

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn

**Alysson Elson Galvão de Moura**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, setembro de 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Alysson Elson Galvão de Moura

**Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**

Natal/RN, 2008.

Alysson Elson Galvão de Moura

## **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Silveira Nasar.  
Co-orientadora: Profa. Dra. Marinalva C. Nasar.

NATAL/RN, 2008.

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Moura, Alysson Elson Galvão de.

Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn / Alysson Elson Galvão de Moura. Natal, RN. 2008.

105 f.

Orientador: Ricardo Silveira Nasar.

Co-orientadora: Marinalva Cerqueira Nasar.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Ferrita – Dissertação. 2. Ferrita espinélio – Dissertação. 3. Fase ferrimagnética – Dissertação. 4. Citratos. I. Nasar, Ricardo Silveira. II. Título.

RN/UFRN/BSE-Química

CDU 549.73(043.2)

**ALYSSON ELSON GALVÃO DE MOURA**

**SÍNTESE, SINTERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS  
À BASE DE Ni-Zn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

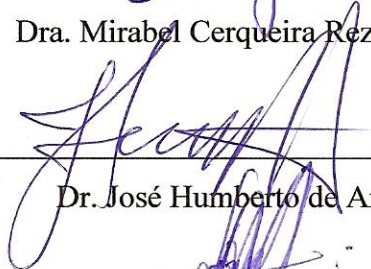
Aprovada em: 24 de setembro de 2008.

Comissão Examinadora:



---

Dra. Mirabel Cerqueira Rezende – CTA/IAE



---

Dr. José Humberto de Araújo – UFRN



---

Dr. Ricardo Silveira Nasar – UFRN (orientador)

*Para Micarla e meus pais,  
Aelson e Olga.*

## AGRADECIMENTOS

Estou em débito com um grande número de colegas e amigos que me ajudaram no desenvolvimento de todo este trabalho. Eles ofereceram muito apoio e quero enfatizar meu apreço por toda ajuda recebida. Aos professores doutores: Ricardo S. Nasar, Marinalva C. Nasar, Mirabel C. Rezende (CTA/SP), Miriam K. Hwang (CTA/SP), Rosângela Balaban, José H. de Araújo, Jailson V. de Melo, Ronaldo de A. Martins e Adaildo G. d'Assunção, em que confiaram na minha capacidade de trabalho, fizeram inúmeras sugestões para melhorar esta dissertação e dedicaram preciosos intervalos de tempo para enriquecer com seus conhecimentos minha visão científica a respeito de todas as atividades deste trabalho, além de me permitirem pleno acesso aos laboratórios de medição, síntese, etc.

Agradeço também a todos do laboratório de cerâmicas avançadas (LACAV/UFRN) pela agradável, harmoniosa e alegre convivência, são eles: Régia, Izângela, Ulissandra, Manuella, Maria, Denise, Eves, Francinaldo, Charles, Epitácio, Leonardo, Artur e Alexandre.

Sou grato àqueles que dedicaram seus esforços para atender as demandas de caracterizações deste trabalho no decorrer de toda esta pesquisa, são eles: Grace, Janaíne, Cristiane, Armando, Artijose, Érico, e Ronaldo (CTA/SP).

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

Finalmente, desejo expressar minha profunda gratidão a Deus, que por meio de Cristo Jesus me resgatou da escuridão para sua maravilhosa luz, fortalecendo-me nos momentos difíceis e dando-me a oportunidade de conviver com várias pessoas amáveis, especialmente minha esposa, Micarla, e meus pais, Aelson e Olga.

