]. Já em tratamento térmico realizado em vácuo acima de $1100^\circ C$ ocorre a formação de Fe_3O_4 e $SrFe_5$ com a liberação de O_2 , onde $S = 2(MeO \cdot Fe_2O_3)$ e $F = SrO \cdot 6 Fe_2O_3$.

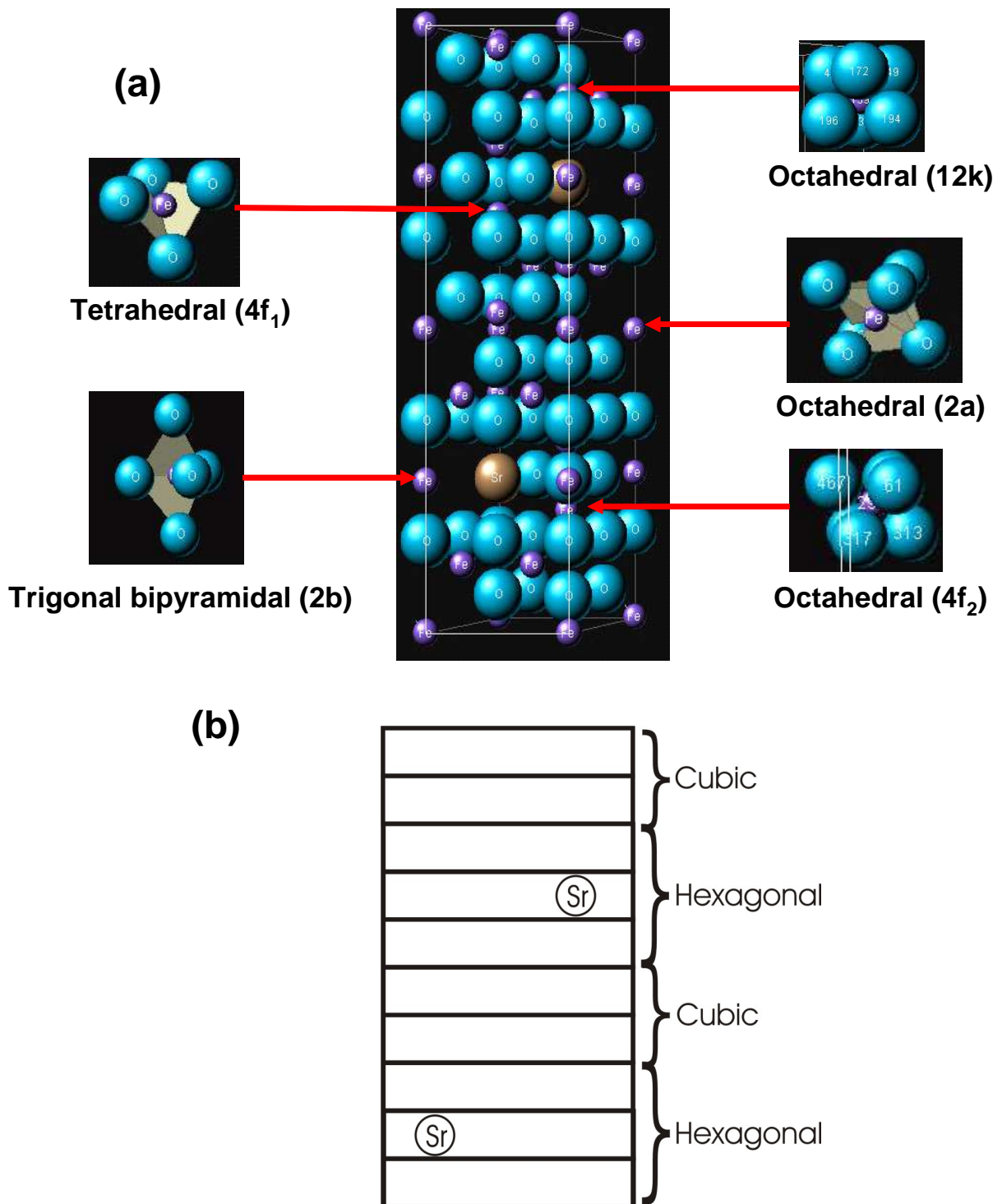


Fig. 2.3 (a) célula unitária de ferrita de estrôncio, (b) bloco cúbico S, possuindo a estrutura do espinélio e bloco hexagonal R, contendo o íon Sr^{2+} .

A fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ somente é estável na faixa de baixas temperaturas. No lado mais rico em Fe_2O_3 são formadas as regiões de duas fases (i.e., $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + \infty\text{Fe}_2\text{O}_3$). Na região rica em SrO, as fases S_7F_5 e S_3F_2 são vizinhas, ambas bem próximas da composição S_4F_3 [38]. As temperaturas eutéticas de 1210°C (1 bar O_2) ou 1195°C (ar), bem como as concentrações de 53,5 ou 55 mol% Fe_2O_3 estão bem próximas umas das outras.

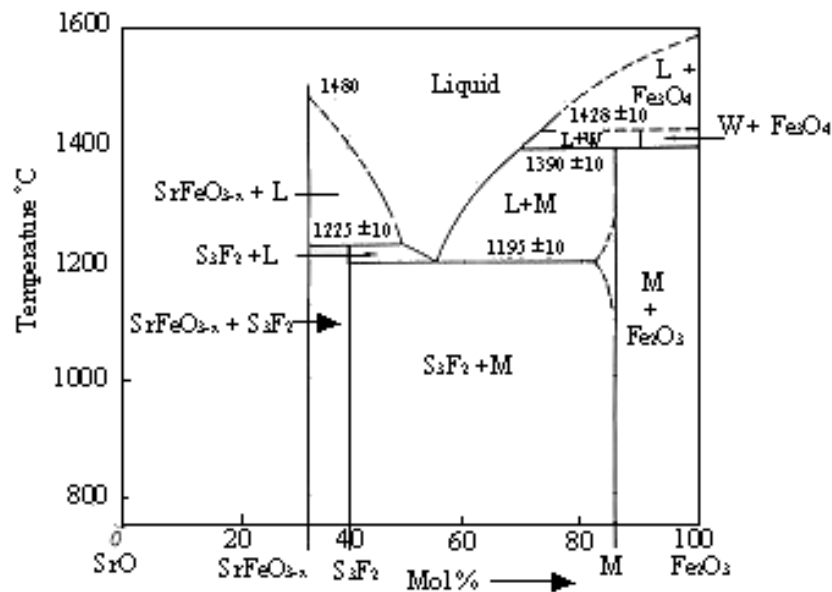


Fig. 2.4 Diagrama de fase do sistema SrO – Fe₂O₃ .

2.7 Propriedades intrínsecas das ferritas do tipo M

As propriedades magnéticas intrínsecas são subdivididas em primárias e secundárias. As propriedades primárias, tais como a magnetização de saturação J_s e a constante de anisotropia magnetocristalina K_1 , são diretamente relacionadas à estrutura magnética. As propriedades magnéticas secundárias, tais como a força do campo anisotrópico H_A e a energia específica da parede de domínio (γ_w) são derivadas das propriedades primárias. As propriedades magnéticas secundárias

caracterizam o estado magnético real e governam o comportamento magnético. As propriedades primárias e secundárias da ferrita de estrôncio são mostradas na tabela 2.3 [13]. O comportamento das propriedades magnéticas primárias em relação à temperatura é mostrado na figura 2.5.

Tabela 2.3 – Propriedades magnéticas primárias e secundárias da ferrita de estrôncio [13].

<i>Propriedades Primárias</i>	
Magnetização de saturação	475 mT
Constante anisotrópica	360 kJ/m ³
Temperatura Curie	750 K
<i>Propriedades Secundárias</i>	
Energia específica de parede de domínio	54.2x10 ⁻⁴ J/m ²
Campo anisotrópico	1506 kA/m
Coercividade máxima, $(H_c)_{max}$	1240 kA/m

A magnetização de saturação, J_s , é o momento magnético máximo por unidade de volume ou por unidade de grama. Ele é facilmente derivado da configuração de spin das sub-redes, com oito momentos iônicos e, por conseguinte, $40\mu_B$ por unidade de célula, correspondendo a 668 mT a 0 K. Esta foi a primeira evidência experimental do modelo de Gorter [39]. A dependência da magnetização de saturação J_s com a temperatura, próxima da temperatura de Curie, para a ferrita de estrôncio é mostrada na figura 2.5. Por meio da espectroscopia Mössbauer, a dependência com a temperatura da contribuição de cada sub-rede foi determinada [40]. É provável que a subrede 12k seja a responsável pela dependência não-usual com a temperatura, de J_s total. Para os compostos do tipo M, a magnetização de saturação começa pequena, de acordo com a ordem Ferrita de Estrôncio > Ferrita de Bário > Ferrita de Chumbo.

O coeficiente da energia de troca, A , caracteriza a energia associada com os dipolos de momento iônico antiparalelos. Ele é diretamente proporcional à

temperatura de Curie [19]. Valores experimentais foram derivados da observação da largura dos domínios [41]. Sua dependência com a temperatura também foi determinada. É provável que A seja, particularmente, estável acima de 300°C . Como a temperatura de Curie e a dimensão da célula unitária são parecidas para as ferritas de estrôncio e bário, aproximadamente os mesmos valores para A serão encontrados.

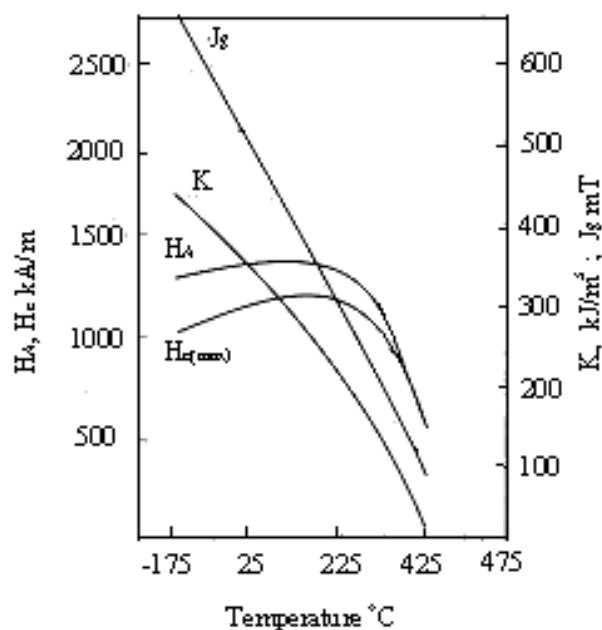


Fig.2.5 Dependência da temperatura de J_s , K_1 , H_A , e $H_{c(max)}$ para as ferritas de estrôncio

A magnetização é fortemente relacionada ao eixo hexagonal c , devido à órbita dos íons de ferro, em particular dos íons do sítio 2b [42]. Quando a direção da magnetização espontânea no cristal hexagonal é expressa em coordenadas polares θ e ϕ com respeito ao eixo cristalino, assumindo que o eixo z seja o eixo cristalino, então a anisotropia cristalina E é dada por:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots$$

A energia associada a este fenômeno é caracterizada pela constante anisotrópica K_1 . Constantes de ordem maiores (K_2 , K_3) são insignificamente menores. A ordem dos valores para K_1 a temperatura ambiente para os três compostos é a mesma que para J_s , i. e., SrM > BaM > PbM. A constante anisotrópica magnetocristalina K_1 como função da temperatura, para a ferrita de estrôncio, é mostrada na figura 2.5 [13].

As propriedades magnéticas secundárias, como apontado anteriormente, caracterizam o estado magnético real. As três energias envolvidas são: a energia de troca, E_e , a energia anisotrópica, E_a , e a energia magnetostática, E_m , que são caracterizadas pelo valor do coeficiente de troca de energia A , constante anisotrópica K e magnetização de saturação J_s , respectivamente. As propriedades magnéticas secundárias para a ferrita de estrôncio são listadas na tabela 2.3.

A energia específica de parede de domínio γ_w , representa a combinação de ambas as energias, E_e e E_a . O diâmetro crítico para o comportamento de um domínio único, D_c , é o diâmetro abaixo do qual cada domínio magnético está desfavoravelmente na forma de partículas esféricas isoladas. Embora as partículas das ferritas do tipo M não sejam esféricas, as interações magnetostáticas entre as partículas também têm importância. D_c se mantém como um indicador importante do tamanho de grão necessário em magnetos de alta qualidade. Na falta de domínios, a reversão magnética se dá por rotação. A razão E_a / E_m determina o magnetismo de rotação. Para ferritas M onde $E_a / E_m > 0.36$, a rotação é completamente coerente.

Como foi mencionada anteriormente, a força do campo anisotrópico, H_A , é a máxima força do campo interno necessária para a magnetização reversa ser coerente com a rotação. A coercividade máxima $H_{c(max)}$ corresponde a H_A , mas é referente ao campo externo. Trata-se do campo reverso necessário para trazer o material de volta a indução zero. Ela explicitamente leva em conta o campo de auto-desmagnetização do cristal (NJ_s/μ_0) como governado pelo fator de auto-desmagnetização N , que vai de 0 a 1. Para ferritas do tipo M, de formato alongado, N vai de 0,6 até 0,9. $H_{c(max)}$ representa o limite superior para a coercividade de um conjunto não-alinhado de cristais não-interagentes, e

$0,48.H_{c(max)}$ representa o mesmo para um conjunto isotrópico. Valores reais de coercividade são muito menores, resultado da formação de domínios provisórios e interações magnetostáticas.

2.8 Métodos de síntese utilizados

As hexaferritas podem ser produzidas por várias técnicas de processamento, entre as quais incluem-se a reação do estado sólido [5], métodos químicos [6] e a moagem de alta energia, também conhecida como *mechanical alloying* [9]. Uma breve descrição das técnicas de processamento comumente usadas é dada abaixo. A técnica de moagem de alta energia, no entanto, é discutida em detalhes.

2.8.1 Método de reação do estado sólido

O método de reação do estado sólido é a técnica mais usada para a fabricação em grandes quantidades. Neste método, a hematita (Fe_2O_3), o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) e alguns aditivos são misturados, prensados e calcinados em atmosfera livre, entre $1100-1300^\circ C$ por diversas horas. Alta temperatura de calcinação e longos tempos de prensagem associados a este método causam crescimento de grão exagerado.

2.8.2 Métodos químicos

Há diversos métodos químicos para processar as hexaferritas de estrôncio. A maior vantagem destes métodos é a produção de partículas nanométricas em temperaturas mais baixas. Os métodos químicos mais comumente usados são brevemente descritos abaixo:

- Método da co-precipitação química

Os precursores químicos usados neste método são nitratos hidratados e carbonatos. Uma solução de água contendo os cátions é vertida em uma solução alcalina. A suspensão aquosa contendo os produtos do precipitado é mexida e,

então, aquecida em uma autoclave. Os co-precipitados são cuidadosamente lavados e filtrados usando água deionizada e, então, secos a ≈ 100 °C. Um tratamento térmico posterior é realizado para se obter a fase desejada. O método da co-precipitação é usado para produzir partículas de hexaferrita de domínio único [43]. Diferentes propriedades magnéticas foram observadas quando diferentes temperaturas de calcinação foram aplicadas aos co-precipitados [44].

- *Método hidrotérmico*

Nitratos são usados como precursores. Se alguma substituição é desejada, um nitrato do substitucional é adicionado. Uma solução contendo cátions de nitratos é vertida em uma solução de NaOH. A suspensão aquosa contendo os produtos precipitados é agitada e aquecida em uma autoclave, em uma determinada pressão. As partículas resultantes são cuidadosamente lavadas e filtradas em água deionizada e, então, são secas durante um período de algumas horas. De forma a homogeneizar os materiais e melhorar as propriedades magnéticas, as partículas como-sintetizadas são calcinadas. Um estudo de lantânio substituído na hexaferrita de estrôncio foi realizado de forma a aumentar a coercividade, sem causar qualquer queda significativa na magnetização de saturação [45]. Outros estudos onde o Sr é substituído por Pr ou Sm foram realizados [46, 47].

- *Método do gel citrato ou nitrato*

Quantidades apropriadas de nitratos são dissolvidas em uma mínima quantidade de água deionizada. O sol é seco por gelificação e desidratação e, então, as amostras são calcinadas, retornando à temperatura ambiente de forma brusca (*quenching*).

A combustão sol-gel é um método novo, com uma combinação única dos processos do sol-gel químicos e da combustão de uma solução aquosa contendo sais dos metais desejados e algum combustível orgânico, resultando em um produto volumoso e fofo, com uma grande superfície de área e com partículas nanométricas [48].

2.8.3 Moagem de alta energia (*mechanical alloying*)

Mechanical alloying (MA) é uma técnica de estado sólido para processamento de pós que envolve repetidas soldagens, fraturas e re-soldagem do pó em um moinho de alta energia [7]. O processo foi desenvolvido em meados de 1966, por John Benjamin e seus colegas no Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO). *Mechanical alloying* é normalmente uma técnica de moagem de bola de alta energia e tem sido empregada para produzir uma variedade de materiais úteis comercialmente e cientificamente. As possibilidades do *mechanical alloying* são [7]:

- Produção de partículas de dispersão fina da segunda fase (óxidos);
- Extensão dos limites de solubilidade sólida;
- Refinamento dos tamanhos de grão à escala nanométrica;
- Síntese de novas fases cristalinas e quasicristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas;
- Desordenamento de intermetálicos ordenados.
- Possibilidade de ligar elementos de difícil liga;
- Indução de reações químicas em baixas temperaturas;
- Processo que permite utilização de escalas.

Devido a todos esses atributos, esta técnica de processamento simples pode ser aplicada a metais, cerâmicas, polímeros de outros compósitos materiais.

O processo da MA começa com a mistura dos pós nas proporções corretas e com a deposição, no moinho, da mistura de pós e o meio de trituração (geralmente esferas de aço). Esta mistura é, então, moída pelo tempo desejado até que seja alcançado um estado estável, quando a composição de cada partícula do pó seja a mesma da proporção dos elementos na mistura de pós inicial [7]. O pó moído pode então, ser tratado termicamente para se obter a microestrutura e propriedades desejadas. Assim, os componentes importantes do processo MA são a matéria prima, o tipo de moinho e as variáveis mecânicas e de tempo do processo.

Matéria prima

As matérias primas usadas para a MA são pós puros, disponíveis comercialmente, e que possuem tamanho de partícula na escala entre 1 – 200 μm . Como o tamanho da partícula diminui exponencialmente com o tempo e alcança um valor de poucos micrômetros apenas depois de alguns minutos de moagem, o tamanho original de partícula não é muito crítico, exceto que ele deve ser menor que o tamanho da bola de moagem. Os pós da matéria prima se enquadram nas categorias gerais de metais puros, ligas, pré-ligas, óxidos e compostos refratários. Misturas de partículas sólidas e líquidas também têm sido moídas recentemente [49]. Ocasionalmente, pós metálicos são moídos com um líquido e isto é chamado de moagem úmida; se nenhum líquido está envolvido, então o processo é chamado de moagem a seco. Tem sido reportado que a moagem úmida é um método mais adequado que a moagem a seco para se obter produtos mais finos porque as moléculas do solvente são absorvidas nas recém formadas superfícies das partículas e diminuem sua energia de superfície. Uma desvantagem da moagem úmida, contudo, é o aumento da contaminação do pó.

Tipos de moinhos de bolas

Diferentes tipos de equipamentos para moagem de alta energia são usados para produzir pós mecanicamente moídos. Eles diferem em capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais como resfriamento, aquecimento, etc.

- Moinhos Vibratórios

Moinhos vibratórios (*shakers*), como os da marca SPEX, são os mais comumente usados em investigações laboratoriais. A figura 2.6 mostra uma foto de um moinho SPEX. Eles moem, por vez, aproximadamente 10-20 g de pó. A variedade mais comum possui apenas um vaso ou recipiente de moagem, onde vão a amostra e as esferas de moagem. O vaso é fixado por uma braçadeira e é balançado vigorosamente para frente e para trás milhares de vezes em um minuto. O movimento de trás para frente é combinado com movimentos laterais, o

que faz o vaso descrever um símbolo de infinito enquanto se movimenta. Devido à amplitude (~ 5 cm) e à velocidade de rotação (~1 200 rpm) do movimento, a velocidade das esferas é alta (~5 m/s) e, conseqüentemente, a força do impacto das mesmas é grande. Devido a isso, esses moinhos podem ser classificados na variedade de alta energia. Uma variedade de materiais para confecção de vasos está disponível nos moinhos do tipo SPEX, incluindo aço endurecido, alumina, carbeto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, ágata, plástico e metacrilato.



Fig. 2.6 (a) Moinho Spex 8000. (b) Conjunto de carbeto de tungstênio: vaso de moagem, tampa, vedação e bolas.

- Moinhos Planetários

Outro moinho popular, bastante utilizado para conduzir experimentos de MA, é o moinho do tipo planetário (marca Pulverisette), no qual umas poucas centenas de gramas do pó podem ser moídas, dependendo do volume do vaso e do tamanho do moinho. O moinho planetário (figura 2.7) recebeu esse nome devido ao movimento descrito pelos vasos de moagem, que se parece com o movimento dos planetas. Eles são arranjados em um suporte rotativo e um mecanismo especial causa a rotação deles ao redor de seu eixo. Uma vez que o vaso e o suporte rotacionam em direções opostas, as forças centrífugas atuam alternadamente em direções opostas. Isto faz com que as bolas de moagem causem o efeito de impacto devido ao seu movimento pelas paredes do cadinho. A figura 2.8 mostra um esquema do movimento das bolas dentro do moinho.

Nas versões mais antigas, as velocidades rotacionais do disco e do vaso não podiam independentemente controladas, mas agora é possível fazê-lo. Um único moinho pode ter duas ou quatro estações (vasos) de moagem. As esferas de moagem e os vasos estão disponíveis em oito materiais diferentes – ágata, nitreto de silício, corundo sinterizado, zircônia, aço cromo, aço Cr-Ni, carbeto de tungstênio e plástico poliamida.

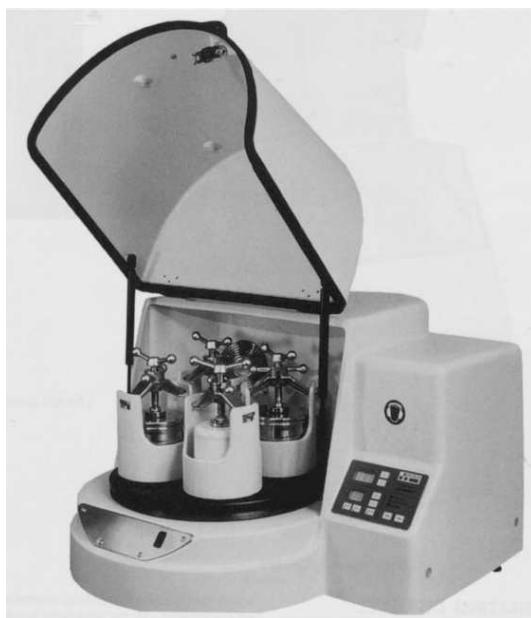


Fig. 2.7 Modelo Pulverisette P-5, da Frischt, com quatro estações de moagem.

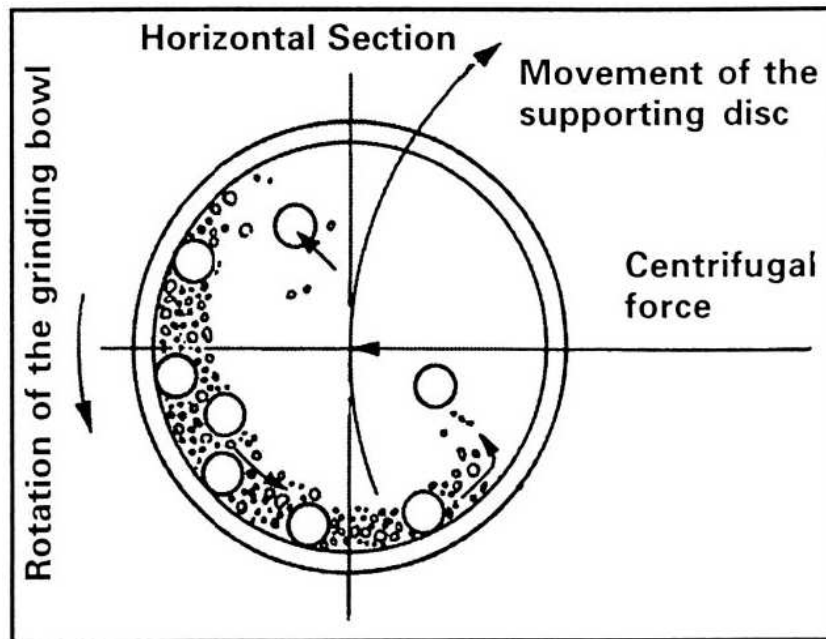


Fig. 2.8 Esquema do movimento das esferas dentro do vaso.

- Moinho Attritor

Um moinho de bolas simples e convencional consiste em um tambor horizontal giratório semi-completo com pequenas bolas de aço, como mostra a figura 2.9. Assim que o tambor gira, as bolas caem no pó metálico, que fica retido na base. A taxa de moagem aumenta com o aumento da velocidade de rotação. Um *attritor* é um moinho de bolas capaz de gerar grandes energias, e consiste de um tambor vertical com uma série de rotores dentro. Distribuídos progressivamente em ângulos retos, os rotores aumentam a energia das bolas, causando redução no tamanho do pó (i.e., cominuição). Parte da redução parece ser ocasionada por colisões entre partículas e por deslizamento das bolas. Um motor potente gira os rotores, que agitam as bolas de aço no tambor.

Os moinhos *attritors* podem moer grandes quantidades de pó (aproximadamente 0,5 a 40 kg) de uma única vez. A velocidade do meio de moagem é mais baixa (aprox. 0,5 m/s) do que nos moinhos planetário e vibratório e, conseqüentemente, a energia dos mesmos é mais baixa. Os tanques de

moagem ou *containers* são fornecidos tanto em aço inoxidável como em aço inoxidável revestido de alumina, carbeto de silício, nitreto de silício, zirconia, borracha e poliuretano. Uma variedade de materiais para o meio de moagem também é empregada – vidro, cerâmica de esteatita, mulita, carbeto de silício, nitreto de silício, SiAlON, alumina, silicato de zirconia, zirconia, aço carbono, aço cromo e carbeto de tungstênio. A operação de um atritor é simples. O pó a ser moído é colocado em um tanque estacionário com o meio de moagem. Esta mistura é agitada por um bastão com braços, rodando a uma velocidade de aproximadamente 250 rpm.

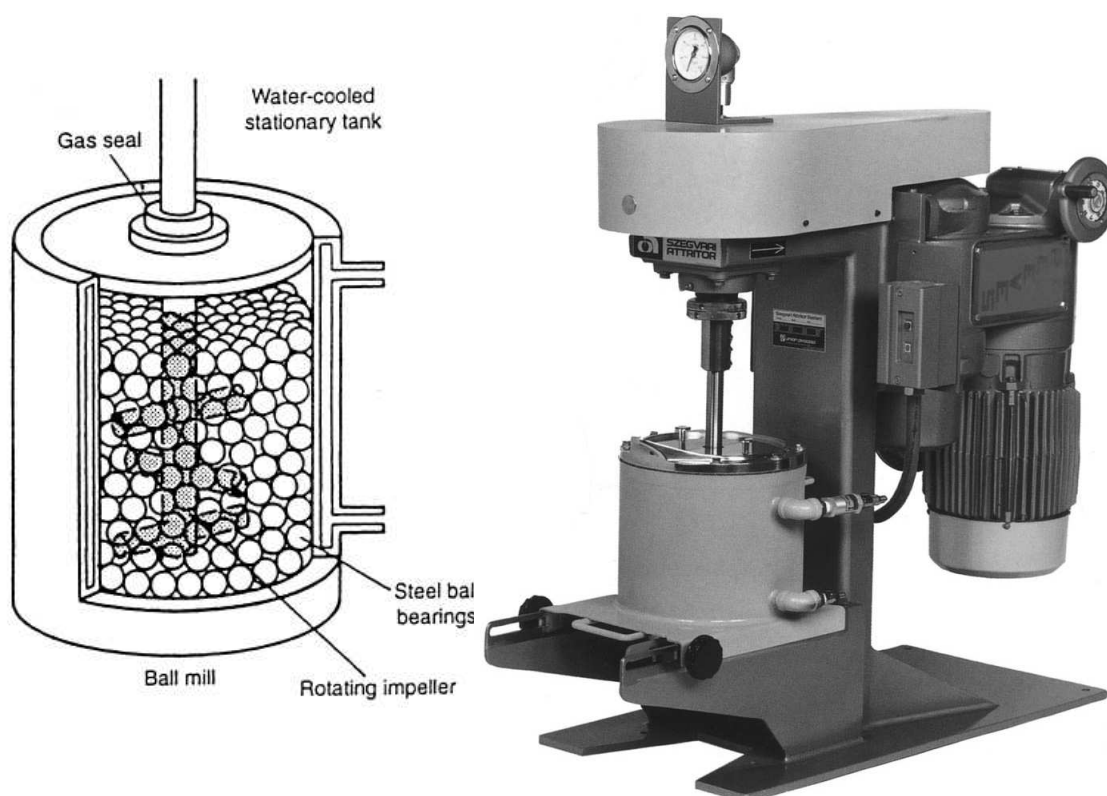


Fig. 2.9 Modelo 1-S *attritor* e o esquema do arranjo dos braços em um bastão rotativo no moinho *attritor* de bolas.

- Moinhos comerciais

Moinhos comerciais para MA são muito maiores em tamanho do que os usados em laboratórios e podem processar muitas centenas de gramas de uma única vez. MA para produtos comerciais é realizada em moinhos de bola de aproximadamente 1250 kg de capacidade. O tempo de moagem decresce com o aumento da energia no moinho. Já foi reportado que 20 minutos de moagem em um moinho SPEX é equivalente a 20 horas de moagem em um moinho de baixa energia.

Variáveis do processo

MA é um processo complexo e, por conseguinte, envolve a otimização de um número de variáveis para se alcançar a fase desejada do produto e/ou uma determinada microestrutura. Alguns dos parâmetros importantes que tem efeito na constituição final do pó serão descritos a seguir.

- Tipo de moinho

Como descrito anteriormente há um número de diferentes tipos de moinho para realizar MA. Esses moinhos diferem em suas capacidades, velocidades de operação e em suas habilidades de controlar a operação, variando-se a temperatura da moagem, por exemplo. Dependendo do tipo de pó, da quantidade de pó e da constituição final requerida, escolhe-se o tipo de moinho mais adequado.

- Recipiente ou vaso de moagem

O material usado para o recipiente de moagem é importante pois devido ao impacto do meio de moagem nas paredes internas do recipiente, algum material pode soltar-se e ser incorporado pelo pó. Isto pode contaminar o produto, se o material do vaso de moagem é diferente do pó; ou alterar a química do pó, se

os dois materiais forem o mesmo. A forma do recipiente também parece ser importante, especialmente o *design* interno do vaso.

- *Velocidade de moagem*

É fácil perceber que quanto mais rápido o moinho gira, maior seria a energia transferida para o pó. Mas, dependendo do *design* do moinho, há certas limitações quanto à velocidade máxima que pode ser empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional a velocidade de rotação aumentará a velocidade com a qual as bolas se movem. Acima de uma velocidade crítica, as bolas serão “imobilizadas” nas paredes internas do vaso de moagem e não cairão sobre o pó, não produzindo nenhum impacto. Assim, a velocidade máxima deve ser um pouco menor que o valor crítico para que as bolas caiam da máxima altura sobre o pó para produzir um máximo de energia de colisão

Outra limitação na velocidade máxima é que, em altas velocidades, a temperatura do vaso de moagem pode alcançar valores mais altos. Isto pode ser vantajoso em alguns casos onde a difusão é requerida para promover homogeneização e/ou liga nos pós. Entretanto, em alguns casos, este aumento na temperatura pode ser desvantajoso porque acelera o processo de transformação e pode resultar na decomposição das soluções sólidas supersaturadas ou em outra fase não desejada durante a moagem.

- *Tempo de Moagem*

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante. Normalmente o tempo escolhido é o necessário para alcançar um estado estacionário durante a moagem. Os tempos requeridos variam dependendo do tipo de moinho usado, da intensidade da moagem, da razão massa do pó/massa das esferas e da temperatura de moagem. Deve ser observado que o nível de contaminação aumenta e são formadas algumas fases indesejadas se o pó for moído por muito tempo. Então, é desejável que o pó seja moído apenas pelo tempo necessário e não muito mais que isso.

- *Meio de Moagem*

A densidade do meio de moagem deve ser grande o suficiente para que as bolas criem uma força de impacto suficiente no pó. É sempre desejável, quando possível, que o material da parte interna do vaso de moagem seja o mesmo do meio de moagem para evitar contaminação cruzada. O tamanho do meio de moagem, ou das esferas, também tem influência na eficiência da moagem. Generalizando, um tamanho maior (ou maior densidade) é útil, pois deve transferir mais energia por impacto para as partículas do pó. Mesmo que a maioria dos pesquisadores geralmente use apenas um tamanho de meio de moagem, em algumas investigações diferentes tamanhos de bolas foram usados [50]. O uso de bolas do mesmo tamanho tanto em um vaso com fundo plano ou arredondado mostrou que elas produzem trilhas ou marcas. Consequentemente, as bolas rolam em uma trajetória pré-definida ao invés de atingir a superfície do pó ao acaso. Assim, faz-se necessário o uso de diversas bolas, geralmente uma combinação de bolas menores e maiores para tornar aleatório o movimento das bolas.

- *Razão da massa das esferas-massa do pó*

A razão da massa de bolas para o pó (RMBP), algumas vezes é referida como razão de carga (CR), é uma variável importante no processo de moagem. Uma razão de 10:1 é comumente usada quando o pó é moído em um moinho de media energia, como o moinho SPEX. No entanto, quando a moagem é conduzida em um moinho de grande capacidade, como um *attritor*, uma RMBP maior, na ordem de 50:1 ou até 100:1 é usada. A RMBP tem um significativo efeito no tempo necessário para se alcançar uma fase particular do pó que está sendo moído. Quanto maior a RMBP, menor é o tempo necessário. Uma alta RBP, devido ao aumento na proporção da massa das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e consequentemente mais energia é transferida para as partículas do pó.

- Quantidade de Pó

Uma vez que a moagem das partículas de pó ocorre pelas forças de impacto nelas aplicadas, é necessário que haja espaço suficiente para as bolas e para as partículas de pó moverem-se livremente no vaso de moagem. Assim, a quantidade ou volume de pó e de bolas é importante. Se a quantidade de pó e bolas for muito pequena, então a taxa de produção do pó será baixa. Por outro lado, se a quantidade é demasiadamente grande, então não haverá espaço para as bolas se moverem e a energia provida pelo impacto será pequena. Assim, é necessário critério para não encher demais o vaso de moagem sendo que, geralmente, 50% do volume do vaso de moagem é deixado vazio.

- Atmosfera de Moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem se dá por reação com o pó. Assim, os pós são moídos em vasos nos quais foi feito vácuo ou em que foram completados com um gás inerte como argônio ou hélio. (O nitrogênio reage com os pós metálicos e conseqüentemente não pode ser usado para prevenir a contaminação durante a moagem, ao menos que se tenha interesse em produzir nitretos)

Diferentes atmosferas de moagem têm sido utilizadas durante moagens, visando propósitos específicos. A presença de ar no vaso de moagem produz óxidos e nitretos no pó, especialmente se este é espontaneamente reativo. De qualquer forma, é necessária precaução ao se usar uma atmosfera inerte durante a moagem pois o tipo específico de atmosfera também pode afetar a natureza da fase final.

- Temperatura de Moagem

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante para a constituição final do pó moído. Uma vez que processos de difusão estão envolvidos na formação das fases, independente se a fase final do produto seja uma solução sólida, intermetálica, nanoestrutura ou uma fase amorfa, é esperado

que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em qualquer sistema sob moagem.

2.9 Estudos em pós de hexaferrita produzidos por moagem de alta energia

Há várias técnicas para preparar hexaferritas ultrafinas, entre elas podem ser citados a co-precipitação química, a cristalização e métodos orgânicos. Alguns métodos de processamento de não-equilíbrio têm sido usados para desenvolver novos materiais e para melhorar suas propriedades únicas [51]. MA é um desses métodos, e é comumente usada na produção de pós de hexaferritas.

É conhecido que a coercividade das ferritas hexagonais depende do tamanho de partícula. Assim, valores altos de coercividade podem ser obtidos reduzindo o tamanho de partícula. Técnicas de moagem podem reduzir o tamanho das partículas de multi-domínio para domínio único e, então, alguns estudos focaram na preparação de nano-pós de hexaferritas de Ba ou Sr através da moagem das $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ comerciais. Para reduzir o tamanho de partícula, as hexaferritas são moídas por inúmeras horas. Observa-se que a moagem prolongada da fase da hexaferrita não é bem sucedida para se alcançar partículas finas porque há a formação de fase amorfa e deterioração nas propriedades magnéticas [52].

Campbel et al. investigaram os efeitos do tratamento térmico da hexaferrita de Ba moída em ar e em vácuo [53]. As amostras foram moídas por 1000 horas usando-se um moinho de bolas. O material moído foi, posteriormente, aquecido entre 500 °C e 1000 °C, também em ar e vácuo. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. A extensa moagem em ar da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ resultou em um estado com multi-componentes cristalinas e parcialmente desordenado, com evidências de relaxação superparamagnética devido às partículas finas. O tratamento térmico em ar a 500

°C causou pequenas mudanças no estado moído multi-componente. O restabelecimento da fase cristalina $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ foi obtido por tratamento térmico a 1000 °C.

A principal diferença entre os dois estados moídos (ar e vácuo) é que as amostras moídas em vácuo resultam em uma estrutura altamente desordenada, com pequenas inserções de fases cristalinas, quando comparado com a menos desordenada e parcialmente transformada amostra moída em ar. A transformação da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é facilitada pela presença de ar durante a moagem. Espectros de Mössbauer bem definidos da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ cristalina foram obtidos das amostras com tamanho de partícula de ~ 60 nm, ~ 80 nm e ~ 100 nm. A natureza de multifase dos materiais tratados a 500 °C também é evidente nos espectros Mössbauer.

Os autores perceberam um aumento na coercividade, quando comparado com o pó não tratado de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. A magnetização de saturação permaneceu em torno de 90% do valor para a M_s da ferrita de bário não tratada.

Wu et al. realizaram um estudo complementar ao de Campbell *et. al.* [54]. Os autores moeram $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ por 800 horas sob vácuo e no ar, em um moinho de bolas. Após o tratamento térmico (4 horas em 1000 °C) as amostras foram investigadas por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Os resultados de raios-X indicaram que a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ parcialmente decompôs-se em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , após moídas em ar ou sob vácuo, respectivamente. O ambiente a vácuo promoveu a transformação da hematita em magnetita.

As medidas de Mössbauer foram realizadas em temperatura ambiente. Para o espectro Mössbauer da amostra de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ moída em ar, uma pequena fração foi ajustada com um dubleto, associado ao efeito de relaxação superparamagnética ligado às partículas muito finas resultantes do processo de moagem. O espectro também exibiu um sexteto discreto. Um fração remanescente foi ajustada com uma distribuição magnética, por sua vez associada à nanoestruturação e ao estado estrutural desordenado, evidentes na difração de raios-X. As amostras moídas em vácuo apresentaram um espectro

Mössbauer com um perfil mais colapsado. A componente do dubleto compreende aproximadamente 30% da área subspectral, o que está de acordo com o tamanho de grão reduzido (~ 8 nm). O ajuste do espectro também considerou dois sextetos. Esses são consistentes com a presença de hematita e magnetita. Os resultados demonstraram que a pressão parcial de oxigênio é um fator importante no processamento por moagem de ferritas hexagonais.

Ketov *et al.* também usaram como material inicial a fase SrFe₁₂O₁₉ [52]. A moagem de alta energia foi realizada em um moinho de bolas planetário. A moagem foi conduzida em argônio e no ar, por tempos de moagem curtos, de trinta minutos a duas horas. O tratamento térmico foi realizado em atmosfera livre, entre 750 – 1100 °C por 1 hora.

As moagens deste pó, em argônio ou no ar, resultaram na formação de uma fase amorfa. A quantidade da fase amorfa aumentou com o aumento do tempo de moagem. A média do tamanho das partículas de pó após 1 hora de moagem foi de aproximadamente 1 μm. A moagem levou a um decréscimo na força coerciva intrínseca ($\mu_0 H_{ci}$), na remanência (B_r) e no produto de energia $(BH)_{max}$. A degradação das propriedades magnéticas pode ser explicada pela formação de uma fase amorfa magneticamente macia. Após o tratamento térmico em 750 °C, a fase amorfa desaparece. A fase SrFe₁₂O₁₉ nos pós tratados termicamente revelou uma estrutura nanocristalina. O tratamento térmico em temperaturas mais baixas levou à formação de cristalitos finos (100 nm a 900 °C). O pó, depois de tratado em 1100 °C, continha cristalitos grandes, com uma média de tamanho de 200 nm.

Altos valores para a força coerciva ($\mu_0 H_{ci} = 0.41 - 0.42$ T) e boa remanência ($B_r = 0.233 - 0.245$ T) foram alcançados após o tratamento a 900 – 1000 °C. Esses valores mais altos para a coercividade podem ser explicados pela formação de cristalitos de domínio único, devido à formação de estruturas nanocristalinas. A fase amorfa, que causa a deterioração das propriedades magnéticas, pode ser modificada pelo tratamento térmico.

Outros autores produziram nanopós de hexaferritas de bário e estrôncio pela moagem de seus precursores. Esses pós de hexaferritas preparados por MA não apresentam fase amorfa e possuem propriedades magnéticas excelentes.

G. Mendoza-Suárez et al. estudaram as propriedades magnéticas e a constituição de fases do pó da ferrita de bário com razões Fe/Ba variando de 7 a 15, tratada termicamente por 2 horas numa escala de temperatura de 1000 – 1200 °C [12]. As amostras com diferentes razões Fe/Ba foram preparadas pela moagem dos precursores BaCO₃ and α -Fe₂O₃. MA foi realizada em um moinho de bolas rotacionando a 95 rpm. As amostras foram moídas de 16 a 62 horas.

Valores altos para M_s foram obtidos para as amostras com a composição estequiométrica, apesar de que pequenos desvios na estequiometria da BaFe₁₂O₁₉ são recomendados para eliminar completamente fases secundárias. H_{ci} não mudou variando-se a razão Fe/Ba de 7 a 12. Quando grandes quantidades de α -Fe₂O₃ estavam presentes (Fe/Ba = 15), um aumento na coercividade ficou evidente, fato este não bem explicado pelos autores. Quando houve excesso de bário, as fases α -Fe₂O₃ e BaFe₂O₄ apareceram na estrutura, o que pode estar ligado à temperatura do tratamento térmico. A presença da fase α -Fe₂O₃ revelou-se mais deletéria para os valores de M_s do que a fase BaFe₂O₄. Os valores máximos de M_s foram alcançados para as amostras com a razão Fe/Ba = 12.

O tempo de moagem também foi investigado neste estudo, e descobriu-se que 40 horas de moagem produz os valores mais altos para as propriedades magnéticas. Observações por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que os pós são constituídos de partículas com formas irregulares, com tamanhos na escala de 0,1 – 1,3 μ m.

Zhiqiang Jin et al. sistematicamente estudaram a influência das condições de moagem nas propriedades magnéticas do isotrópico SrFe₁₂O₁₉ [51]. Ferritas de estrôncio do tipo M foram preparadas pelo processo de MA e subsequente tratamento térmico. O processo de moagem foi realizado em

moinhos de bolas de alta energia. Para a primeira moagem foram usadas bolas de 10 mm e o moinho de alta energia, com uma velocidade angular de 400 rpm e RMBP de 7,5:1. Para os outros processos de moagem, uma velocidade de 125 rpm e duas RMBP de 15:1 e 7,5: foram selecionadas. A maioria dos materiais obtidos foi tratada termicamente por 1 hora. Um estudo na influência do tempo de tratamento térmico sobre as propriedades magnéticas também foi realizado.

As amostras como-móidas, com tamanho de cristalito de aproximadamente 30 nm, exibiram estruturas similares para as diferentes condições de moagem. Os autores descobriram que o tratamento térmico em baixa temperatura pode realizar transformações estruturais similares às produzidas por longo tempo de moagem. É necessário transformar o material como-móido na fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, magneticamente dura, por tratamento térmico abaixo de 750 °C. O pó final possui uma estrutura cristalina não-orientada. Para as amostras como-móidas, e para aquelas tratadas termicamente abaixo de 700 °C e acima de 900 °C, o efeito das condições de moagem nas propriedades magnéticas não é distinto, exceto pelo tipo de moinho. Para as amostras tratadas em temperatura baixa, aproximadamente 750-800 °C, ficou evidente que os valores da magnetização de saturação são mais sensíveis às condições de moagem do que os valores de coercividade H_c . Valores ótimos para a coercividade ($H_c \sim 4.7$ kOe) e a magnetização ($\sigma_s \sim 74$ emu g⁻¹ and $\sigma_r \sim 39$ emu g⁻¹) foram obtidos para todas as amostras após tratamento térmico de 1000 – 1100 °C. Um tempo menor de tratamento térmico resultou em baixos valores para a magnetização de saturação e, também, a coercividade.