## RESUMO

Foram sintetizadas diferentes composições da ferrita  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $0,4 \leq x \leq 0,6$  pelo uso do método dos citratos precursores. Para se obter a fase estequiométrica do sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  foram misturados e homogeneizados os citratos precursores de ferro, níquel e zinco. As composições estequiométricas foram calcinadas em atmosfera ambiente na temperatura de  $350^\circ\text{C}$  e depois prensadas em pastilhas e toróides. As amostras prensadas foram sinterizadas nas temperaturas de  $1100^\circ$ ,  $1150^\circ$  e  $1200^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio. Os pós calcinados foram caracterizados por DRX, TGA/DTG, FTIR, MEV e magnetometria de amostra vibrante (MAV) e as amostras sinterizadas por DRX, MEV, MAV, massa específica e medidas de permeabilidade e perdas magnéticas. Observou-se a formação de fase pura ferrimagnética em todas as temperaturas aplicadas. A análise pelo método de Rietveld calculou o nível de ocupação dos cátions e o tamanho de cristalito. Foram obtidos tamanhos de cristais nanométricos, de 12 a 20 nm para os pós calcinados. Por MEV, as amostras sinterizadas apresentam tamanhos de grãos na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . A massa específica ( $\rho$ ) do material sinterizado apresenta uma tendência de diminuição com a adição de Zn. Os melhores resultados de magnetização foram obtidos para  $x=0,6$  nas três temperaturas de sinterização, variando de 105 a 110 emu/g. As histereses mostram um perfil de materiais magnéticos moles. Dois processos de magnetização foram considerados, o superparamagnetismo a baixa temperatura ( $350^\circ\text{C}$ ) e a formação de domínios magnéticos em altas temperaturas. Os materiais sinterizados apresentam permeabilidade ( $\mu$ ) de algumas unidades, de 7 a 30, e perdas magnéticas ( $\tan\delta$ ) por volta de 1. A resposta em frequência dos núcleos toroidais está na faixa de 0,3 kHz a 0,2 GHz. Os maiores valores de  $\mu$  e  $\tan\delta$  são para  $x=0,5$  e a maior faixa de resposta em frequência é para  $x=0,6$ . Vários fatores da microestrutura contribuem para o comportamento das grandezas  $\mu$  e  $\tan\delta$ , tais como: os tamanhos dos grãos, porosidade inter e intragranular, quantidade de contornos de grãos e os aspectos da dinâmica das paredes de domínios quando excitadas magneticamente sob alta frequência.

**Palavras-chave:** Ferrita. Ferrita espinélio. Fase ferrimagnética. Citratos precursores.

## ABSTRACT

Were synthesized different ferrites  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) compositions by using citrate precursor method. Initially, the precursors citrates of iron, nickel and zinc were mixed and homogenized. The stoichiometric compositions were calcined at  $350^\circ\text{C}$  without atmosphere control and the calcined powders were pressed in pellets and toroids. The pressed material was sintered from  $1100^\circ$  up to  $1200^\circ\text{C}$  in argon atmosphere. The calcined powders were characterized by XRD, TGA/DTG, FTIR, SEM and vibrating sample magnetometer (VSM). All sintered samples were characterized using XRD, SEM, VSM and measurements of magnetic permeability and loss factor were obtained. It was formed pure ferromagnetic phase at all used temperatures. The Rietveld analyses allowed to calculate the cations level occupation and the crystallite size. The analyses obtained nanometric crystals (12-20 nm) to the calcined powder. By SEM, the sintered samples shows grains sizes from 1 to 10  $\mu\text{m}$ . Sintered densities ( $\rho$ ) were measured by the Archimedes method and with increasing Zn content, the bulk density decrease. The better magnetization results (105-110 emu/g) were obtained for  $x=0,6$  at all sintering temperatures. The hysteresis shows characteristics of soft magnetic material. Two magnetization processes were considered, superparamagnetism at low temperature and the magnetic domains formation at high temperatures. The sintered toroids presents relative magnetic permeability ( $\mu_r$ ) from 7 to 32 and loss factor ( $\tan\delta$ ) of about 1. The frequency response of toroids range from 0,3 kHz to 0,2 GHz. The composition  $x=0,5$  presents both greater  $\mu_r$  and  $\tan\delta$  values and  $x=0,6$  the most broad range of frequency response. Various microstructural factors show influence on the behavior of  $\mu_r$  and  $\tan\delta$ , such as: grain size, porosity across grain boundary and inside the grain, grain boundary content and domain walls movement during the process of magnetization at high frequency studies (0,3 kKz – 0,2 GHz).