J. Ding *et al.* realizaram diversos trabalhos sobre hexaferritas. Alguns desses trabalhos serão descritos abaixo.

A estrutura e as propriedades das hexaferritas na forma $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ foram estudadas, com M = Ba, Sr e Pb. As ferritas do tipo M foram produzidas por MA. Os tratamentos térmicos foram realizados por 1 hora entre 600 e 1050 °C. Todo o processo foi realizado em atmosfera livre. Os dados da difratometria de raios-X

mostraram que os pós como-moídos consistiam de Fe_2O_3 e uma fase secundária de composição desconhecida. Medidas de Mössbauer mostraram que esta fase desconhecida possui uma estrutura magnética similar à da fase wüstita. Esses resultados foram encontrados para $\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{PbCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [55].

A formação da fase hexaferrita foi observada após o tratamento térmico em temperaturas abaixo de 750 °C. Os dados da difração de raios-X mostraram apenas a fase da hematita para os pós moídos e tratados termicamente abaixo de 600 °C. Uma mistura de fase de hexaferrita e hematita foi encontrada. A quantidade de Fe_2O_3 diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Acima de 1000 °C, uma única fase de hexaferrita foi observada, para os três sistemas.

A coercividade da hexaferrita de chumbo resultou significativamente menor que aquela medida para as hexaferritas de bário e estrôncio. A baixa coercividade da hexaferrita de chumbo é, evidentemente, devido ao baixo valor de seu campo anisotrópico, relativo às ferritas de bário e estrôncio. Valores altos para a coercividade foram exibidos pelas amostras da ferritas de bário e estrôncio, após serem tratadas termicamente acima de 750 °C, como consequência da formação da fase hexaferrita. A coercividade diminuiu com o aumento da temperatura do tratamento devido ao crescimento das partículas.

Em seu segundo trabalho, aqui descrito, os autores tentaram preparar hexaferrita de bário usando $\text{BaO}_2 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. A MA desse sistema não resultou na formação da fase hexaferrita [56]. A hexaferrita só foi obtida após tratamento térmico em temperaturas acima de 750 °C. Uma fração residual de hematita foi observada nas amostras após o tratamento a 1000 °C. Isto poderia ter sido evitado usando-se propositalmente BaO_2 or BaCO_3 em excesso. Espectros Mössbauer das amostras como-moídas também mostraram a presença da hematita, além de um dubleto similar ao da wüstita, e de uma fase amorfa minoritária. Para as amostras tratadas termicamente, a espectroscopia Mössbauer mostrou uma mistura de hexaferrita de bário e hematita, com a quantidade de hematita diminuindo com o aumento da temperatura. Altos valores para a

coercividade também foram medidos. O efeito do tempo de tratamento térmico nas propriedades magnéticas mostrou que a coercividade diminuiu, mas manteve-se constante para períodos longos de tratamento térmico. A magnetização e a remanência aumentaram levemente com o tempo de tratamento, indicando um aumento na fração de hexaferrita.

Em outro estudo, J. Ding *et al.* prepararam hexaferritas de bário e estrôncio por MA [57]. Um pequeno excesso de BaCO_3 ou SrCO_3 , de aproximadamente 5%, foi adicionado para garantir a formação de hexaferrita monofásica. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que ambas amostras consistiam de partículas monocristalinas, com tamanho de partícula de $\sim 0,3\mu\text{m}$, o que é menor que o tamanho de partícula monodomínio. Alguns de seus resultados mostraram a diminuição da coercividade conforme o tamanho de partícula aumenta. Isto também foi reportado para as hexaferritas de bário ou estrôncio preparadas por outros métodos. Seus resultados mostraram que a maioria das partículas das ferritas de bário e estrôncio possuem um campo anisotrópico reduzido. Distorções cristalinas são a principal causa disso. Ocorre que materiais nanocristalinos podem ter alta densidade de defeitos, estresse e deformações.

2.10 Estudos da substituição por moagem de alta energia

Lisjak and Drofenik prepararam amostra de $\text{BaFe}_{12x-2}\text{A}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ (A = Zn, Ni, Co), usando a técnica convencional do estado-sólido, a moagem de alta energia e a co-precipitação química, [12]. Diferentes composições foram usadas nos diferentes métodos de processamento. Para a reação do estado sólido, a mistura estequiométrica dos precursores foi queimada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, seguido de uma moagem úmida de 22-34 horas. Para a moagem de alta energia, quantidades estequiométricas dos precursores foram homogeneizadas e moídas por 10 horas. A RMBP usada foi de 1:5. O pós foram então pressionados em pastilhas e queimados a $1000\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. A mesma composição da

moagem de alta energia foi usada para o método de co-precipitação, tendo os pós sido queimados a 750 °C por 3 horas. As cerâmicas produzidas foram sinterizadas a 1100-1400 °C por 2-6 horas. Foram aplicadas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de magnetometria.

Os autores mencionam que uma monofase foi sintetizada para as amostras tratadas térmicamente por 3-6 horas em 1300 °C, via reação do estado sólido, por 6 horas em 1000-1100 °C, via moagem de alta energia, e por 3 horas a 750 °C, via co-precipitação química. A formação de hexaferrita de bário diminuiu substancialmente no caso do método da co-precipitação química. Os valores da magnetização de saturação das amostras Co-Sn e Ni-Sn diminuiu com os níveis de substituição, para todos os métodos de preparação. A coercividade também diminuiu com o aumento do nível de substituição. A maior coercividade alcançada pelos autores foi para as amostras preparadas pelo método da co-precipitação química. A microestrutura das cerâmicas monofásicas preparadas por moagem de alta energia e co-precipitação, e sinterizados a 1300 °C, revelaram um crescimento de grão exagerado e com grãos altamente anisotrópicos.

González-Angeles *et al.* estudaram diferentes sistemas das ferritas de bário substituídas, produzidas por moagem de alta energia.

No primeiro trabalho, aqui selecionado, pós de hexaferritas de $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{Ni}, \text{Zn})_x\text{Ru}_x\text{O}_{19}$ com composição de $0 \leq x \leq 0.3$ foram produzidas [11]. A moagem foi realizada em um moinho *attritor*, e foram usadas uma RMBP igual a 15 e uma razão molecular de Fe/Ba igual a 10. Os precursores foram moídos em ar por 28 horas, usando-se 250 ml de benzeno para evitar a aglomeração dos pós no fundo do moinho. Os pós como-moídos foram, então, aquecidos a 1050 °C por 1,5 horas ao ar. A difração de raios-X, a espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas foram empregadas para caracterização. A espectroscopia Mössbauer foi aplicada para determinar a distribuição das misturas catiônicas $\text{Zn}^{2+}\text{-Ru}^{4+}$ e $\text{Ni}^{2+}\text{-Ru}^{4+}$ na estrutura hexagonal.

Os autores identificaram através da difração de raios-X que nas amostras dopadas com Ni-Ru e Zn-Ru aparece somente a fase da ferrita hexagonal, para todas as composições. Com relação às medidas magnéticas, a magnetização de saturação permanece alta mas a coercividade decresce rapidamente para ambos os compostos. Os valores da coercividade foram controlados ajustando o nível de substituição. Isto se dá, principalmente, pela ocupação seletiva dos cátions não-magnéticos nos sítios $4f_2$ e $2a$, que possuem a maior contribuição na anisotropia, como concluído pelos autores. Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram que ambos os íons ocupam, principalmente, os sítios $4f_2$ e $2a+4f_1$. O íon tetravalente Ru^{4+} tem um efeito especial nas propriedades magnéticas das ferritas hexagonais: aumenta M_s e rapidamente diminui a coercividade, em baixos valores de substituição.

Os mesmos métodos de preparação e caracterização descritos acima também foram adotados por González-Angeles *et al.* nos trabalhos descritos adiante.

Num segundo trabalho, os autores estudaram os efeitos da substituição de Zn-Ti em hexaferritas de bário (i.e., $BaFe_{12-2x}Zn_xTi_xO_{19}$) [58]. Eles observaram uma redução na coercividade e na magnetização remanente (M_r), enquanto a composição de substituição aumentava. M_s também diminuiu, mas mais vagorosamente. Os autores explicam que quando x aumenta,, a quantidade de íons de ferro substituídos por íons não-magnéticos também aumenta, levando ao enfraquecimento das interações de troca. Resultados Mössbauer mostraram que em baixa concentração, os íons de Zn^{2+} preferencialmente ocupam os sítios $4f_1$, enquanto que os íons de Ti^{4+} podem ser encontrados nos sítios $4f_2$. Em níveis mais altos de substituição, o sítio $2a$ também foi substituído, provavelmente pelos íons de Ti^{4+} . Quando x aumenta acima de 0,3, o parâmetro de rede a lentamente aumenta, enquanto c praticamente permanece constante. Perto de $x = 0,3$, o parâmetro c diminui e a aumenta. O aumento na célula unitária, como explicam os autores, foi relacionado à diferença de raio iônico entre Zn^{2+} , Ti^{4+} e Fe^{3+} . Contudo,

eles não propõem uma resposta clara para explicar a diminuição do parâmetro c para $x > 0,3$.

Um próximo trabalho estudou o efeito da substituição de Sn^{2+} - Ru^{4+} nas propriedades magnéticas e microestruturais de pós de $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Sn}_x\text{Ru}_x\text{O}_{19}$ [59]. Os autores não visualizaram formação fase secundária. A mistura Sn^{2+} - Ru^{4+} é efetiva em manter a magnetização de saturação em valores relativamente altos ($64,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$), o que permite um melhor controle da coercividade para diferentes valores. Eles observaram uma grande queda na coercividade quando x aumenta, o que foi relacionado à redução da anisotropia magnetocristalina, devido à seletividade de ocupação dos íons de Sn^{2+} - Ru^{4+} nos sub-sítios. Os resultados Mössbauer mostraram que os íons de Sn^{2+} podem ser encontrados em sítios octaedrais ($4f_2$ e $2a$), enquanto que os íons de Ru^{4+} ocupam, preferencialmente, os sítios $4f_1$ e $2b$.

Em outro estudo, o sistema escolhido foi o $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{Sn}^{2+}\text{-Sn}^{4+})_x\text{O}_{19}$ [60]. Análises de raios-X revelaram que a ferrita de bário foi a única fase presente para $x < 0,3$. Para $x > 0,2$, SnO_2 apareceu como fase secundária, cuja formação presumivelmente ocorreu às custas do menos estável íon de Sn^{2+} , nas condições de moagem utilizadas. Os autores relacionaram o aumento moderado da magnetização de saturação aos pequenos níveis de substituição, com a ocupação preferencial dos íons de Sn^{2+} e Sn^{4+} nos sítios $4f_2$ e $4f_1$, respectivamente. Com mudanças na taxa de substituição x , a coercividade pôde facilmente ser controlada, sem reduções significativas em M_s . Uma redução na M_r observada para $x > 0,3$, foi atribuída à formação de SnO_2 , como apontado pelos autores. A coercividade também foi reduzida com o aumento de x , o que foi relacionado à redução da anisotropia magnetocristalina, devido à substituição preferencial dos íons de Fe^{3+} nos sítios bipiramidal $2b$ e octaedral $4f_2$. Na substituição dos íons de Fe^{3+} , os cátions Sn^{4+} ocuparam principalmente o sítio bipiramidal ($2b$) e, minoritariamente, o sítio tetraedral ($4f_1$); os íons de Sn^{2+} preferiram os sítios octaedrais ($4f_2$ e $2a$).

2.11 Estudos em Sr-hexaferritas substituídas por Lantânio

Na tentativa para investigar as propriedades magnéticas da ferrita Sr-La foi descoberto que a adição de La_2O_3 em $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ era muito útil em estabilizar a estrutura da magnetoplumbita e que essa ferrita do sistema Sr-La possuía excelentes propriedades magnéticas permanentes com $(BH)_{max} \cong 36 \text{ kJ/m}^3$ [61]. Recentemente, o íon divalente Sr^{2+} foi substituído por La^{3+} [62]. Aproximação semelhante foi tentada ao se substituir Sm^{3+} em ferritas de estrôncio hidrotermicamente sintetizadas [63], tendo sido descoberto que a coercividade e a magnetização de saturação aumentaram.

Alguns dos principais trabalhos produzidos com substituição por La^{3+} na hexaferrita foram realizados por métodos químicos. **Lechevalier et al.** preparam $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ por co-precipitação química [64]. Eles sintetizaram a fase tipo M. Contudo, os pós ultrafinos não eram apenas da fase hexaferrita, pois continham $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$, ZnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 como fases secundárias. Os íons de La^{3+} ficaram localizados nos sítios do Sr^{2+} , os íons de Zn^{2+} localizados nos sítios $4f_1$, e os íons de Co^{2+} localizados em ambos os sítios, $4f_2$ e $2a$.

A possibilidade de substituir Sr^{2+} por La^{3+} e, assim, aumentar as propriedades magnéticas das ferritas do tipo M foi estudada por **J.F. Wang et al.** [45]. As amostras foram preparadas por síntese hidrotérmica. Os autores descobriram que, sob condições hidrotérmicas, os aditivos La^{3+} não substituíram exclusivamente na estrutura da hexaferritas, mas que isto poderia ser alcançado através de uma calcinação subsequente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Observaram que a substituição por lantânio aumentou levemente a coercividade apenas para as amostras com razões iniciais de La/Sr acima de $1/8$. Para as amostras com razões de La/Sr tais como $1/4$ e $1/2$, a coercividade resultou menor que para as amostras sem lantânio.

X. Liu et al. também estudaram a substituição de Sr^{2+} pelo La^{3+} , de acordo com a fórmula $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [10]. Suas amostras foram preparadas pelo processo cerâmico. Quando a quantidade substituída está abaixo de $0,3$, a

difração de raios-X mostrou que as amostras eram apenas formadas pela fase da hexaferrita hexagonal. Com a adição de La^{3+} , e para as mesmas temperaturas de sinterização, M_s e H_c aumentaram de início e, então, decaíram gradualmente. A espectroscopia Mössbauer mostrou que a substituição de Sr^{2+} por La^{3+} é associada à mudança de valência do Fe^{3+} para Fe^{2+} nos sítios 2a ou 4f₂.

Küpfertling et al. preparam hexaferritas do tipo M substituídas por lantânio. Os autores reportaram que o parâmetro de rede, c , diminuiu com o aumento da concentração de lantânio, enquanto que a aumentou escassamente [65]. Para a hexaferrita de lantânio pura, uma distorção na rede é exibida. Esta distorção acontece no plano basal da rede hexagonal. Nenhuma mudança na estrutura foi observada para as amostras de ferritas com estrôncio substituído por lantânio.

2.12 Aplicações das Hexaferritas

Após 1950, as ferritas tornaram-se importantes devido às suas novas aplicações, tais como em circuitos para rádio, televisão, telefone e computadores e, também, em dispositivos para microondas, tendo-se expandido rapidamente [66].

Desde sua descoberta em 1952 na Holanda, pela Philips Company, as ferritas hexagonais ganharam um importante lugar no mercado de magnetos permanentes. Mesmo com propriedades magnéticas razoáveis, as hexaferritas são preferidas sobre outros magnetos permanentes devido ao seu baixo custo de processamento.

Foi descoberto que a magnetização e a constante anisotrópica da ferrita de estrôncio são maiores que das ferritas de bário e, além disso, a temperatura de Curie é levemente maior. Por esta razão, magnetos de ferrita de estrôncio têm estado entre os primeiros materiais na produção comercial desde 1980 [66].

As ferritas substituíram outros materiais nos sistemas existentes, com ou sem modificação do sistema. Este é o caso particular das aplicações estáticas,

onde estão envolvidos pequenos campos desmagnetizantes. Um exemplo típico é a aplicação de um anel achatado ao invés de um núcleo de centro metálico nos sistemas dos auto-falantes.

As hexaferritas são extensivamente usadas pela indústria automotiva, mas também são aplicadas em, desde, ferramentas com propriedades magnéticas até geradores. Contudo, esta ferrita possui algumas aplicações comuns em dispositivos usados no dia a dia. Esses dispositivos são descritos na tabela 2.4 [67].

Tabela 2.4 – Aplicações comuns dos magnetos de ferrita de estrôncio

Artefato	Partes
Gravador de Áudio	Alto-falante, motor de sincronização, microfone, etc.
Vídeo Cassete	Motor principal
Televisão	Alto-falante, magneto de ajuste de cor
Ar condicionado	Motor do ventilador
Refrigerador	Motor do ventilador, motor compressor, borracha do revestimento interno
Carro	Motor de ignição, motor das janelas, motor do limpa vidros.
Computadores	<i>Drive</i> do disquete ou cd, motor do <i>cooler</i> , alto-falante, etc.
VCD e DVD	Motor principal

Os principais produtos de ferritas estão nos segmentos para motores de carros, anéis anisotrópicos para os alto-falantes e grandes blocos anisotrópicos para os separadores de minério. Esses produtos juntos representam aproximadamente 75% da produção total. Parece que a produção em larga escala

está concentrada na aplicação onde são requeridos magnetos relativamente grandes. Neste caso, a maior vantagem é sobre o baixo preço do material. O restante da produção é distribuído sobre uma ampla gama de aplicações, envolvendo magnetos pequenos, como os usados em barbeadores, batedeiras e cafeteiras.

Outras aplicações das hexaferritas, fora do campo dos magnetos permanentes, está no campo das microondas, memórias magnéticas, fitas magnéticas de gravação e na magneto-óptica. Ferritas do tipo M são interessantes para ressonância em dispositivos de microondas, e.g., isoladores, filtros e circuladores. Recentemente, materiais de hexaferritas na forma de filmes finos foram considerados como candidatos potenciais para meios de gravação de alta densidade [69].

Os maiores produtores de magnetos de ferritas são o Japão, China e Estados Unidos e os maiores consumidores são o Japão e os Estados Unidos. Ferritas são mais importantes e essenciais no desenvolvimento de eletrônicos do que foram antigamente, e, por isso, acredita-se que a produção de ferritas irá crescer ano a ano enquanto se diversificam suas aplicações.

Capítulo 3

Descrição Experimental

No presente capítulo, o método experimental utilizado para preparar as amostras é descrito. Duas séries de amostras foram preparadas por moagem de alta energia. Na primeira série, pós de hexaferrita de estrôncio foram preparados em diferentes tempos de moagem e temperaturas de tratamento térmico. Na segunda série, pós de hexaferrita substituída por lantânio foram preparados. Uma descrição detalhada da preparação das amostras e das técnicas de caracterização envolvidas é dada abaixo.

Série 1

3.1 Critérios para Síntese de Amostras

Para as amostras não substituídas foi escolhido um fatorial completo em quatro níveis, com dois parâmetros de processo, i.e., tempo de moagem e temperatura de tratamento térmico. Na tabela 3.1 são listadas as condições de preparação empregadas.

Tabela 3.1 Especificações da preparação de amostras

Experimento	Tempo de moagem (h)	Temperatura (°C)
1	30	950
2	30	1000
3	30	1050
4	30	1100
5	40	950
6	40	1000
7	40	1050
8	40	1100
9	50	950
10	50	1000
11	50	1050
12	50	1100
13	60	950
14	60	1000
15	60	1050
16	60	1100

3.2 Preparação das Amostras

Os precursores Fe_2O_3 , e SrCO_3 , com 99,99% de pureza, foram usados no presente estudo. Todos os componentes das amostras foram pesados em balança analítica, de acordo com a fórmula química estequiométrica $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Os passos seqüenciais para a preparação das amostras são descritos a seguir.

3.2.1 Homogeneização

Os precursores foram primeiramente homogeneizados em atmosfera livre, por uma hora em meio líquido (acetona), usando-se um moinho planetário de bolas, Fritsch – modelo 6. A RMBP usada foi de 5:1. Uma velocidade de rotação de 300 rpm foi usada para todas as amostras.

3.2.2 Moagem de bolas de alta energia

Os pós homogêneos e secos foram posteriormente moídos ao ar, no mesmo moinho planetário mencionado acima. Os tempos de moagem selecionados foram 30, 40, 50, e 60 horas. A velocidade de rotação e a razão bola-pó foram 300 rpm e 10:1, respectivamente. A figura 3.1 mostra uma foto do moinho planetário usado para a preparação das amostras.



Fig. 3.1 Moinho planetário FRITSCH .

3.2.3 Tratamento térmico

Os pós moídos foram tratados termicamente no intervalo de temperatura de 950 °C a 1100 °C, por duas horas ao ar, em forno de resistência. As taxas de aquecimento e resfriamento foram constantes, i.e., 5 °C/min. A figura 3.2 mostra o forno de resistência usado para o tratamento térmico.

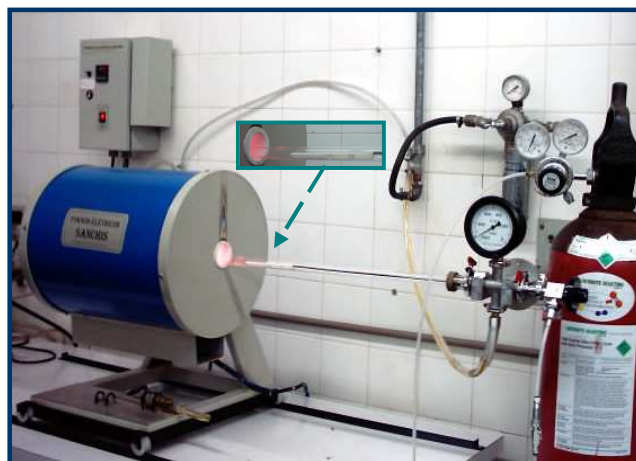
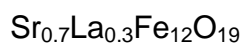
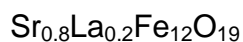
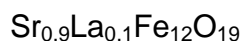


Fig. 3.2 Forno tubular da marca Sanchis.

Série 2

Outra série de amostras, agora substituídas por lantânio, foi também preparada. As três composições usadas foram:



Nesta série, os precursores foram moídos por moagem de alta energia por 30 horas, com uma RMBP de 10:1, a 300 rpm. Os pós moídos foram prensados na forma de pastilhas e tratados a 1000 °C por 2 horas ao ar. Após este processo, as pastilhas foram pulverizadas, peneiradas e novamente moídas em alta energia, por 3 horas, nas mesmas condições anteriormente citadas. Posteriormente, os pós foram novamente aquecidos a 1100 °C por 3 horas.

Os diagramas esquemáticos de preparação das séries são mostrados na figura 3.3.

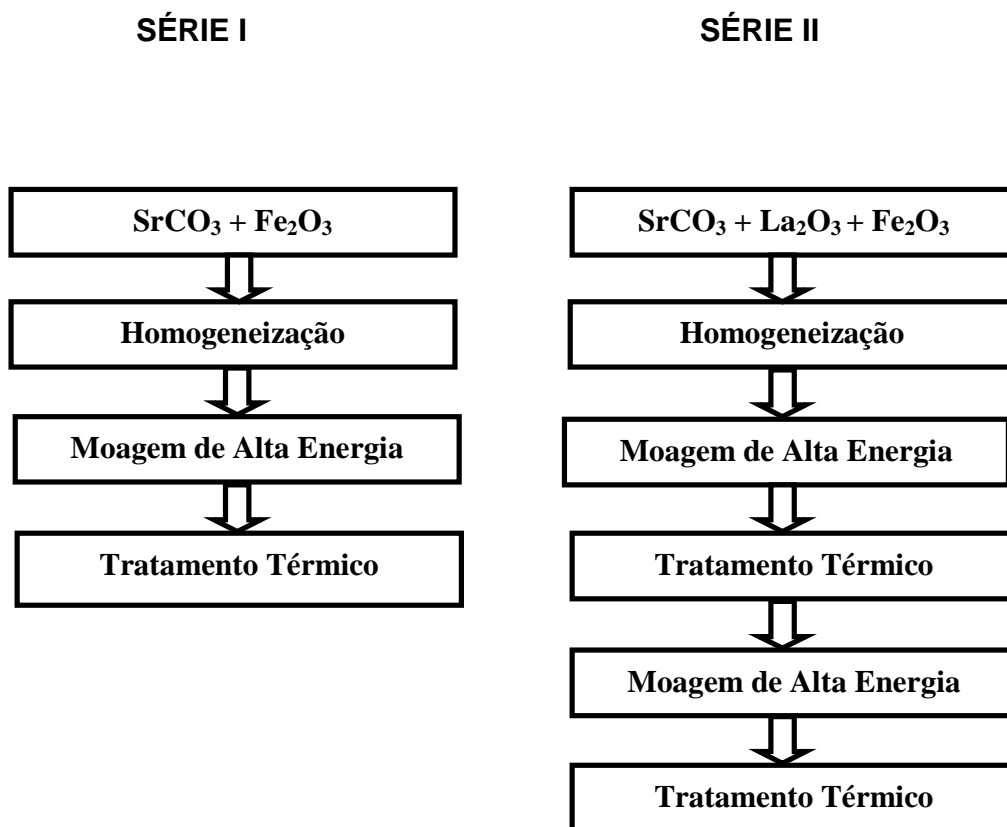


Fig 3.3 Diagrama da rota de preparação das amostras.

3.3 Caracterização

3.3.1 Identificação da fase

A identificação da fase nas amostras foi realizada a temperatura ambiente, através de um difratômetro de raios-X, modelo SHIMADZU-6000. A intensidade da difração foi medida na escala $20^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$, usando-se um tubo de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas na Central Analítica da UEM. Todos os dados da difração de raios-X foram refinados pelo método Rietveld, usando-se o programa FULLPROF SUITE-2000. O tamanho do cristalito foi calculado pela equação de Debye-Scherrer:

$$\text{tamanho cristalito } (\text{\AA}) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura máxima a meia altura e θ é o ângulo de reflexão.

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{ins}}^2},$$

onde β_{exp} é o alargamento do pico e β_{ins} é o alargamento devido ao instrumento.

O β_{exp} é calculado usando a equação de Caglioti [69]:

$$\beta_{\text{exp}} = \sqrt{u^2 \tan \theta + v \tan \theta + w}$$

onde u , v e w são os parâmetros de forma obtidos pelo refinamento Rietveld. A correção do alargamento devido ao instrumento é feita usando-se uma amostra da cristalina de silício.

3.3.2 Medidas da área superficial específica

A área superficial específica dos pós moídos foi determinada pelo equipamento MOSORB, baseado na absorção de moléculas de gás em uma superfície sólida, método chamado de BET. As medidas foram realizadas na Centra Analítica da UEM.

3.3.3 Análise Térmica Diferencial

Para entender a temperatura inicial da formação da fase, a análise térmica diferencial (DTA) das amostras moídas por 30 e 50 horas foi realizada em um equipamento Nietzch.

3.3.4 Espectroscopia Mössbauer

As caracterizações Mössbauer foram realizadas na geometria de transmissão, usando-se um espectrômetro convencional, operado no modo de constante de aceleração. Os raios gama foram fornecidos por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. A desintegração do ^{57}Co em ^{57}Fe produz a transição usada para a observação do efeito Mössbauer, que é de 14,4 keV.

O ajuste teórico dos espectros experimentais foi realizado usando-se o programa comercial NORMOS. Este programa é orientado para o ajuste dos dados da espectroscopia Mössbauer e permite o ajuste de linhas lorentzianas discretas e, também, de distribuições de campos hiperfinos. Também é possível graficar os subespectros individuais de todos os sítios os quais, quando somados, representam todo o espectro teórico obtido.

3.3.5 Medidas Magnéticas

Todas as amostras da caracterizadas por magnetização foram preparadas em tubos de quartzo, de diâmetro externo de 0,5 cm e altura de 1 cm. Os pós nos tubos foram aleatoriamente compactados.

Um magnetômetro de amostra vibrante (Laboratório de Magnetismo, IF, UFRGS) foi usado para obter a curva de histerese das amostras produzidas. A escala do campo aplicado foi de -15 kOe a +15 kOe. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.3.6 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural dos pós foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura, modelo Shimadzu SS-550, com a imagem formada por elétrons secundários. Todos os pós foram, primeiramente, recobertos com ouro para torná-los condutivos e permitir a condução de elétrons secundários.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Precursores

Os pós precursores de Fe_2O_3 e SrCO_3 foram preliminarmente caracterizados usando-se difratometria de raios-X (XRD).

A figura 4.1(a) mostra os padrões da XRD para a hematita (Fe_2O_3) utilizada. Os picos no difratograma correspondem a uma fase única, de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ICDD: 01-1053), com estrutura romboédrica. A figura 4.1 (b) mostra os padrões para os pós de carbonato de estrôncio (SrCO_3). Todos os picos correspondem ao SrCO_3 cúbico (ICDD: 84-1778).

A figura 4.2 (a) e (b) mostra o tamanho de partícula e a morfologia dos pós de Fe_2O_3 e SrCO_3 , respectivamente. É evidente que as partículas de Fe_2O_3 e SrCO_3 têm forma irregular. As partículas de Fe_2O_3 são mais finas que as partículas de SrCO_3 e são da ordem de sub-mícron. A média do tamanho de partícula do pó SrCO_3 é aproximadamente $1\ \mu\text{m}$.

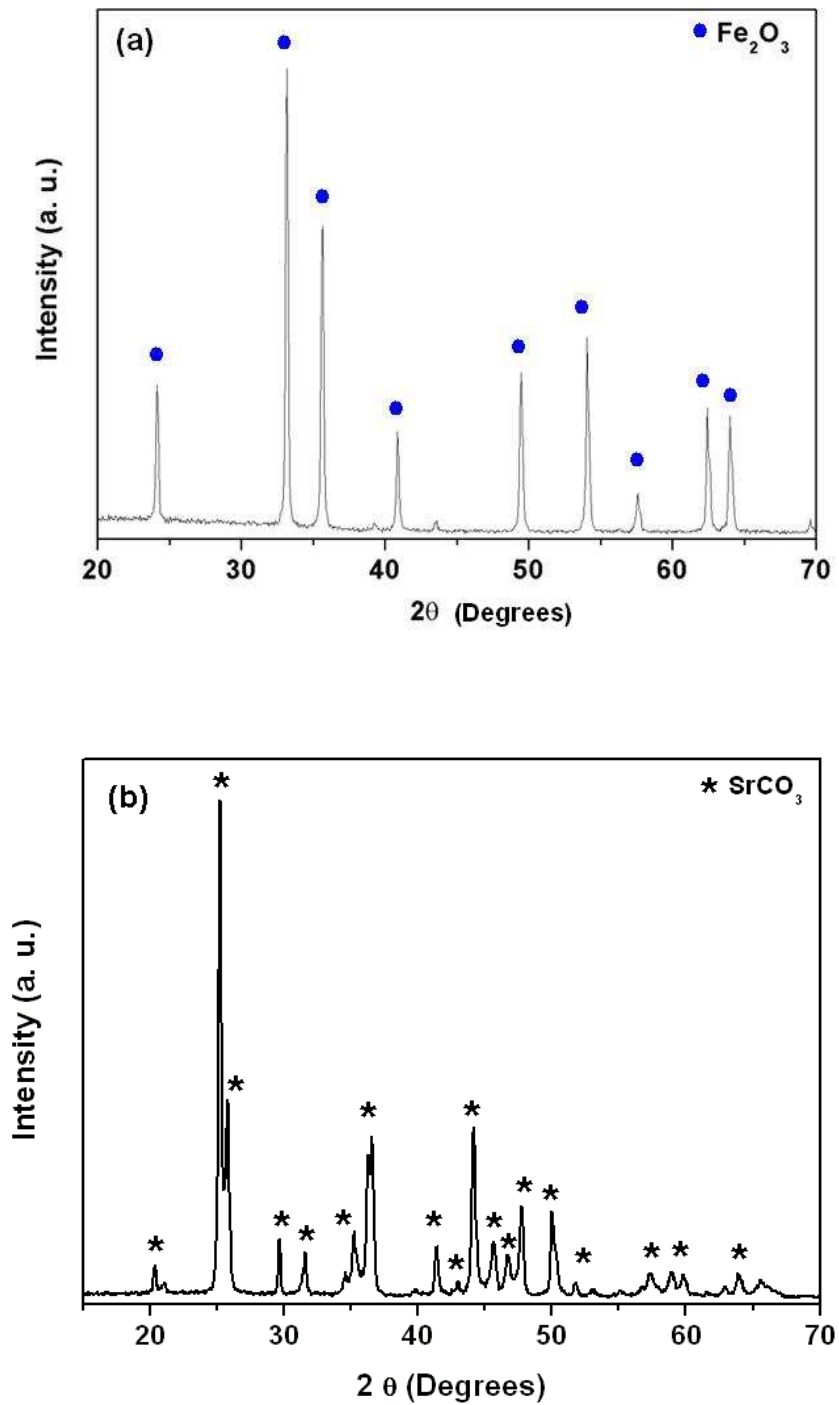


Fig. 4.1 Padrões de raios-X dos precursores (a) Fe_2O_3 e (b) SrCO_3 .

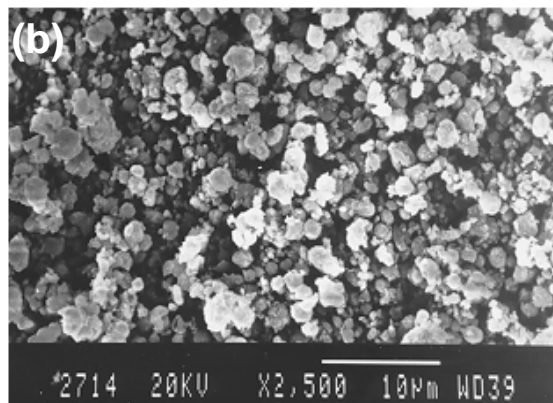
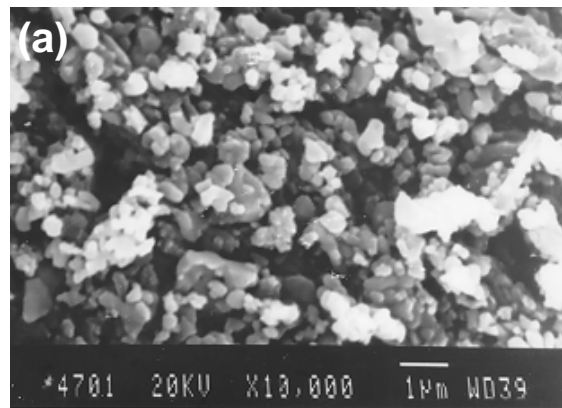


Fig. 4.2 Micrografias (MEV) para (a) Fe_2O_3 e (b) SrCO_3 .

4.2 Amostras moídas em alta energia.

Os dados da XRD das amostras não-moídas e moídas em alta energia são mostrados na figura 4.3.

Os pós moídos mostraram apenas picos alargados, associados com a fase Fe_2O_3 . Este alargamento pode ser melhor observado quando em comparação com os picos do pó não-moído. Com tempo de moagem prolongado, as linhas de difração, originalmente agudas, tornaram-se alargadas e sua intensidade gradualmente diminuiu.

Nenhuma mudança significativa foi observada nos dados das amostras moídas por 30 e 60 horas. Resultados similares também foram obtidos para as amostras moídas 40 e 50 horas. O alargamento dos picos é atribuído à diminuição do tamanho do cristalito e a baixa intensidade é resultado da diminuição do grau de desordem nos grãos.

A figura 4.4 mostra a variação do tamanho do cristalito com o tempo de moagem.

O tamanho do cristalito foi calculado usando-se a equação de Debye-Scherrer. O tamanho de cristalito calculado para o pó não moído é de 47,4 nm. Após 30 h de moagem de alta energia, o tamanho do cristalito diminuiu significativamente, para ≈ 20 nm, e alcançou o valor mínimo de 16,1 nm para o pó moído por 40 h. O aumento do tempo de moagem para 50 h e 60 h aumentou um pouco o tamanho do cristalito. Este pequeno aumento no tamanho do cristalito é, provavelmente, devido à re-cristalização do pó atribuída à prolongada moagem de alta energia.

A figura 4.5 mostra a área superficial específica como função do tempo de moagem.

Pode ser observado que a área superficial específica aumenta dramaticamente de 6,7 m²/g para 36,8 m²/g, após 30 h de moagem, e que aumenta para 56,5 m²/g após 40 h de moagem. Isto sugere que a moagem de alta energia tem um impacto significativo em reduzir o tamanho da partícula e, conseqüentemente, aumentar a área superficial específica. Quando o tempo de moagem aumenta para 50h ou 60 h é observado um decréscimo na área superficial. Isto se deve a aglomeração de pequenas partículas em maiores devido à “soldagem a frio” que ocorre entre as partículas. Contudo, esse decréscimo não é tão grande quanto o aumento prévio.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram a imagem da MEV para os pós não-móidos e móidos por 30 horas, respectivamente.

A morfologia dos pós não-móidos revela partículas maiores que as dos pós móidos. Contudo, o pó móido encontra-se aglomerado devido à fina pulverização, parecendo ser maior numa observação descuidada.

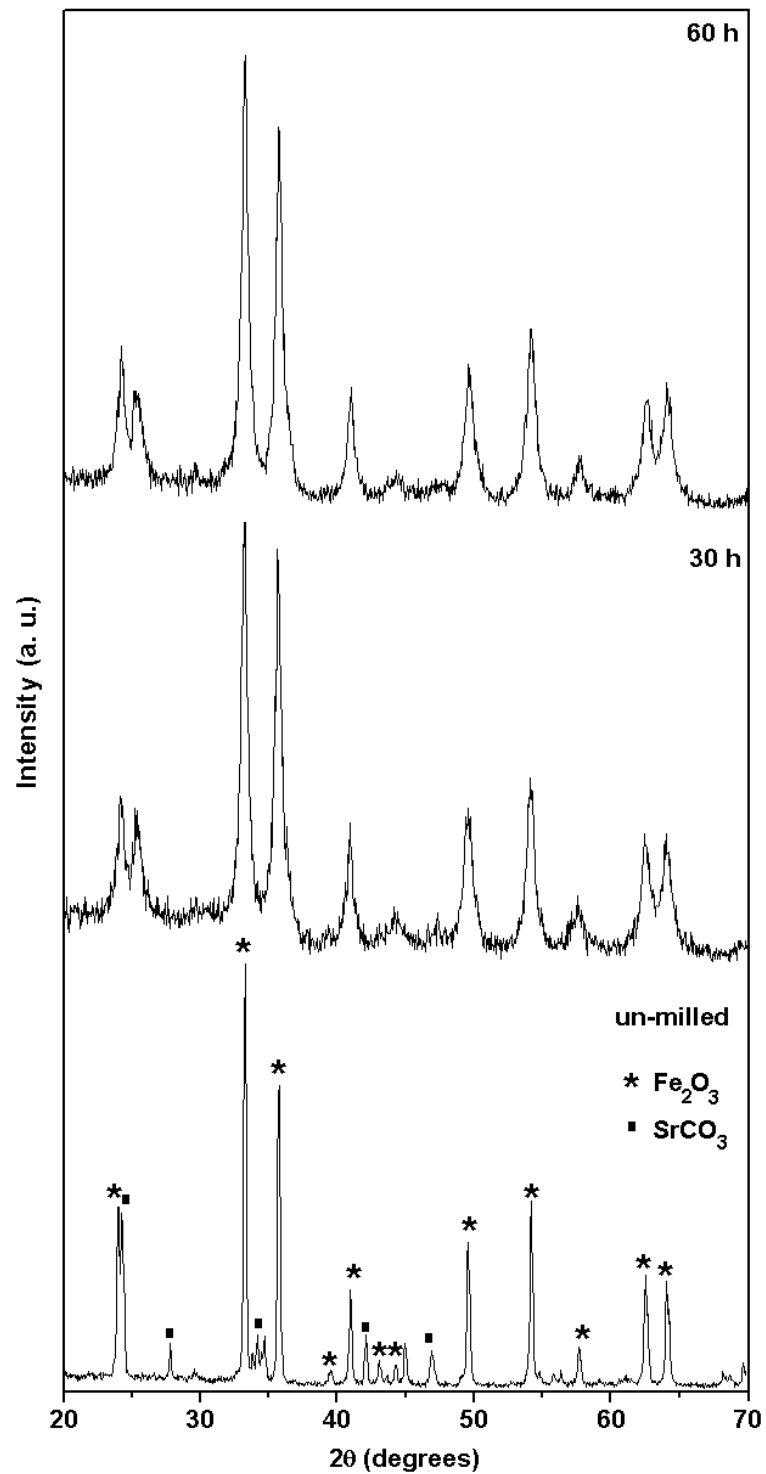


Fig. 4.3 Padrões de raios-X para as amostras não-móidas e móidas em alta energia por 30 h e 60 h.

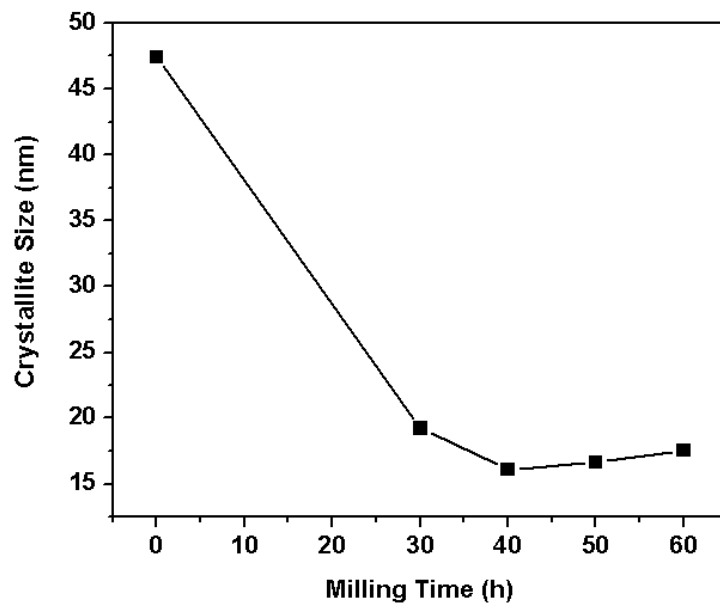


Fig. 4.4 Variação do tamanho do cristalito em função do tempo de moagem.

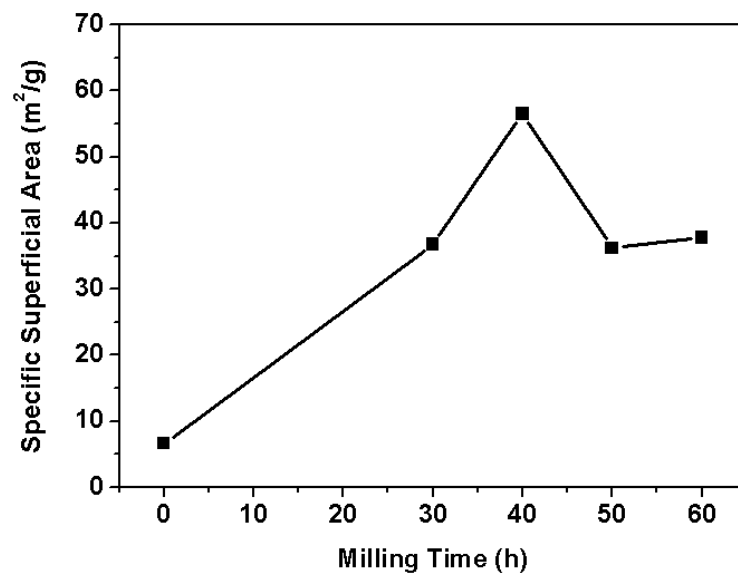


Fig. 4.5 Variação da área superficial específica em função do tempo de moagem.

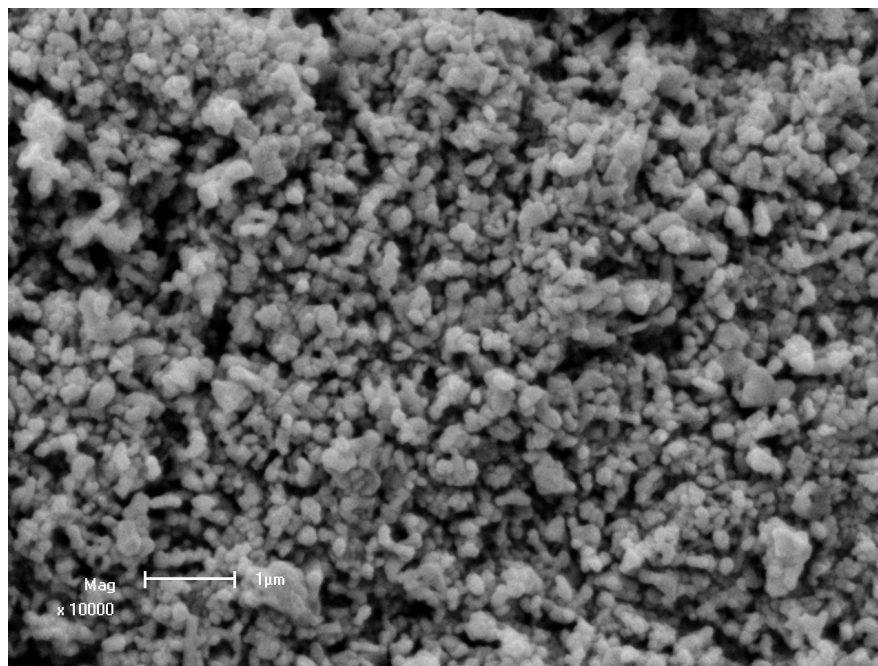


Fig 4.6 Micrografia do pó não-móido.