**Keywords:** Ferrite. Ferrites spinel. Phase ferromagnetic. Citrate precursor.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação da cela unitária do espinélio.....	<b>25</b>
<b>Figura 2:</b> (a), cátion ocupante da posição <b>A</b> cercado por 4 ânions $O^{2-}$ e (b), cátion na posição <b>B</b> rodeado por 6 íons $O^{2-}$ .....	<b>26</b>
<b>Figura 3:</b> Permeabilidade real ( $\mu'$ ) em função da frequência [5].....	<b>28</b>
<b>Figura 4:</b> Permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência [5].....	<b>28</b>
<b>Figura 5:</b> Ferrita de Ni-Zn, modelo N40 da Ceramics Mag, Inc; permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ).....	<b>30</b>
<b>Figura 6:</b> Formação do quelato pela reação de complexação (ác. cítrico + metal).....	<b>33</b>
<b>Figura 7:</b> Magnetização de saturação em número de magnétons Bohr por molécula de vários cristais ferros spinélio $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde $M^{+2} = Mn, Fe, Co, (Li_{0,5}Fe_{0,5}), Ni, Cu$ e $Mg$ [44], depois de Gorter [45], que também refere Guiland [46].....	<b>37</b>
<b>Figura 8:</b> Magnetização teórica da cela unitária da ferrita de Ni-Zn, para $x=0,5$ .....	<b>39</b>
<b>Figura 9:</b> Diferença de caminhos entre dois raios incidentes em fase, $2d\sin\theta$ .....	<b>46</b>
<b>Figura 10:</b> Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.....	<b>51</b>
<b>Figura 11:</b> Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante.....	<b>53</b>
<b>Figura 12:</b> Analisador de redes modelo HP 8714C.....	<b>55</b>
<b>Figura 13:</b> Representação do método dos citratos precursores.....	<b>57</b>

<b>Figura 14:</b> Diagrama de blocos para o método de síntese dos citratos.....	<b>60</b>
<b>Figura 15:</b> Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides.....	<b>61</b>
<b>Figura 16:</b> Matriz de aço ferramenta utilizada na conformação dos toróides.....	<b>62</b>
<b>Figura 17:</b> Toróides sinterizados a 1150°C/2 h nas composições (a) x=0,6, (b) x=0,5, (c) x=0,4 e o corpo verde obtido imediatamente após a prensagem (d).....	<b>63</b>
<b>Figura 18:</b> Diagrama de blocos para a síntese e sinterização das ferritas de Ni-Zn.....	<b>64</b>
<b>Figura 19:</b> TGA/DTG das amostras calcinadas a 350°C/3,5 h.....	<b>66</b>
<b>Figura 20:</b> FTIR das amostras calcinadas a 350°C/3,5h.....	<b>68</b>
<b>Figura 21:</b> Difratoformas de raios X das amostras calcinadas a 350°C/3,5h.....	<b>70</b>
<b>Figura 22:</b> Difratoformas de raios X das composições sinterizadas a 1150°C/2 h.....	<b>71</b>
<b>Figura 23:</b> Difratoformas de raios X da composição x=0,5 em diferentes temperaturas de sinterização.....	<b>72</b>
<b>Figura 24:</b> Massa específica versus temperatura de sinterização da composição x=0,6.....	<b>74</b>
<b>Figura 25:</b> Massa específica em função da concentração de zinco para 2 horas de tratamento térmico.....	<b>75</b>
<b>Figura 26:</b> Micrografias eletrônicas de varredura das composições calcinadas a 350°C/3,5 h sob ampliação de 15000x. (a)x=0,6, (b)x=0,5 e (c)x=0,4.....	<b>76</b>
<b>Figura 27:</b> Micrografias eletrônicas de varredura das composições sinterizadas a 1100°C/2 h sob ampliação de 2000x. (a)x=0,6, (b)x=0,5 e (c)x=0,4.....	<b>77</b>