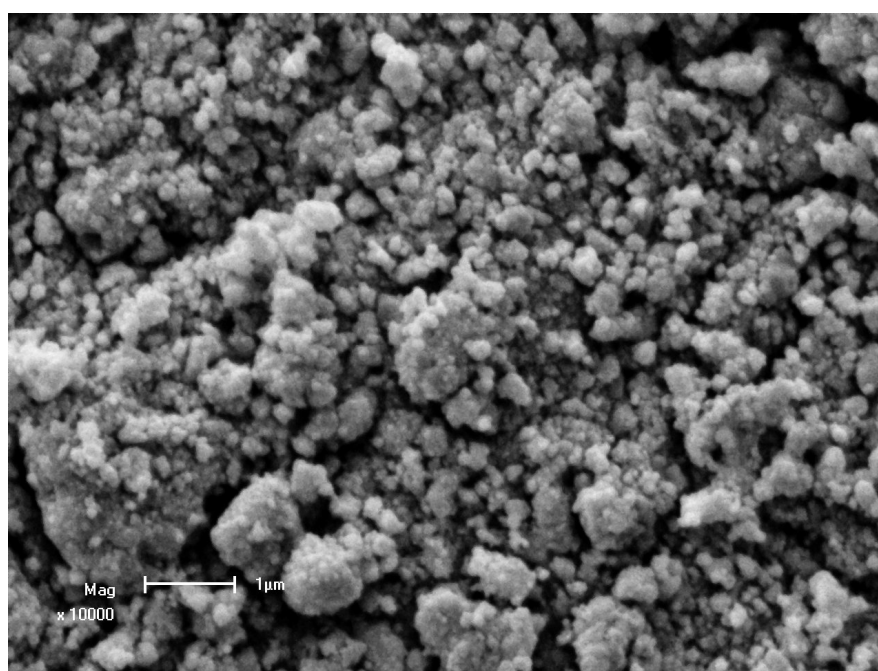


Fig 4.7 Micrografia do pó móido por 30 horas.

Os espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para as amostras não-móidas e móidas por 30 h e 60 h são mostrados na figura 4.8. O espectro para a mostra não-móida foi ajustado com um sexteto, correspondente à fase Fe_2O_3 . Para as amostras móidas por 30 h e 60 h, o espectro foi ajustado usando-se um sexteto e uma distribuição. O sexteto, em ambos os casos, está relacionado à fase hematita (Fe_2O_3), de acordo com os respectivos valores do B_{hf} .

A distribuição se deve à fração desordenada que contem ferro na amostra ou, ainda, às partículas finas produzidas pelo processo de moagem. Os parâmetros hiperfinos para os três espectros são mostrados na tabela 4.1. Observa-se que os valores para B_{hf} são similares para as três amostras.

Os espectros Mössbauer das amostras móidas não indicaram a formação de qualquer fase da hexaferrita.

Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos para os pós não-móidos e móidos por 30 e 50 horas.

		δ (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ	Área (%)
Não móido	Sexteto	0,356	-0,173	51,00	0,25	100
Móido 30 h	Distribuição	0,321	-0,05	-	-	46,54
	Sexteto	0,259	-0,197	51,07	0,438	53,46
Móido 50 h	Distribuição	0,247	-0,022	-	-	55,02
	Sexteto	0,261	-0,194	50,09	0,338	44,98

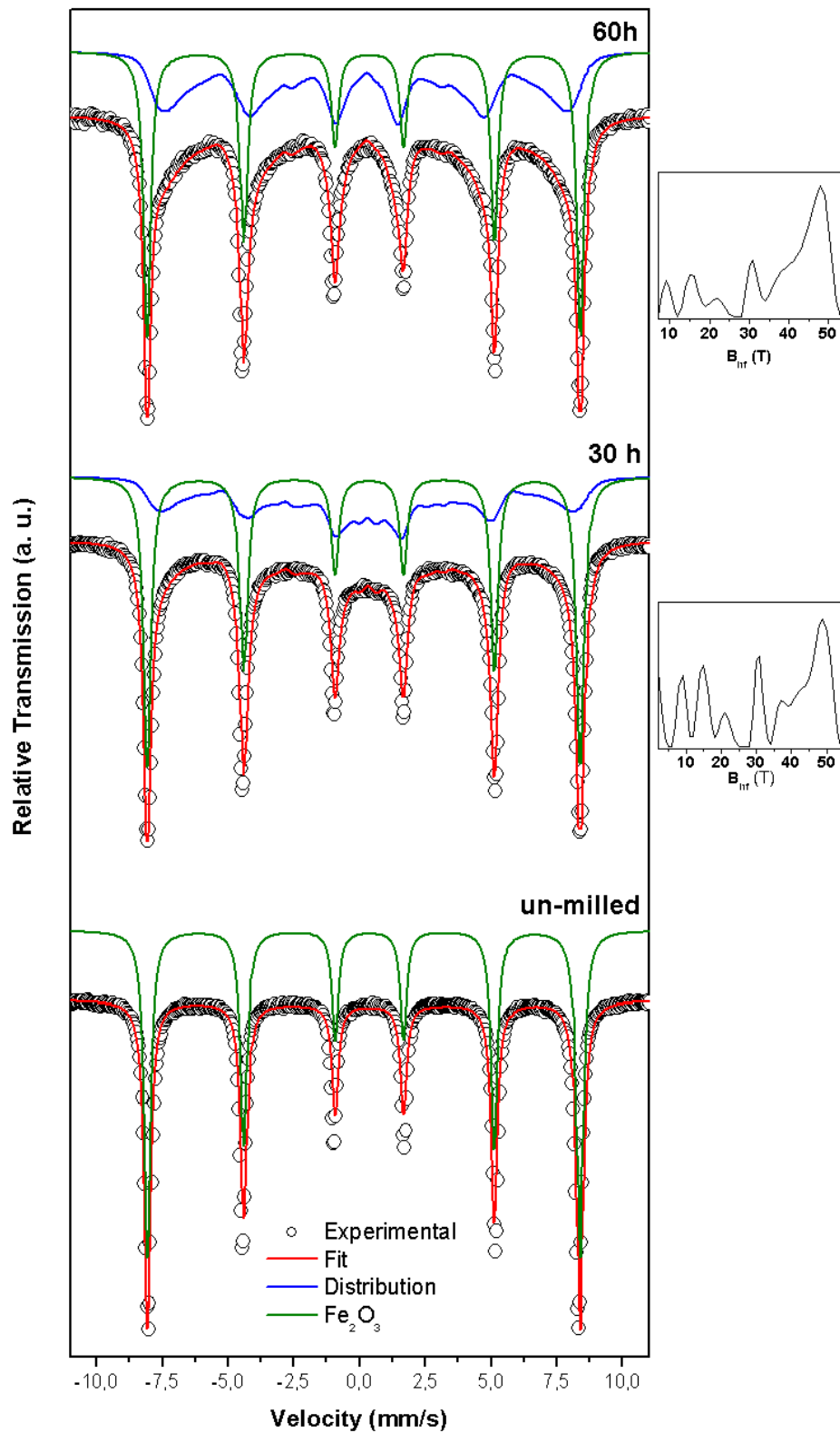


Fig. 4.8 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para as amostras-não moídas e moídas por 30 h e 50 h.

Para entender a temperatura de formação de fase foi realizado a Análise Térmica Diferencial (DTA). A figura 4.9 (a,b) representa o gráfico de DTA para as amostras moídas por 30 h e 50 h, respectivamente. Os pós moídos por 30 h e 50 h mostram um único pico exotérmico em 842 °C e 834 °C, respectivamente. Em ambos os casos, o pico exotérmico principal representa a temperatura inicial de decomposição dos precursores na fase hexaferrita. A temperatura de formação de fase mais baixa para as amostras moídas por 50h é resultado da reatividade causada pelo tempo de moagem. De acordo com esses resultados, a temperatura inicial escolhida para o tratamento térmico foi de 950 °C.

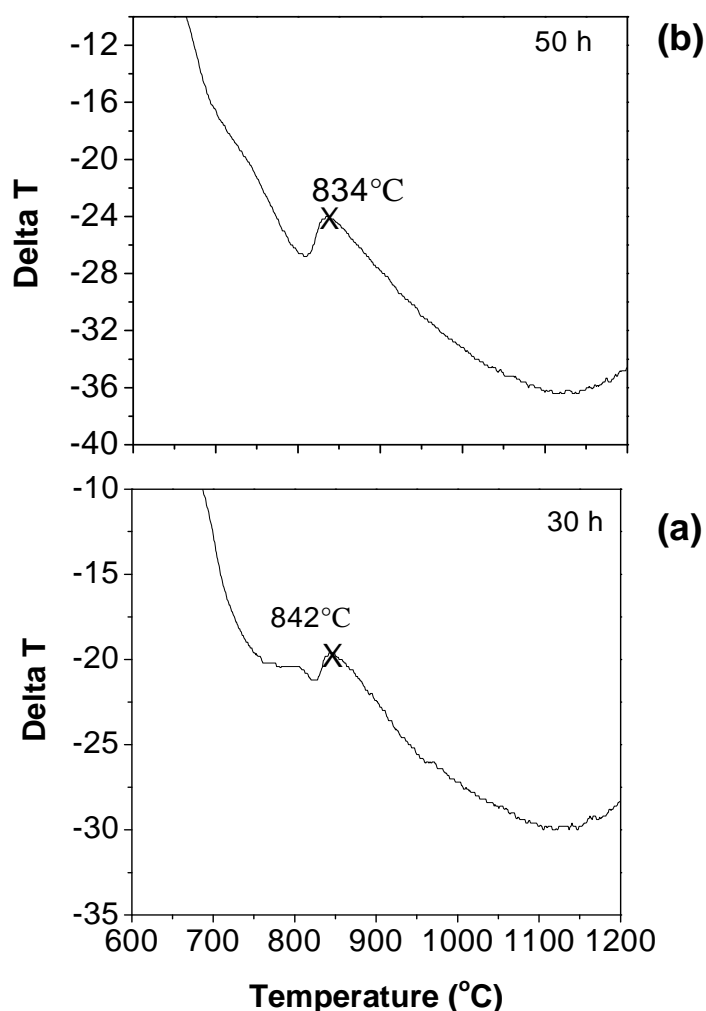


Fig. 4.9 Curvas de DTA para os pós moídos por (a) 30 h e (b) 50 h.

4.3 Amostras tratadas termicamente

As figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 mostram uma seqüência de padrões de raios-X para os pós de hexaferrita preparados em diferentes tempos de moagem e diferentes temperaturas de tratamento térmico. Em todos os difratogramas de raios-X a fase principal corresponde à hexaferrita. Contudo, há evidências da presença minoritária de hematita.

A variação na quantidade relativa da fase hexaferrita com o tempo de moagem em diferentes temperaturas é mostrada na figura 4.14. As porcentagens do volume relativo da hexaferrita foram obtidas da análise Rietveld. Os pós moídos por 30 h, 40 h, 50 h e 60 h, e tratados termicamente em 950 °C, não mostram nenhum aumento extraordinário na quantidade de hexaferrita. A média da quantidade relativa da fase hexaferrita é de $\approx 88\%$. Um comportamento similar foi observado para os pós tratados a 1000 °C. Contudo, os pós aquecidos a 1000 °C obtiveram uma maior quantidade de hexaferrita ($\approx 94\%$), se comparados com os pós tratados a 950 °C.

Os pós moídos e tratados a 1050 °C revelaram um comportamento diferente dos pós tratados a 950 °C e 1000 °C. A figura nos mostra que o tempo de moagem também tem um papel importante nos pós tratados termicamente em 1050 °C. É evidente, através da figura, que a quantidade da fase hexaferrita está aumentando com o tempo de moagem. A quantidade máxima da fase hexaferrita alcançou $\approx 98\%$.

Um posterior aumento na temperatura para 1100 °C não contribui para aumentar a quantidade de hexaferrita.

Uma comparação entre os pós moídos e tratados em diferentes temperaturas sugere que o efeito da temperatura na quantidade de fase hexaferrita é muito mais significativo que o tempo de moagem.

A figura 4.15 mostra a variação no tamanho do cristalito com o tempo de moagem, em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

O tamanho de cristalito para a fase hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) foi calculado pela equação de Caglioti, como descrito no capítulo 3. Para os pós tratados em $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, o tamanho do cristalito aumenta de $36,9\text{ nm}$ para $38,9\text{ nm}$, quando os pós são moídos entre 30 h e 40 h . Então, o tamanho decai para $37,6\text{ nm}$, mantendo-se constante para tempos de moagem entre 50 h e 60 h . Este aumento no tamanho do cristalito para o pó moído por 40 h pode ser entendido pelo fenômeno de crescimento de grão. Os pós moídos por 40 h estão em um estado mais reativo, como evidenciado pelo valor obtido na área superficial (figura 4.5), e tem um crescimento muito mais rápido que o pó com área superficial menor.

As amostras tratadas termicamente em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostram um comportamento diverso daquele das amostras tratadas em $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. É visível da figura que o tamanho do cristalito está diminuindo com o tempo de moagem. Este comportamento sugere que temperaturas acima de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ são suficientes para o crescimento de grão e sua re-cristalização [70].

A tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros de rede, a e c , e do fator-R, obtido pelo refinamento Rietveld. Verifica-se que o tempo de moagem e a temperatura do tratamento térmico não afetam os parâmetros de rede. Os valores do fator-R sugerem que o ajuste dos dados da difração de raios-X está dentro de limites aceitos.

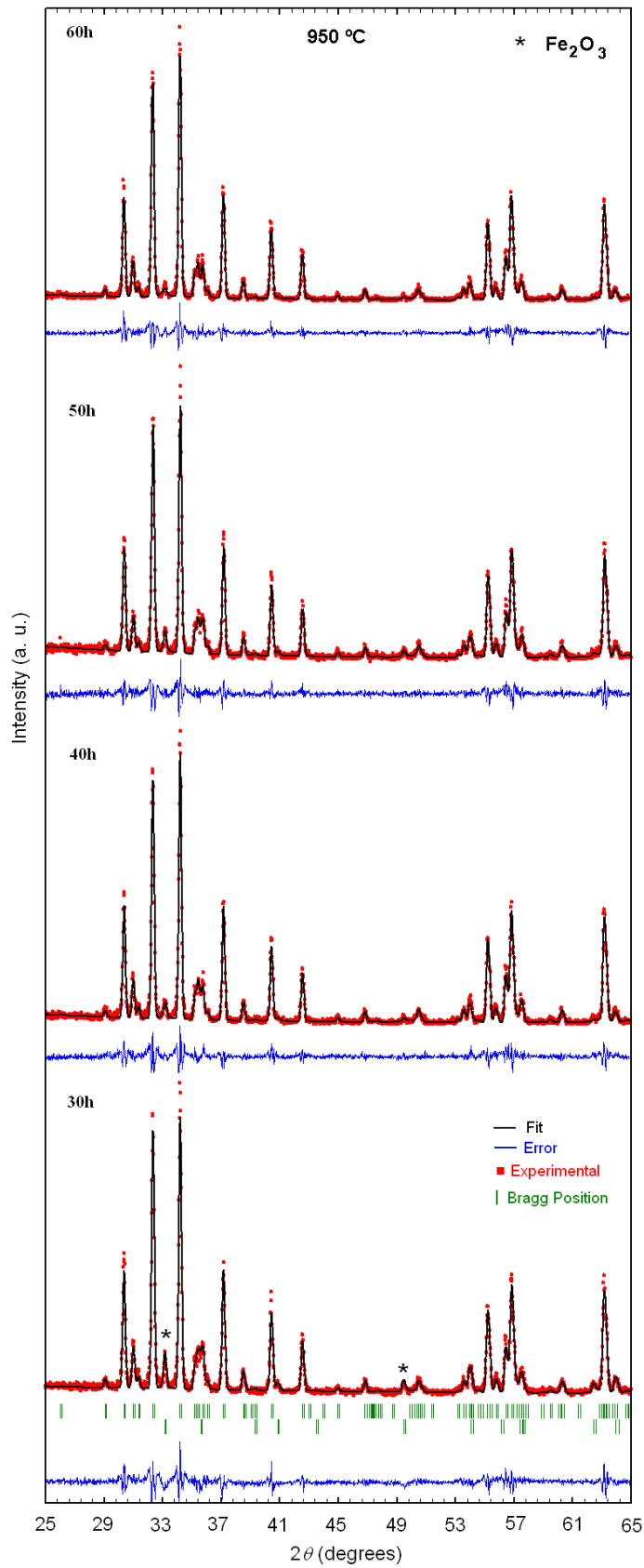


Fig. 4.10 Padrões de raios-X da hexaferrita de Sr preparada em diferentes tempos de moagem e tratada termicamente a 950 °C.

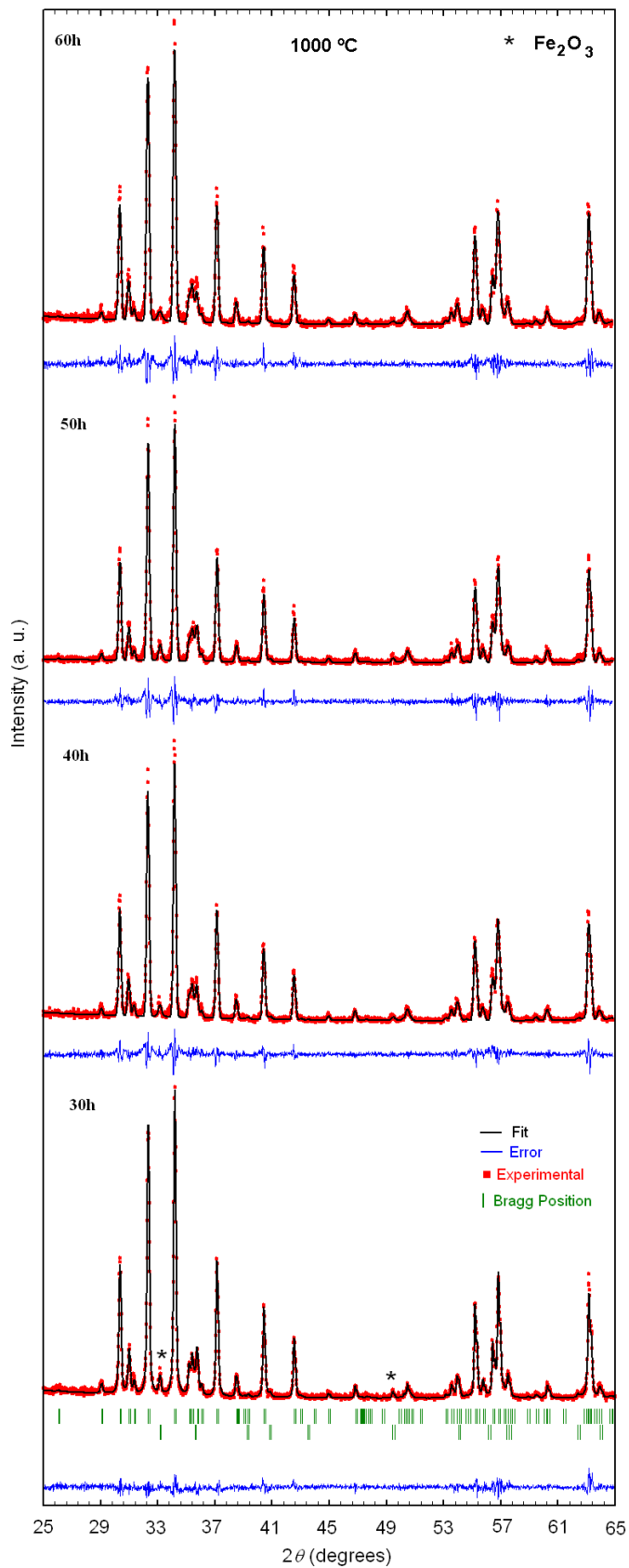


Fig. 4.11 Padrões de raios-X da hexaferrita de Sr preparada em diferentes tempos de moagem e tratada termicamente a 1000 °C.

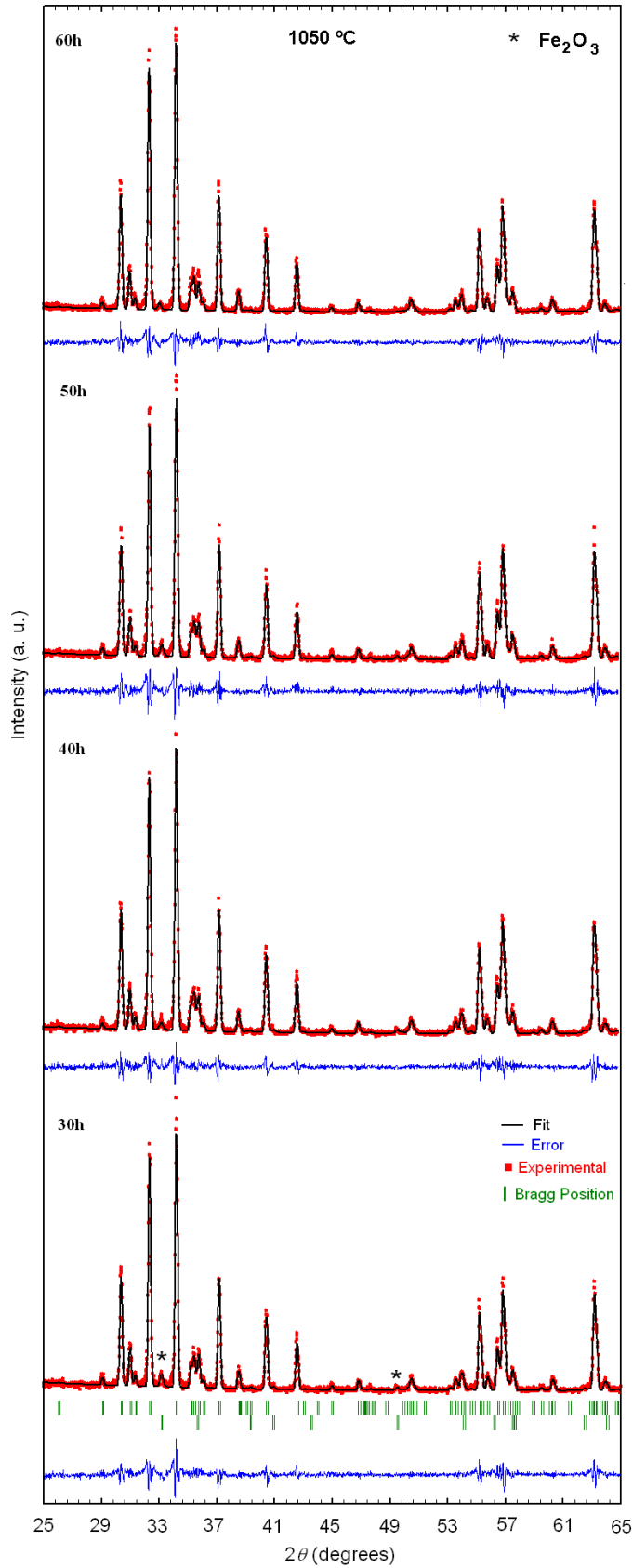


Fig. 4.12 Padrões de raios-X da hexaferrita de Sr preparada em diferentes tempos de moagem e tratada termicamente a 1050 °C.

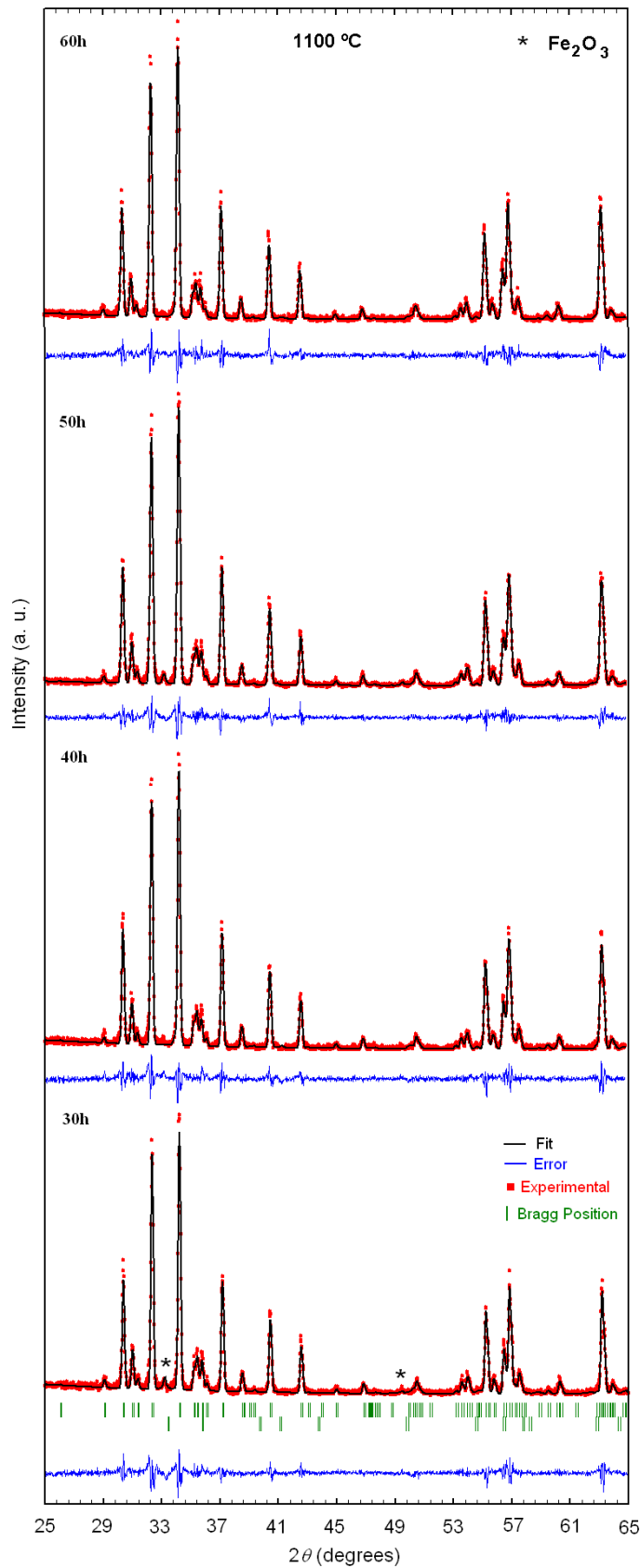


Fig. 4.13 Padrões de raios-X da hexaferrita de Sr preparada em diferentes tempos de moagem e tratada termicamente a 1100 °C.

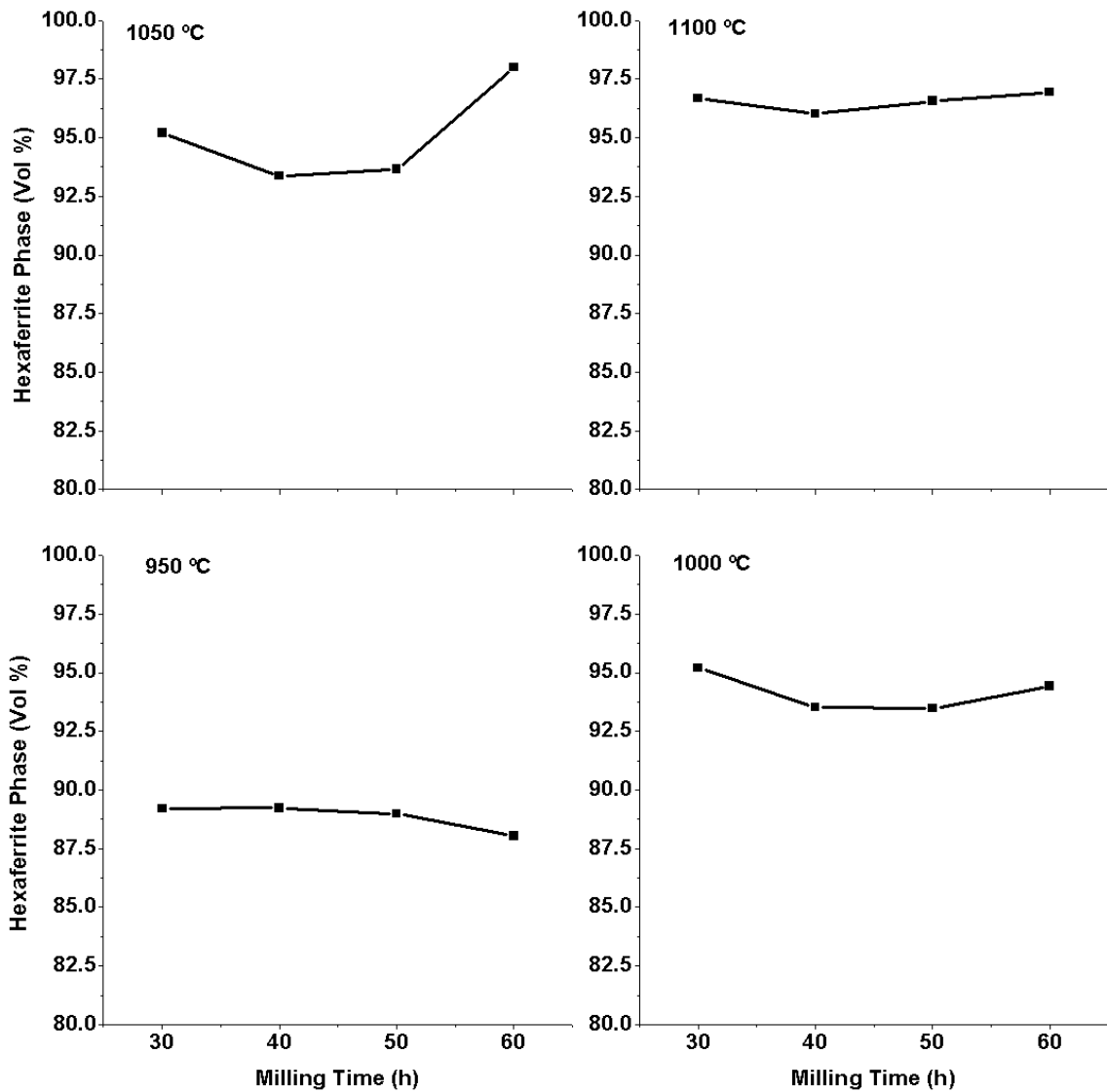


Fig. 4.14 Volumes relativos de hexaferrita para os pós tratados termicamente, como função do tempo de moagem.

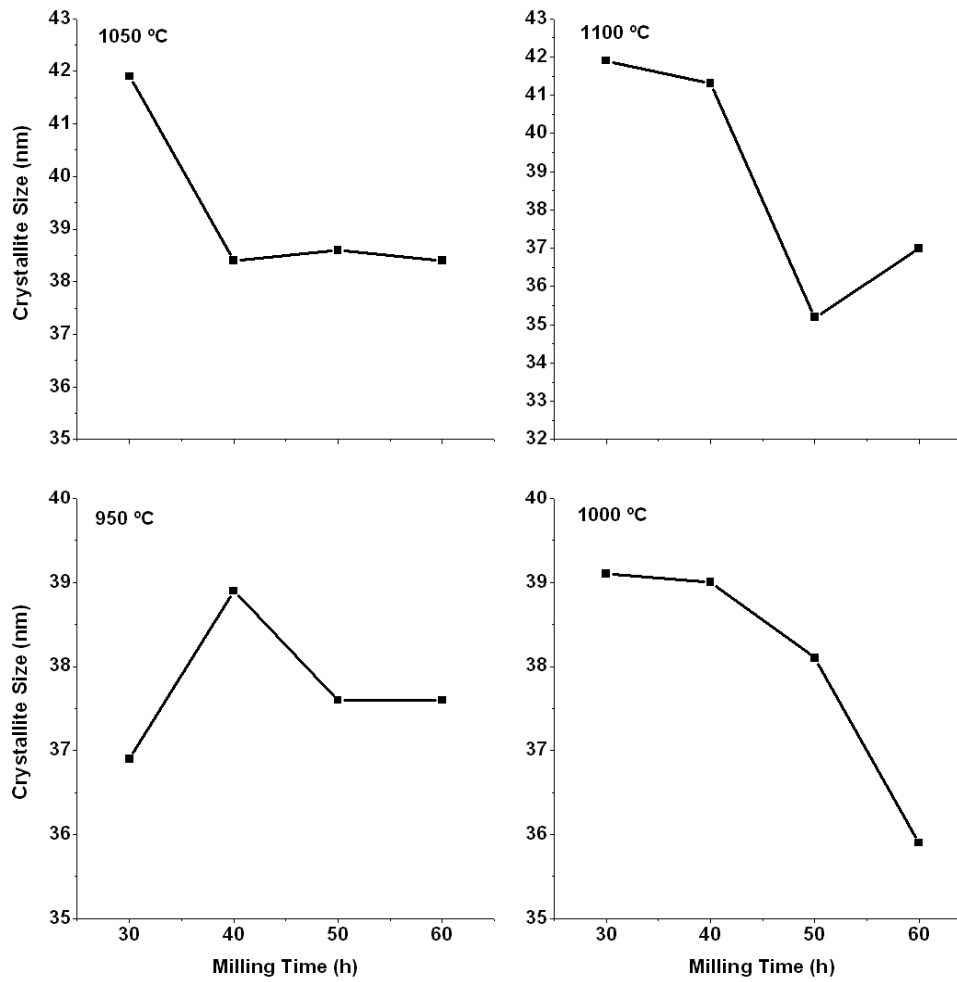


Fig. 4.15 Tamanho de cristalito para os pós de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tratados termicamente, como função do tempo de moagem.

Tabela 4.2 Parâmetros de rede e fator-R obtidos do refinamento Rietveld, para amostras com diferentes tempos de moagem e tratamentos térmicos.

Tratamento Térmico	Tempo de moagem	Parâmetros de Rede		Fator-R		
		a	c	R _{wp}	R _p	Chi ²
950 °C	30 h	5,884	23,062	21,1	21,7	2,19
	40 h	5,883	23,073	21,8	19,2	1,90
	50 h	5,882	23,064	22,8	20,9	1,81
	60 h	5,884	23,076	21,1	17,3	2,03
1000 °C	30 h	5,883	23,060	18,5	15,5	1,33
	40 h	5,885	23,082	21,8	19,1	1,81
	50 h	5,884	23,073	24,6	19,4	1,72
	60 h	5,886	23,085	22,6	19,5	1,79
1050 °C	30 h	5,883	23,065	23,0	20,5	1,94
	40 h	5,884	23,079	20,6	17,1	1,84
	50 h	5,883	23,075	23,4	20,2	2,01
	60 h	5,884	23,080	22,3	18,6	2,38
1100 °C	30 h	5,881	23,060	22,9	20,3	1,99
	40 h	5,885	23,083	22,6	20,0	1,96
	50 h	5,886	23,083	20,2	15,9	1,80
	60 h	5,886	23,087	22,5	19,2	1,87

As figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19 mostram os espectros Mössbauer das amostras moídas por 30 h, 40 h, 50 h e 60 h, respectivamente, e tratadas termicamente a 1100 °C por 2 horas.

Todos os espectros foram ajustados com cinco sextetos discretos, cada um correspondendo a cinco sítios cristalográficos diferentes.

O ajuste foi realizado restringindo a área subspectral à razão 6:2:2:1:1 para os sítios 2k, 4f₁, 4f₂, 2a e 2b, respectivamente. Com o propósito de simplificação, não foi considerada nenhuma componente da fase hematita, devido a sua pequena ocorrência nas amostras.

A tabela 4.3 mostra os valores dos parâmetros hiperfinos.

Os parâmetros ajustados foram: o campo hiperfino (B_{hf}), o desdobramento quadrupolar (QS), o deslocamento isomérico (δ) e a largura de linha (Γ). Os valores ajustados são similares para as quatro amostras. Pode ser observado que a largura de linha aumenta com o aumento do tempo de moagem.

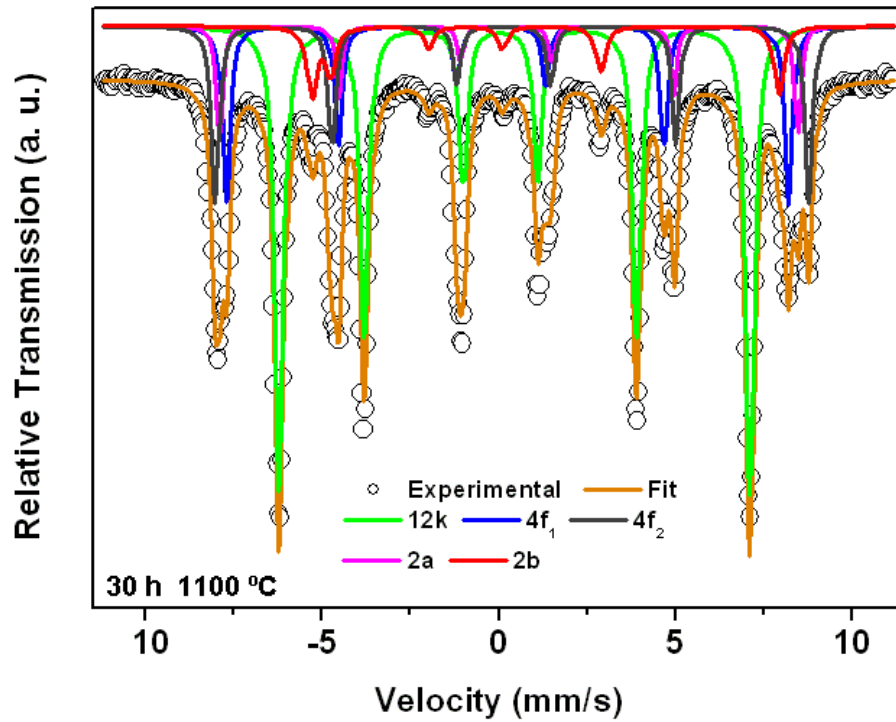


Fig. 4.16 Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, do pó moído por 30 h e tratado termicamente a 1100 °C por 2h.

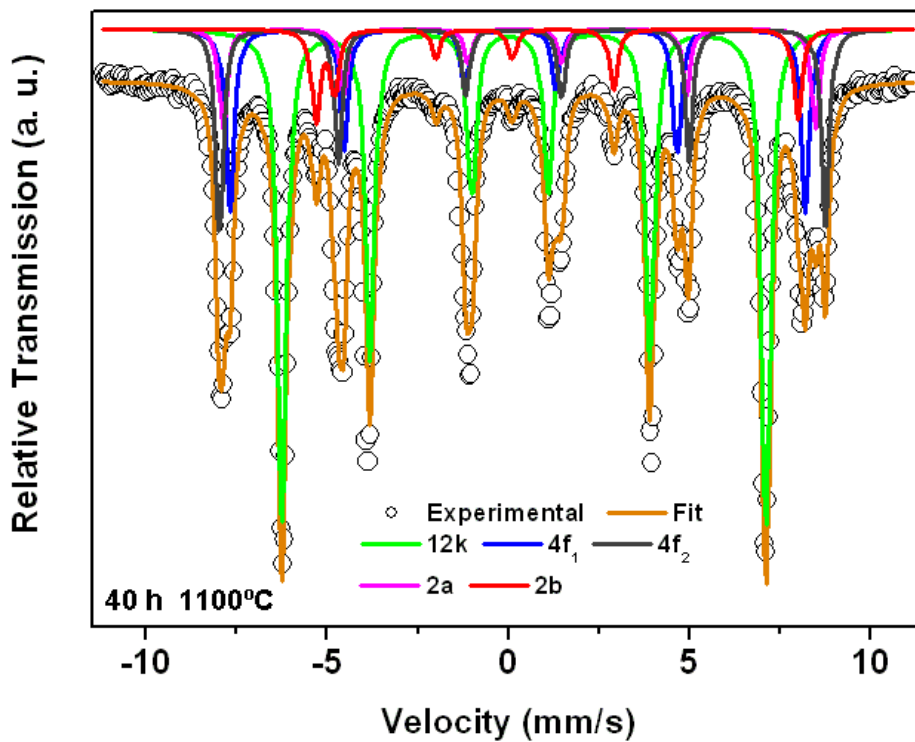


Fig. 4.17 Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, do pó moído por 40 h e tratado termicamente a 1100 °C por 2h.

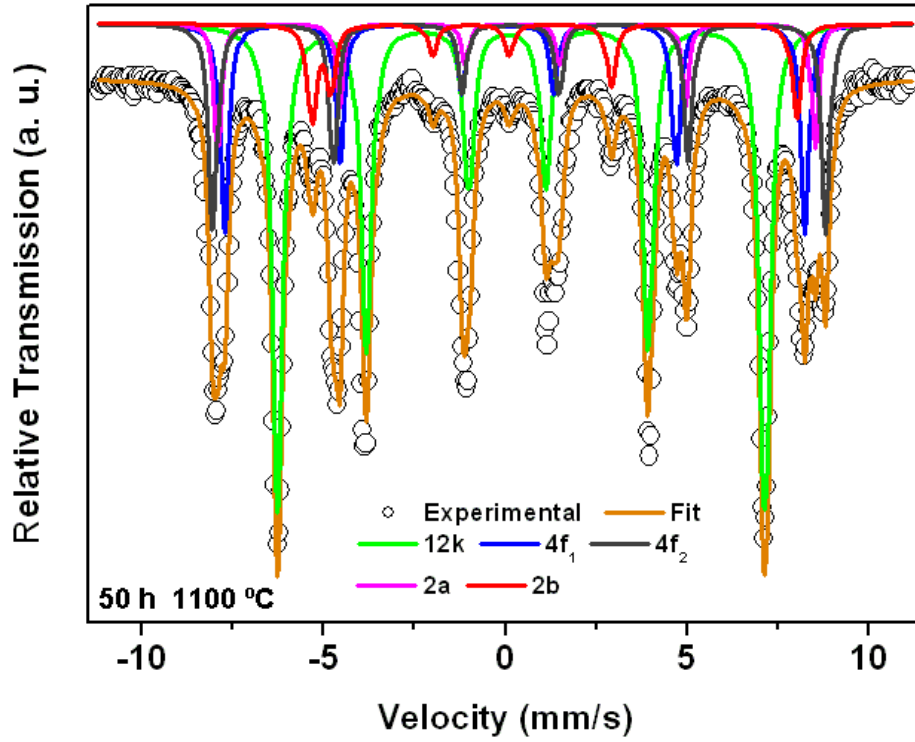


Fig. 4.18 Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, do pó moído por 50 h e tratado termicamente a 1100 °C por 2h.

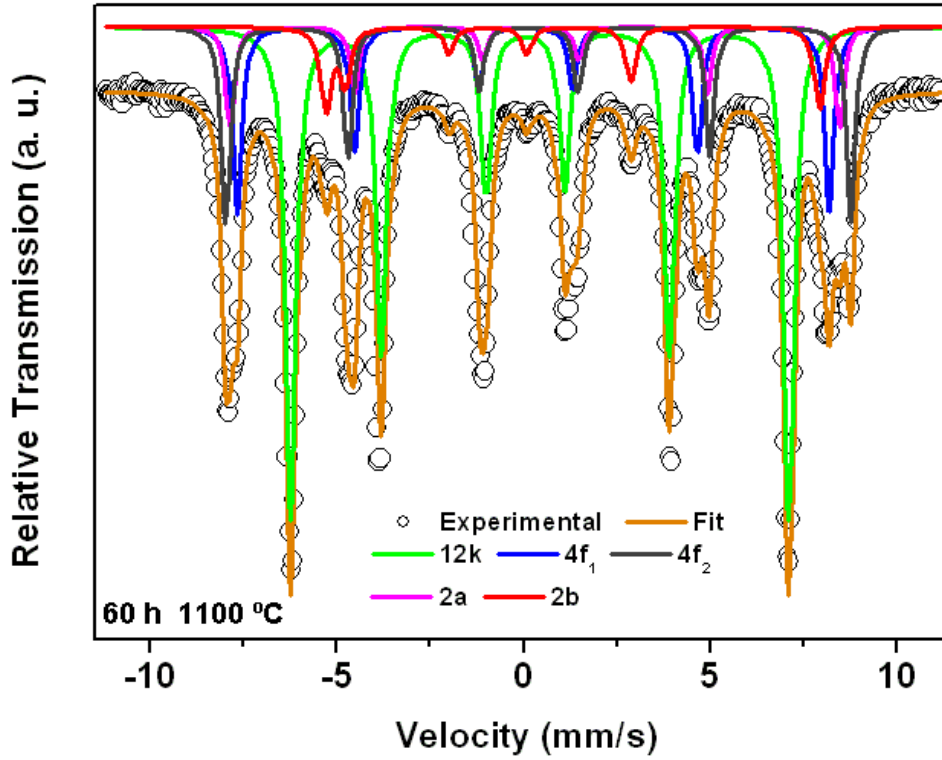


Fig. 4.19 Espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, do pó moído por 60 h e tratado termicamente a 1100 °C por 2h.