<b>Figura 28:</b> Microscopia eletrônica de varredura, MEV da composição $x=0,6$ sinterizada a $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .....	<b>78</b>
<b>Figura 29:</b> Microscopia eletrônica de varredura, MEV, da composição $x=0,5$ sinterizada a $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .....	<b>78</b>
<b>Figura 30:</b> Microscopia eletrônica de varredura, MEV da composição $x=0,4$ sinterizada a $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .....	<b>79</b>
<b>Figura 31:</b> Microscopia eletrônica de varredura, MEV da composição $x=0,5$ sinterizada a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .....	<b>80</b>
<b>Figura 32:</b> Ciclos de histereses magnéticas para o pó calcinado a $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{ h}$ .....	<b>81</b>
<b>Figura 33:</b> Histereses magnéticas das 3 composições sinterizadas a $1100^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .....	<b>82</b>
<b>Figura 34:</b> Magnetização de saturação em função da concentração de zinco.....	<b>83</b>
<b>Figura 35:</b> Magnetização de saturação, em número de magnétons de Bohr por molécula, das ferritas de Ni-Zn, em função da concentração de zinco no sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ de alguns autores [6, 44] e deste trabalho (**), para o intervalo $0,4 \leq x \leq 0,7$ .....	<b>85</b>
<b>Figura 36:</b> Resposta em freqüência da composição $x=0,6$ .....	<b>87</b>
<b>Figura 37:</b> Resposta em freqüência da composição $x=0,5$ .....	<b>88</b>
<b>Figura 38:</b> Resposta em freqüência da composição $x=0,4$ .....	<b>89</b>
<b>Figura 39:</b> Fator de perdas versus freqüência das composições $x=0,6, 0,5$ e $0,4$ .....	<b>89</b>
<b>Figura 40:</b> Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da freqüência das composições $x=0,6, 0,5$ e $0,4$ .....	<b>90</b>
<b>Figura 41:</b> Fator de dissipação versus freqüência das composições $x=0,4, 0,5$ e $0,6$ .....	<b>91</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características de ferritas comerciais à base de Mn-Zn [5].....	27
<b>Tabela 2:</b> Propriedades elementares das ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn [34].....	41
<b>Tabela 3:</b> Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn [7].....	43
<b>Tabela 4:</b> Reagentes usados na síntese das ferritas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ).....	59
<b>Tabela 5:</b> Patamares de temperatura e tempo de calcinação na síntese dos pós de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) a $350^\circ C/3,5h$ .....	61
<b>Tabela 6:</b> Características dos enrolamentos e dimensões físicas dos toróides após sinterização das composições $x=0,6, 0,5$ e $0,4$ à $1150^\circ C/2 h$ .....	64
<b>Tabela 7:</b> Atribuição das bandas referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do infra vermelho das amostras de composição $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , ( $x=0,4; 0,5; 0,6$ ), calcinadas a $350^\circ C/3,5 h$ .....	69
<b>Tabela 8:</b> Análise de Rietveld das composições calcinadas a $350^\circ C/3,5h$ .....	70
<b>Tabela 9:</b> Análise de Rietveld das composições sinterizadas a $1150^\circ C/2 h$ .....	71
<b>Tabela 10:</b> Análise de Rietveld da composição $x=0,5$ em diferentes temperaturas de sinterização.....	73
<b>Tabela 11:</b> Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição $x=0,6$ .....	86
<b>Tabela 12:</b> Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição $x=0,5$ .....	86
<b>Tabela 13:</b> Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição $x=0,4$ .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT.....	Associação Brasileira de normas técnicas
CFC.....	Estrutura cúbica de fase centrada
DRX.....	Difração de raios X
DTA.....	Análise térmica diferencial
FTIR.....	Espectroscopia de infravermelho
MAV.....	Magnetômetro de amostra vibrante
MEV.....	Microscopia eletrônica de varredura
TGA.....	Análise termogravimétrica
AC.....	Corrente alternada
DC.....	Corrente Direta
kV.....	Kilovolt
kg.....	Quilograma
min.....	Minuto
s.....	segundo
kHz.....	Quilohertz
MHz.....	Megahertz
GHz.....	Gigahertz
cm.....	Centímetro
m.....	Metro
mm.....	Milímetro
mL.....	Mililitro
µm.....	Micrômetro
nm.....	Nanômetro

## LISTA DE SÍMBOLOS

A.....	Sítio tetraédrico
B.....	Sítio octaédrico
Fd-3m:1.....	Grupo espacial da estrutura espinélio
Me <sup>+2</sup> .....	Cátion metálico bivalente
A.....	Ampère
B.....	Densidade de fluxo magnético
$\beta$ .....	Fator de conversão
$\delta$ .....	Deformação axial
$\epsilon$ .....	Permissividade elétrica
$\epsilon'$ .....	Componente real da permissividade elétrica
f.....	Frequência
g.....	Fator g de Landé
H.....	Intensidade de campo magnético
H <sub>c</sub> .....	Campo Coercitivo
Hz.....	Hertz
J.....	Joule
K.....	Kelvin
L.....	Indutância
$\lambda$ .....	Comprimento de onda
$\mu$ .....	Permeabilidade magnética
$\mu'$ .....	Componente real da permeabilidade magnética
$\mu''$ .....	Componente imaginária da permeabilidade magnética
$\mu_b$ .....	Magnéton de Bohr
$\mu_i$ .....	Permeabilidade magnética inicial
$\mu_r$ .....	Permeabilidade magnética relativa
$\mu_0$ .....	Permeabilidade magnética no vácuo
M.....	Magnetização em unidades de magnéton de Bohr
M <sub>r</sub> .....	Magnetização remanescente
M <sub>s</sub> .....	Magnetização de saturação
N.....	Número de Avogadro
$\nu$ .....	estiramento