Tabela 4.3 Parâmetros hiperfinos para as amostras moídas e tratadas termicamente a 1100 °C.

Tempo de Moagem	Sítio	δ (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
30 h	12k	0,24	0,40	41,30	0,29
	4f ₁	0,16	0,17	49,40	0,24
	4f ₂	0,25	0,22	52,20	0,26
	2a	0,24	0,08	50,80	0,21
	2b	0,19	2,25	41,20	0,33
40 h	12k	0,23	0,38	41,40	0,30
	4f ₁	0,15	0,19	49,30	0,28
	4f ₂	0,26	0,23	51,90	0,25
	2a	0,23	0,12	50,70	0,24
	2b	0,19	2,29	41,30	0,27
50 h	12k	0,24	0,39	41,60	0,35
	4f ₁	0,16	0,19	49,60	0,27
	4f ₂	0,26	0,23	52,30	0,27
	2a	0,25	0,10	51,00	0,23
	2b	0,20	2,30	41,40	0,30
60 h	12k	0,23	0,38	41,40	0,34
	4f ₁	0,15	0,19	49,20	0,29
	4f ₂	0,26	0,25	51,90	0,28
	2a	0,24	0,10	50,60	0,28
	2b	0,18	2,27	41,00	0,34

A figura 4.20 mostra a curva de histerese para as amostras não-moídas e moídas por 30 h e 60 h, tratadas termicamente a 1100 °C.

Todas as curvas de histerese são típicas de materiais magneticamente duros. Pode ser observado, através da figura, que a moagem tem um impacto significativo sobre a coercividade. Contudo, a magnetização de saturação e a remanência permanecem praticamente as mesmas.

A tabela 4.4 mostra os valores para a magnetização de saturação, remanência e coercividade para as amostras moídas por diferentes tempos de moagem e tratadas termicamente a 1100 °C

O valor mais alto da M_s é obtido para a amostra moída por 30h. Com o aumento no tempo de moagem para 40 h e 50 h, a magnetização de saturação diminui e, então, aumenta para a amostra moída por 60 h. A variação na magnetização de saturação pode ser entendida pela quantidade residual de hematita presente nas amostras (figura 4.14).

A magnetização de saturação, que depende da M_s , apresenta um comportamento similar ao da M_s . Os valores máximos para M_r foram observados para as amostras moídas por 30 h.

O valor da coercividade aumentou logo após 30 h de moagem. Para maiores tempos de moagem, a coercividade permaneceu a mesma. Isto mostra que 30 h de moagem são suficientes para reduzir o tamanho de partícula e aumentar a coercividade. Contudo, o tamanho do cristalito dos pós tratados a 1100 °C está diminuindo com o tempo de moagem (figura 4.15). É esperado que este pequeno aumento no tamanho do cristalito contribua minimamente para o aumento da coercividade.

A figura 4.21 mostra a microestrutura do pó moído por 30 h e tratado a 1050 °C. Tamanhos de grão de ordem sub-mícron são revelados. Estes grãos de tamanho sub-mícron são os responsáveis pela alta coercividade.

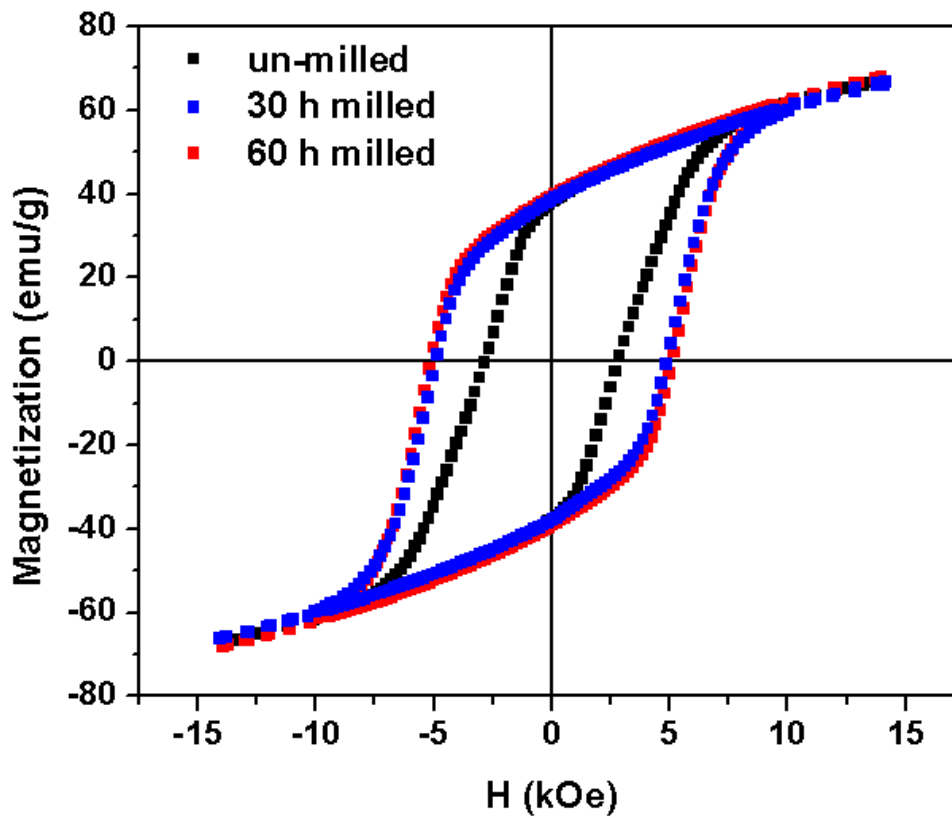


Fig. 4.20 Curvas de histerese para as amostras não-móidas e móidas (30 h e 60 h) tratadas termicamente a 1100 °C.

Tabela 4.4 Propriedades magnéticas para as amostras móidas e tratadas termicamente a 1100 °C.

Tempo de moagem (h)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
0	67,1	38,1	2,9
30	67,9	39,3	5,1
40	64,5	37,6	5,1
50	63,6	37,1	5,0
60	66,6	38,6	4,9

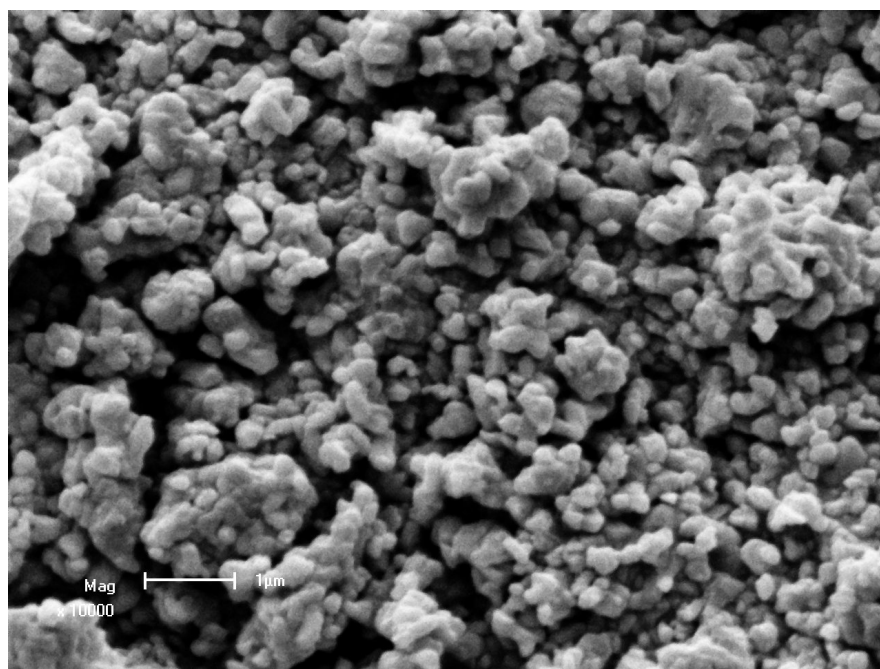


Fig. 4.21 Micrografia para o pó moído por 30 h e tratado termicamente a 1050 °C.

4.4 Hexaferritas substituídas

Os padrões de difração de raios-X (XRD) para as amostras com diferentes substituições por lantânio são mostrados na figura 4.22.

Em todos os difratogramas nenhuma evidência de La_2O_3 foi observada, o que sugere que os íons de La^{3+} substituem completamente os íons de Sr^{2+} . Também pode ser observado que, sem a substituição de La^{3+} , os padrões mostram uma única fase, a hexaferrita de estrôncio. Conforme a substituição de La^{3+} aumenta, evidências de hematita são observadas.

A variação das quantidades relativas das fases hexaferrita e hematita, conforme obtidas pelo refinamento Rietveld, com a substituição por La^{3+} , é mostrada na figura 4.23. É evidente que a porcentagem da fase da hematita está aumentando com a substituição. Em $x = 0,3$ a máxima quantidade de hematita é de 7,7 %.

A presença de hematita nas amostras substituídas por La^{3+} pode ser atribuída à temperatura de formação da fase da $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$, que é mais alta do que para as ferritas $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ or $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. [67]. Considerando esse fato, pode ser sugerido que a hexaferrita de Sr substituída por La^{3+} precisa de temperaturas mais altas para alcançar a fase única hexaferrita.

A tabela 4.5 mostra os valores para R_{wp} , R_p and Chi^2 obtidos da análise Rietveld dos dados da difração de raios-X. Como explicado anteriormente, esses valores nos dão a expressão do erro no processo de ajuste. O fator-R sugere que o ajuste dos dados está dentro de limites aceitos.

Os parâmetros de rede, a e c , também estão relacionados na tabela 4.5. A substituição por La^{3+} não afeta o parâmetro de rede a , mas c diminui com a quantidade de substituição. A redução neste parâmetro de rede é devido ao menor raio iônico do La^{3+} (117,2 pm) em comparação com o do Sr^{2+} (132 pm).

O efeito da substituição por La^{3+} no tamanho do cristalito pode ser observado na figura 4.24.

A adição de La^{3+} reduz o tamanho do cristalito. Para as amostras não substituídas o tamanho do cristalito era de 41,4 nm, que decaiu para 38,7 nm para $x = 0,3$. Este decréscimo no tamanho do cristalito pode acontecer por duas razões: A primeira pela redução no parâmetro de rede c . Como mencionado acima, o íon La^{3+} possui um raio iônico menor que o do Sr^{2+} , o que dá origem à diminuição ao longo do eixo c e, conseqüentemente, reduz o tamanho do cristalito. Esses resultados estão em acordo com alguns estudos prévios [10]. A outra razão para o tamanho de cristalito reduzido é devida à hematita residual (figura 4.23). A presença da hematita pode inibir o crescimento de grão e, conseqüentemente, pode reduzir o tamanho do cristalito.

Tabela 4.5 Parâmetros de rede e fator-R obtidos do refinamento Rietveld para diferentes substituições por La^{3+} .

Substituição por La	Parâmetro de Rede		R_{wp}	R_p	Chi^2
	a	c			
0	5,876	23,03	23	19,7	2,33
0,1	5,880	23,012	22,3	18,0	2,26
0,2	5,878	23,024	23,2	17,5	2,54
0,3	5,879	23,022	22,1	16,6	2,6

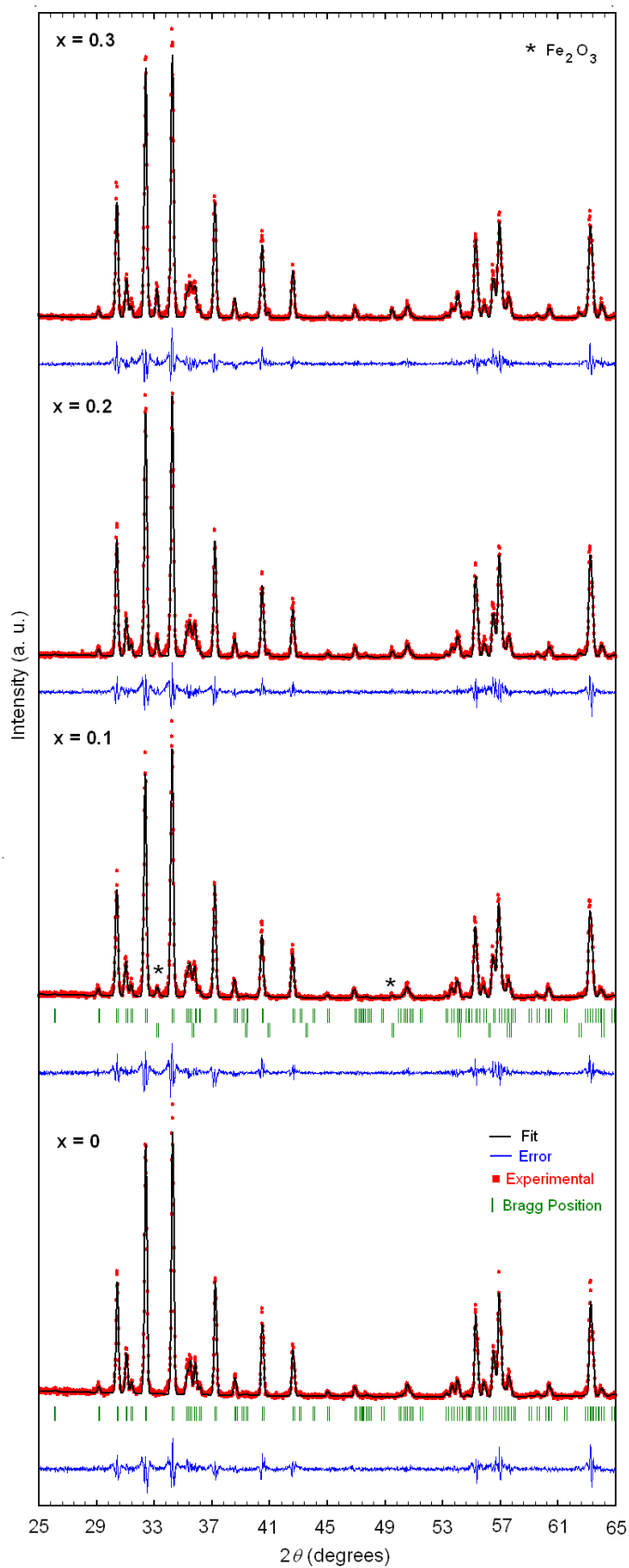


Fig. 4.22 Padrões de difração de raios-X para os pós de hexaferritas de Sr substituídos por La^{3+} , moídos por 30 h e tratados termicamente a 1100 °C.

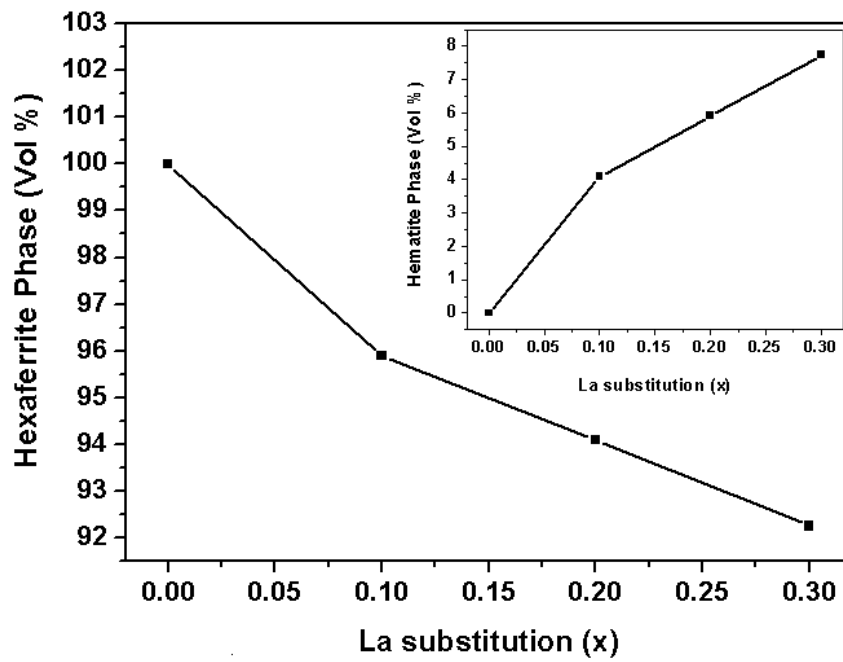


Fig. 4.23 Volume relativo das fases hexaferrita e hematita vs. substituição por La^{3+} .

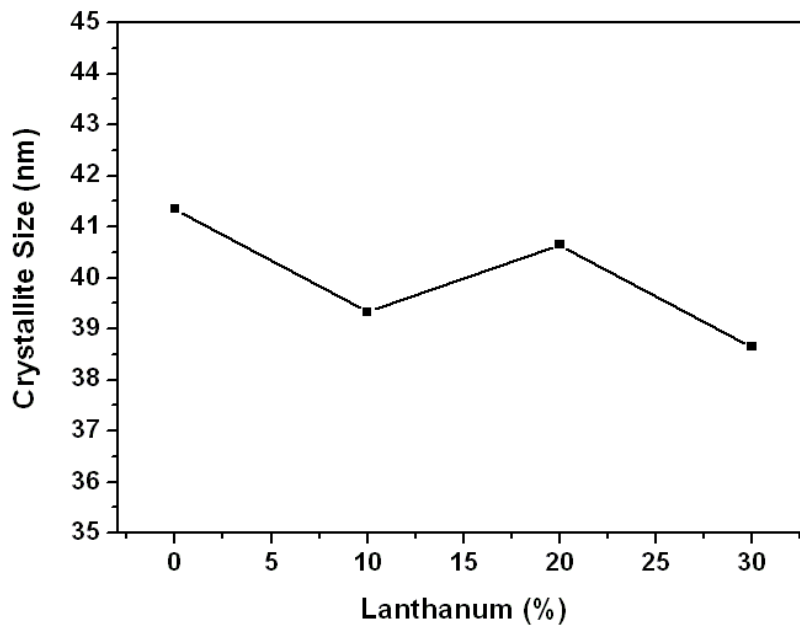


Fig. 4.24 Variação no tamanho do cristalito com a substituição por La^{3+} .

A figura 4.25 mostra os espectros Mössbauer para as amostras não substituídas e substituídas por La^{3+} , moídas por 30 h e tratadas termicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Os espectros foram ajustados com cinco sextetos discretos, que respondem pelos cinco sítios cristalográficos. O ajuste foi realizado nas mesmas condições descritas na seção 4.3

A tabela 4.6 mostra os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras substituídas por lantânio. Os parâmetros ajustados foram: o campo hiperfino (B_{hf}), o desdobramento quadrupolar (QS), o deslocamento isomérico (δ) e a largura de linha (Γ).

Um pequeno aumento nos valores do B_{hf} pode ser observado para os sítio 12k conforme a substituição aumenta. Isto se deve à interação de supertroca nos sítios 12k e 2b.

É observado que os valores para δ aumentam para o sítio 2^a e diminuem para o sítio 4f₁ conforme a substituição por lantânio aumenta. Como indicado em trabalhos anteriores, a substituição de Sr^{2+} por La^{3+} nas ferritas do tipo M é associada com a mudança na valência de Fe^{3+} para Fe^{2+} no sítio 2a. O valor aumentado para δ no sítio 2a sugere uma mudança de valência.

O QS diminui para o sítio 2b conforme a substituição aumentou. O decréscimo em QS para o sítio 2b é devido ao aumento na interação de troca para o íon Fe^{3+} nos sítios 12k e 2b. Devido à substituição do íon de Sr^{2+} pelo íon de La^{2+} menor, a constante de rede c diminui, como indicado na tabela 4.5. Correspondentemente, a maior distância Fe-O, paralela ao eixo c , diminui. Contudo, o oxigênio bipiramidal do sítio 2b torna-se mais simétrico, o que está de acordo com o decréscimo nos valores do desdobramento quadrupolar.

Os valores para Γ aumentaram para a substituição $x = 0,1$, mas continuaram praticamente os mesmos para as outras substituições. Este aumento é devido à desordem causada pela substituição do Sr^{2+} pelo La^{3+} na hexaferrita.

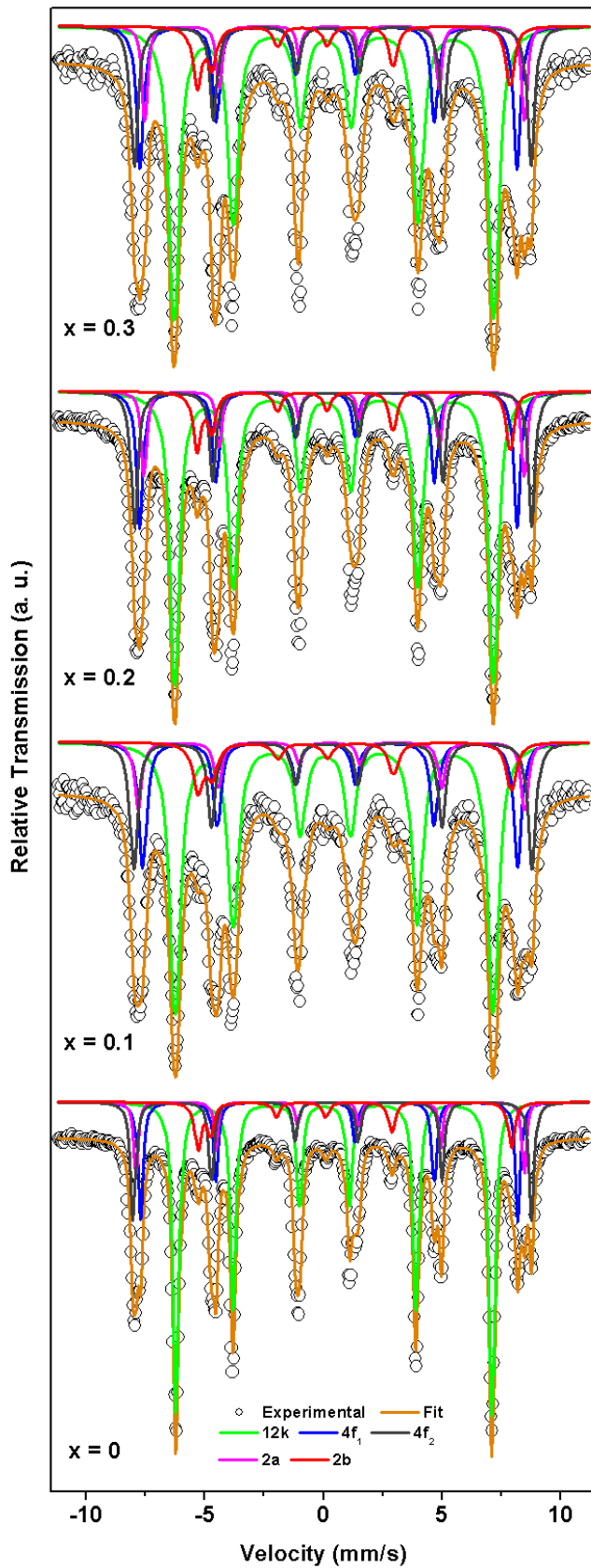


Fig. 4.25 Espectros Mössbauer para as diferentes substituições de La^{3+} nos pós de hexaferrita de Sr, moídos por 30 h e tratados termicamente a 1100 °C.