$\Omega$	.....	Ohm
$P_m$	.....	Peso molecular
$\rho$	.....	Massa específica
$\rho_{dc}$	.....	Resistividade elétrica em corrente direta
$R$	.....	Resistência elétrica
$R_{dc}$	.....	Resistência elétrica em corrente direta
$\sigma_{ac}$	.....	Condutividade elétrica em corrente alternada
$S_m$	.....	Spin total
$T$	.....	Tesla
$\text{Tan}\delta$	.....	Fator de perdas
$V$	.....	Volt
$\omega$	.....	Frequência angular
$w$	.....	Watt

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1 HISTÓRICO.....	18
1.2 OBJETIVOS.....	21
<b>1.2.1 Objetivo geral</b> .....	21
<b>1.2.2 Objetivo específico</b> .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
2.1 FERRITAS.....	23
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO ESPINÉLIO.....	24
2.3 FERRITAS COMERCIAIS E PARÂMETROS DE DESEMPENHO.....	27
2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS FERRITAS.....	31
2.5 MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES.....	32
2.6 FERRITAS DE NÍQUEL-ZINCO (Ni-Zn).....	34
2.7 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
<b>2.7.1 Análises termogravimétricas (TGA/DTG)</b> .....	44
<b>2.7.2 Espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR)</b> .....	45
<b>2.7.3 Difração de raios X (DRX)</b> .....	45
<b>2.7.4 Análise pelo método de Rietveld</b> .....	47
2.7.4.1 Fundamentação.....	48
<b>2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	51
<b>2.7.6 Magnetômetro de amostra vibrante (MAV)</b> .....	52
<b>2.7.7 Analisador de redes</b> .....	54
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	57
3.1 MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES.....	57
<b>3.1.1 Obtenção dos citratos de ferro, níquel e zinco</b> .....	58
<b>3.1.2 Síntese e sinterização do sistema <math>Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4</math> para o intervalo <math>0,4 \leq x \leq 0,6</math></b> ..	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	66
4.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTG).....	66
4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA VERMELHO (FTIR).....	67
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	69
4.4 MASSA ESPECÍFICA ( $\rho$ ).....	73

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	75
4.6 CICLOS DE HISTERESE.....	80
4.7 PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS.....	86
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>104</b>

---

---

## 1 INTRODUÇÃO

---

---

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 HISTÓRICO

Óxidos cerâmicos que exibem comportamento ferrimagnético representam importantes produtos comerciais para indústrias de eletrônica e são comumente conhecidos por ferritas [1].

Nesse contexto, as ferritas de níquel-zinco são consideradas como uma das mais versáteis e macias, devido à sua alta resistividade elétrica e baixas perdas por correntes parasitas. Esse material é comercialmente usado em circuitos para rádio-frequência, filtros de alta qualidade, substrato de antenas e núcleos de transformadores, além de outros dispositivos como conversores DC/DC, indutores e supressores de sinais.

Nas últimas décadas, a síntese dessas ferritas atraiu o interesse de muitos pesquisadores e inúmeros métodos para obtenção desse material foram desenvolvidos e aprimorados [2]. Historicamente, o tradicional método cerâmico convencional foi o primeiro a surgir e atualmente é o mais empregado na fabricação de ferritas em escala comercial.

O bom desempenho dos componentes eletro-eletrônicos à base de ferrita está diretamente relacionado com a técnica e qualidade do processamento desse material [3], uma vez que a morfologia da microestrutura da ferrita é decisiva nos parâmetros desse desempenho, já que as características elétricas e magnéticas são dependentes, portanto, da microestrutura desenvolvida ao fim do processamento. Fatores como tamanho de grão, região de contorno de grão, porosidade, densidade, impurezas, fase(s) constituinte(s) e a estrutura da cela unitária geram as informações necessárias para compreensão da relação da microestrutura e as inerentes propriedades magnéticas e elétricas do produto final obtido.