Tabela 4.6 Parâmetros hiperfinos para os espectros Mössbauer dos pós substituídos por La^{3+} e moídos por 30 h e tratados termicamente a 1100°C

Substituição de La (x)	Sítio	δ (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
0	12k	0,24	0,40	41,30	0,29
	4f₁	0,16	0,17	49,40	0,24
	4f₂	0,25	0,22	52,20	0,26
	2a	0,24	0,08	50,80	0,21
	2b	0,19	2,25	41,20	0,33
0,1	12k	0,24	0,37	41,50	0,56
	4f₁	0,16	0,19	49,00	0,40
	4f₂	0,24	0,26	52,00	0,39
	2a	0,27	0,06	50,50	0,36
	2b	0,20	2,18	40,90	0,53
0,2	12k	0,24	0,36	41,60	0,48
	4f₁	0,12	0,13	49,30	0,34
	4f₂	0,27	0,22	51,87	0,35
	2a	0,31	0,21	49,70	0,27
	2b	0,17	2,17	40,90	0,40
0,3	12k	0,24	0,34	41,70	0,54
	4f₁	0,12	0,13	49,20	0,36
	4f₂	0,27	0,18	51,90	0,38
	2a	0,33	0,23	49,60	0,27
	2b	0,18	2,14	40,80	0,45

As curvas de magnetização para as hexaferritas de estrôncio substituídas por lantânio são mostradas na figura 4.26.

As quatro amostras revelam curvas de histerese não saturadas no máximo campo aplicado e são típicas para pós de hexaferrita aleatoriamente distribuídos. As propriedades magnéticas para as amostras com diferentes substituições por La são sumarizadas na figura 4.27.

A figura 4.27 (a) mostra que a magnetização de saturação diminui com o aumento da substituição de La^{3+} . A escala dos valores para a magnetização de saturação é de 64,22 – 59,42 emu/g. Tem sido freqüentemente observado em trabalhos anteriores sobre a substituição por lantânio através de métodos químicos ou convencionais, que o íon de La^{3+} tem um papel importante em aumentar a magnetização de saturação [10, 66]. Ao contrário do reportado nesses estudos, a magnetização de saturação diminui com a substituição realizada por moagem de alta energia. Este decréscimo é devido ao aumento da hematita residual ou também à não-saturação.

A remanência também tem uma tendência similar, isto é, de diminuir como M_s com o aumento da substituição por La^{3+} (figura 4.27 (b)).

A figura 4.27 (c) mostra a variação no campo coercivo com a substituição por La^{3+} . Observa-se que a coercividade aumenta linearmente com o grau de substituição. O valor máximo obtido foi de 5,5 kOe para $x=0,3$. Este aumento é devido à redução no tamanho do cristalito e à hematita residual encontrada nas amostras substituídas.

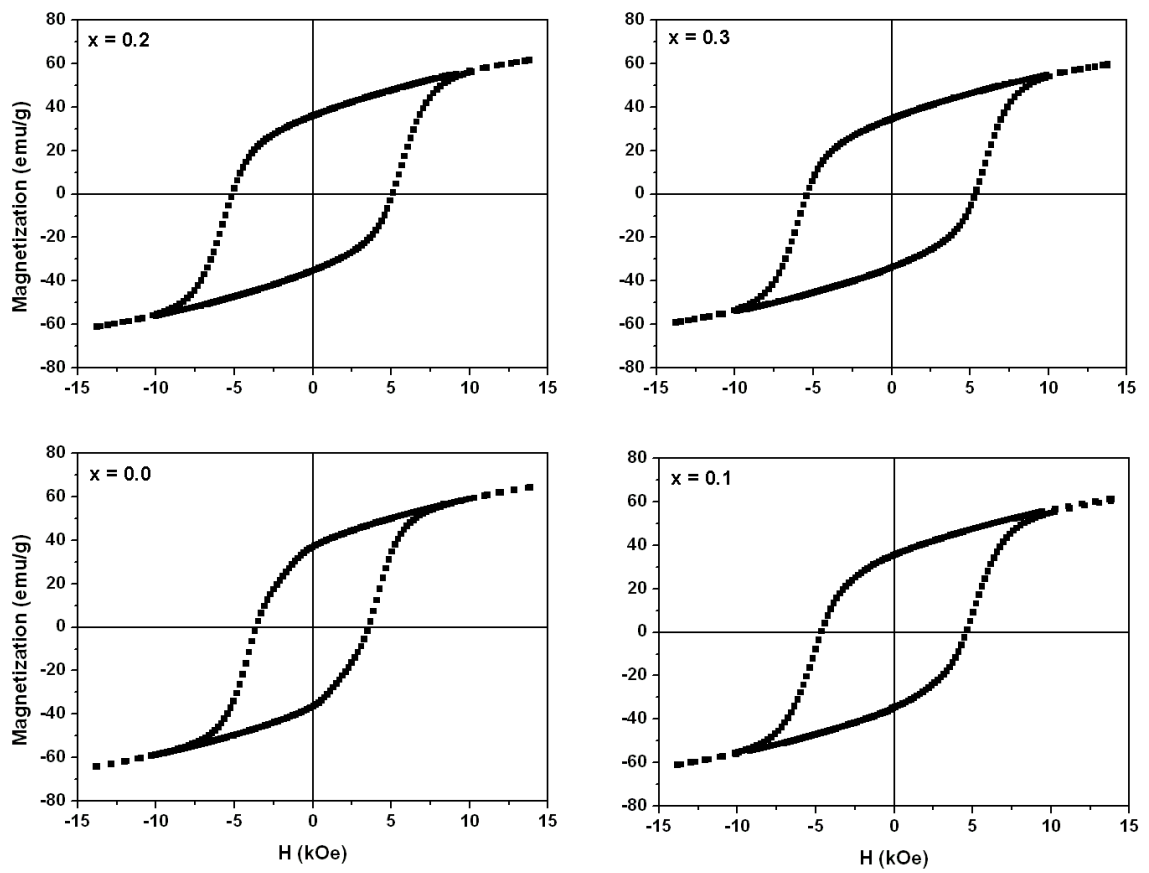


Fig. 4.26 Curvas de magnetização como função do campo aplicado para as amostras substituídas por La^{3+} .

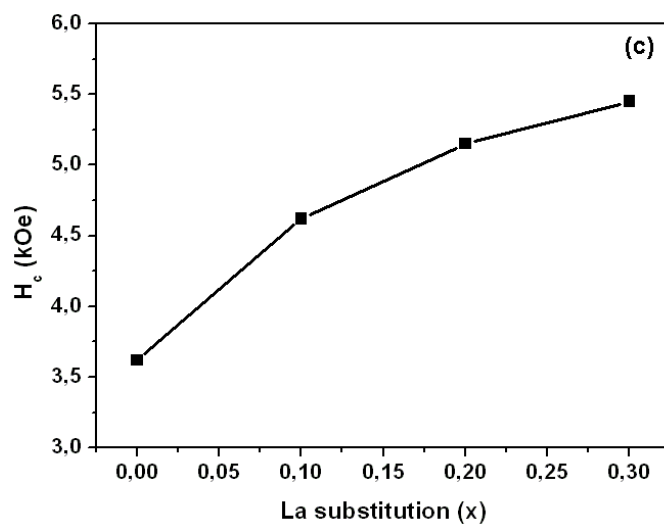
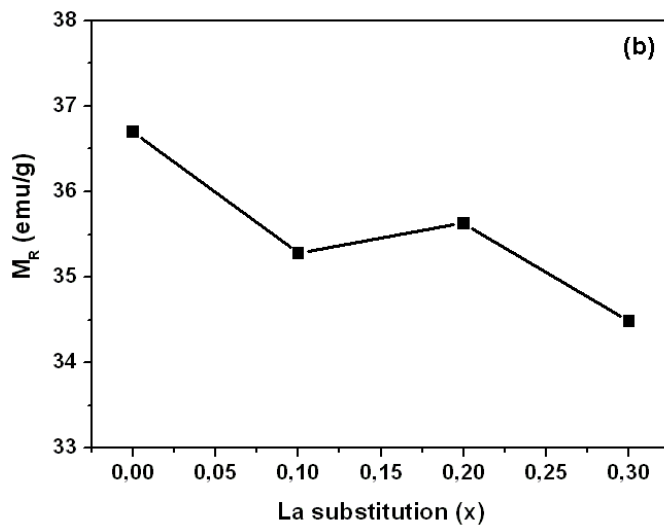
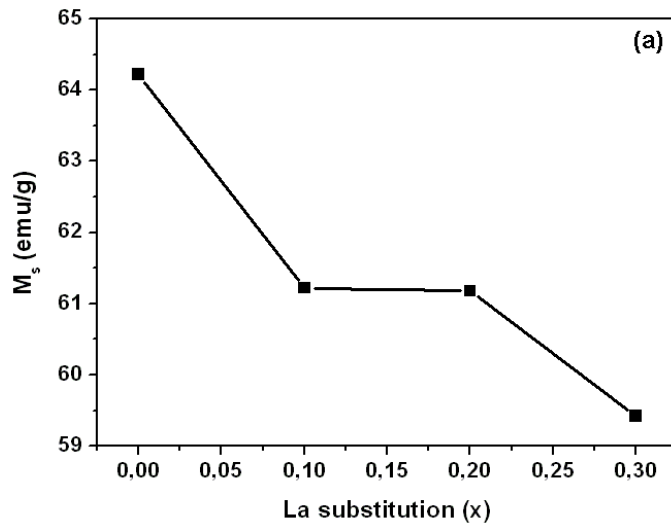


Fig. 4.27 Propriedades magnéticas para as amostras substituídas por La^{3+} : (a) magnetização de saturação, (b) remanência e (c) coercividade.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho, a possibilidade de se obter pós de hexaferrita de estrôncio por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico, foi estudada. Para entender o efeito do tempo de moagem e da temperatura do tratamento térmico, foi escolhido um método fatorial com dois parâmetros de processo, estabelecidos em quatro níveis. Os tempos de moagem selecionados foram 30 h, 40 h, 50 h e 60 h. As amostras moídas foram posteriormente tratadas termicamente em quatro diferentes temperaturas, i.e., 950 °C, 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C. Os efeitos do tempo de moagem e da temperatura foram sistematicamente investigados por difração de raios-X, análise térmica diferencial, método BET, espectroscopia Mössbauer, medidas magnéticas e microscopia eletrônica de varredura.

Posteriormente, o efeito da substituição por lantânio, nas condições otimizadas para se alcançar a fase da hexaferrita, foi estudado pelas técnicas mencionadas acima.

As seguintes conclusões foram obtidas:

1. Os dados da difração de raios-X para as amostras não-moídas e moídas sugerem que a moagem de alta energia promove uma redução no tamanho do cristalito; o tamanho de cristalito obtido após moagem de 30 h foi de 19,20 nm. O refinamento do cristalito é também confirmado pelas medidas de área superficial. Aumentando o tempo de moagem, ocorre um pequeno aumento no tamanho do cristalito, associado com o fenômeno de re-cristalização.
2. A obtenção da fase hexaferrita é possível após tratamento térmico em temperaturas baixas.

3. Pós moídos por 40 h estão em um estado mais reativo, como evidenciado pelos valores maiores apresentados para a área superficial. Isto pode causar o crescimento grão nos pós tratados termicamente. Temperaturas acima de 950 °C são suficientes para o crescimento de grão e re-cristalização.
4. Para as amostras tratadas termicamente, a quantidade da fase de hexaferrita aumenta com o tempo de moagem e a temperatura. Contudo, o efeito do tratamento térmico na quantidade de fase da hexaferrita é muito mais significante que o tempo de moagem. A quantidade ótima de ferrita foi alcançada para pós moídos por 30 h e 60 h, e tratados termicamente a 1100 °C e 1050 °C, respectivamente.
5. O tempo de moagem e a temperatura do tratamento térmico não afetam os parâmetros de rede da fase hexaferrita.
6. Os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer, exceto Γ , são independentes do tempo de moagem.
7. Um tempo de moagem de 30 h é suficiente para reduzir as partículas e aumentar a coercividade.
8. A fase hematita aumenta com a substituição de Sr^{2+} por La^{3+} . Isto sugere que hexaferrita de Sr substituída por La^{3+} pode requerer temperaturas mais altas para alcançar hexaferrita monofásica.
9. O tamanho do cristalito diminui com a substituição de La^{3+} . O parâmetro de rede c , diferentemente de a , diminui com o grau de substituição devido ao menor raio iônico do La^{3+} em comparação com o do Sr^{2+} . Este decréscimo em c é uma das razões para a redução no tamanho do cristalito. Com o decréscimo no tamanho do cristalito, a coercividade aumenta.

10. Foi observado que a coercividade aumenta e que M_s e M_r diminuem com a substituição por La^{3+} . O aumento em H_c é devido à redução no tamanho do cristalito. A hematita residual é a razão pelos valores mais baixos de M_s e M_r .

11. A substituição de Sr^{2+} por La^{3+} afeta os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer.

12. O valor de δ para o sítio 2a aumentou e sugere a troca de valência do Fe^{3+} em Fe^{2+} nesse sítio.

13. A interação de supertroca do íon de Fe^{3+} nos sítios 12k e 2b pode causar o aumento do B_{hf} para o sítio 12k e o decréscimo do desdobramento quadrupolar para o sítio 2b. A substituição do íon de Sr^{2+} pelo íon menor La^{3+} reduz o parâmetro de rede c , o que diminui a distância Fe-O paralela ao eixo c . Na medida em que a bi-pirâmide de oxigênios do sítio 2b torna-se mais simétrica, o desdobramento quadrupolar diminui.

• • •

Os resultados encontrados neste estudo nos instigam a proceder com mais investigações na substituição de algum outro íon metálico de terras raras, e.g., gadolínio, nas propriedades estruturais e magnéticas das ferritas de Sr e Ba.

Referências

1. H. Kojima, Ferromagnetic Materials, Edited by E. P. Wohlfarth, Vol. 3, (1982), Chapter 5.
2. Puneet Sharma, A.Verma, R.K. Sidhu, O.P. Pandey, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 307 (2006) 157.
3. Chang, C. W., Tzeng, M. S., and Wang, S. J., Journal of Materials Science Letters, 9 (7), (1990), 832-835.
4. C.H.Lin, Z.W. Shoh, T.S. Chin, M.L. Wang and Y.C. Yu, IEEE Transactions of Magnetics, 26, (1990), 15-17.
5. S.Besenicar, M. Drofenik, D.Kolar Proceedings ICF,(1989),163-168.
6. Wang, J.F., Ponton C.B., Harris, I.R., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242-245, (2002), 1464-1467.
7. Suryanarayana, C. Progress in Materials Science, v.46, n.1-2, (2001), 1-181.
8. Shanta, K. Subbana, G.N. Varna, K.B.R. Journal of Solid State of Chemistry, v. 142, n.1, (1999), 41-47.
9. J. Ding, D. Maurice, W.F. Miao, P.G. McCormick and R. Street, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 150, (1995), 417-420.
10. X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu and Y. Du, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 238, (2002), 207-214.
11. A. González-Angeles, G. Mendoza-Suárez, A. Grusková, J. Lipka, M. Papanova and J. Sláma, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 285, (2005), 450-455.
12. D. Lisjak and M. Drofenik, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004), 1841-1845.
13. W. Ervens and H. Wilmesmeier, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth edition, A16, (1990), 1-51.
14. K.H.J. Buschow, F.H. Ferjen and K.D. Kort, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140, (1995), 9-12.
15. S. Hirosawa, A.Hanaki, H.Tomizawa and A. Hamamura, Physica B, 164, North Holland, (1990), 117-123.

16. A.S. Kim and F.E. Camp, Proc. 14th Int. Work shop on Rare Earth Magnets and Their Applications, 1, São Paulo, Brazil, (1996), 678-688.
17. H. Kronmüller, K.D. Durst and M. Sagawa, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 74, (1988), 291-302.
18. F.X.N.M Kools and D. Stoppels, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth edition, 10, (1993), 381-413.
19. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Material, Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
20. M.A. Bohlmann, F.G. Jones and F.E. Luborsky, Metals Handbook, Ninth edition, Vol. 3, (1980), 615-639.
21. J.F. Herbst and J.J. Croat, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 100, (1991), 57-78.
22. Y. Kato and T. Takei, U.S. Patents 1,976,230 and 1, 997,193; (1937).
23. J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, and G.W. Van Oosterhout, Philips Technical Review, 13 (7), (1952), 194-197,
24. E.W. Gorter, G.W. Rathenau and A.L. Stuyts, U.S. patent 2,762,777, (1956).
25. A.L. Stuyts, G.W. Rathenau, and G.H. Weber, Philips Technical Review, 16 (5/6), (1954), 141-148
26. A.L. Stuyts, A.H. Hoekstra, G.H. Weber and G.W. Tathenau, U.S Patent 2,900,344 , (1956).
27. The Indiana Steel Products Company, Report No. 8, Wright Air Development Centre, (1956).
28. K.J. Sixtus, Technical Report, Wright Air Development Centre, (1956), 56-198
29. A. Cochardt, Journal of Applied Physics, 34 (4), (1963), 1273-1274.
30. H. Kojima, and C. Miyakawa, Bulletin of Research in Instruments and Scientific Measurements, 13, (1965), 105-112.
31. V. Adelskold, Arkiv. Kemi. Mineral Geology, 12A, (1938), 1-4.
32. P.B. Braun, Philips Research Report, 12, (1957), 491-494.
33. C.M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With and R.A. de Groot, Journal of Physics: Condensed Matter, 15, 6229-6237 (2003).

34. A. Grill, F. Haberey, *Applied Physics*, 3, (1974), 131-135.
35. E.W. Gorter, 1957, *Proceeding IEEE*, 104B, (1957), 2255-2257.
36. A Kockel and F. Haberey, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (6), (1976), 983-985.
37. F. Kamamaru, M. Shimada and M. Koizumi, 1972, *Journal of Physics, Chemistry Solid*, 33, (1972), 1169-1171.
38. J.S. Van wieringen, *Philips Technical Review*, 28, (1967).
39. Y. Goto and K. Takahashi, *Journal of Japanese Society Powder Metallurgy*, 17, (1971), 193-197.
40. R. Gemperle, E. V. Shtolts and M. Zeleng, *Physica Status Solidii*, 3, (1963), 2015-2017.
41. F.K. Lotgering, P.R. Locher and R.P van Stapele. *Journal of Physics Chemistry Solid*, 41, (1980), 481-484.
42. Karoiwa Kyoji, Ohya Seiroku and Abe Mikio; *Kawasaki Steel Technical Report No. 19*, (1988), 131-132.
43. J.F. Wang, C.B. Ponton and I.R. Harris, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245, (2002), 1464-1467.
44. J. Matutes-Aquino, S. Díaz-Castañón, M. Mirabal-García and S.A. Palomares-Sánchez, *Scripta Materialia*, 42, (2000), 295-299.
45. J.F. Wang, C.B. Ponton, R. Grössinger and I.R. Harris, *Journal of Alloys and Compounds*, 369, (2004), 170–177.
46. J.F. Wang , C.B. Ponton and I.R. Harris, *Journal of Alloys and Compounds*, 403, (2005), 104–109.
47. J.F. Wang, C.B. Ponton and I.R. Harris, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 298, (2006), 122–131.
48. A. Mali and A. Ataie, *Scripta Materialia*, 53, (2005), 1065–1070.
49. W.A. Kaczmarek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197, (1999), 173-174.
50. M. Atzmon, *Physical Review Letter*, 64, (1990), 487-490.
51. Zhiqiang Jin, Wei Tang, Jiarong Zhang, Hao Lin and Youwei Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 182, (1998), 231-237.

52. S.V. Ketov, Yu.D. Yagodkin, A.L. Lebed, Yu.V. Chernopyatova and K. Khlopkov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300, 1, (2006), e479 – e481.
53. S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek and G-M. Wang, *NanoStructured Materials*, 6, (1995), 687-690.
54. E. Wu, S. J. Campbell and W. A. Kaczmarek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181, (1998), 255-256.
55. J. Ding, D. Maurice, W.F. Miao, P.G. McCormick and R. Street, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 150, (1995), 417-420.
56. J. Ding, H. Yang, W.F. Miao, P.G. McCormick and R. Street, *Journal of Alloys and Compounds*, 221, (1995) 70-73.
57. J. Ding, R. Street and H. Nishio, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 164, (1996), 385-389.
58. A. González-Angeles, G. Mendoza-Suárez, A. Grusková, M. Papánova and J. Slama, *Materials Letters*, 59, (2005), 26-31.
59. A. González-Angeles, G. Mendoza-Suárez, A. Grusková, M. Papánova and J. Slama, *Materials Letters*, 59, (2005), 1815-1819.
60. A. González-Angeles, G. Mendoza-Suárez, A. Grusková, R. Dosoudil and R. Ortega-Zempoalteca, *Materials Letters*, 58, (2004), 2906-2910.
61. Hiroshi Yamamoto, Mitsuru Nagakura, Hiroshi Terada, *IEEE Transaction on Magnetics*, 26 (3), (1990), 1144-1148.
62. Xiansong Liu, Wei Zong, Sen Yang, Zhi Yu, Benxi Ga, Yonvei Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238, (2002), 207-214.
63. Wang, J.F., Ponton C.B., Harris, I.R., *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 234, (2001), 233-240.
64. L. Lechevalier, J.M. Le Breton, J.F. Wang and I.R. Harris, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, (2004), 5359-5376.
65. M. Küpferling, R. Grössinger, M.W. Pieper, G. Wiesinger and H. Michor, *Physical Review B*, 73, (2006), 144408-1 – 144408-11.
66. M. Sugimoto, *Journal of American Ceramic Society*, 82, [2], (1999), 269-280.
67. A. Verma, O. P. Pandey and P. Sharma, *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*, 7, (2000), 364-369.

68. B.R. Acharya, R. Krishnan, S. Prasad, H. Venkataramani, A. Ajan and S. N. Shringi, *Applied Physics Letter*, 64, (1994), 1579.
69. G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nuclear Instrumentation*, 3, 1958, 223-228.
70. P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. Medeiros and A. Paesano Jr., *Journal of Alloys and Compounds*, (2006), available on-line.