As melhorias na performance de diversos componentes eletromagnéticos proporcionam a redução de tamanho e peso em vários equipamentos eletrônicos [4].

Embora na maioria dos casos as ferritas de manganês-zinco sejam as mais aplicadas para dispositivos de alta frequência, as ferritas de níquel-zinco, entretanto, oferecem melhor perspectiva no papel da miniaturização de componentes, devido justamente à sua alta resistividade elétrica, excedendo a ordem de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , tornando-a hábil para núcleos diretamente envolvidos por bobinas existentes nos conversores dc-dc e indutores [4], dois dos

mais importantes dispositivos atuais nas indústrias de eletrônica, capazes de compor em miniatura os módulos dos equipamentos montados.

Além do método cerâmico convencional, o de co-precipitação também é empregado para produção de ferritas em escala industrial. O Japão destaca-se por este último, sendo conhecido por produzir material ferromagnético através do método da co-precipitação.

Esses materiais são produzidos com mais alta qualidade por outros métodos químicos, tais como: síntese por combustão, sol-gel, microondas, citratos precursores, entre outros. Mas a razão pela qual o método cerâmico convencional tem sido o mais aplicado pelas indústrias dá-se pela facilidade em que se consegue processar a matéria-prima em grande escala, além, naturalmente, dos baixos custos envolvidos [2].

Embora haja essa maior facilidade, muitos problemas ocorrem nas diversas etapas desse processamento. O produto final, obtido por mistura de óxidos, sofre influência de diversos fatores, tais como: elevado nível de impurezas, baixa reatividade dos reagentes com baixa área de superfície e obtenção de materiais com baixos valores de densidade, fazendo com que as propriedades finais das ferritas sejam substancialmente alteradas.

Por exemplo, na formulação da composição, os reagentes não possuem tamanhos uniformes de partículas, o que altera diretamente a magnitude da resistividade elétrica do material, um importante fator na seleção da ferrita para aplicações em altas frequências [2].

No Brasil, uma indústria voltada para fabricação de ferritas de Mn-Zn, a partir do método cerâmico, é a Thornton Eletrônica Ltda ([www.thornton.com.br](http://www.thornton.com.br)). Em 2004, já foram objetos de estudo comparativo por pesquisadores [5], alguns modelos de núcleos toroidais desse fabricante, com aplicação na região de frequência em torno de 0,1 – 1 MHz.

Além da ferrita de Mn-Zn, a de Ni-Zn também é processada por esse método cerâmico convencional. Normalmente, nesse procedimento, os óxidos metálicos constituintes são misturados diretamente entre si por ação mecânica e sob calor radiante de um forno convencional, de modo que a mistura exposta ao aquecimento de forma prolongada e em altas temperaturas leva à volatilização de alguns constituintes e resulta em formação de fase não estequiométrica [6], surgindo outra desvantagem.

Na tentativa de superar as desvantagens do método convencional, outros procedimentos são empregados para processar as ferritas do tipo espinélio, que contêm ferro, oxigênio e outros materiais com fórmula química do tipo  $M^{+2}[Fe_2^{3+}]O_4$ . Pelo método dos citratos precursores, peculiarmente uma modificação do clássico método Pechini, a ferrita de espinélio policristalina, ferrita de Ni-Zn, pode ser preparada de maneira simples, partindo-se

de materiais com alta pureza, o que proporciona alta homogeneidade do pó e alta área de superfície [7].

Visando aplicações em altas frequências, na região do espectro de rádio-frequência e microondas – 0,1 MHz - 1,5 GHz [8], a busca por ferritas de alta qualidade está sendo extensiva, onde a possibilidade de miniaturização de dispositivos indutivos, especialmente na faixa de 0,1-5 MHz, é sobremaneira investigada para transformação de sinais, sensores de detecção de campos magnéticos e fontes de potência de modo chaveado [9], entre outros.

Freqüentemente, são esses dispositivos em cujos aparelhos são empregados, que determinam o tamanho da aplicação completa e nessas altas frequências necessitam-se de materiais para núcleos magnéticos com alta resistividade elétrica, tais como as ferritas, para reduzir as perdas por correntes parasitas nos indutores e transformadores e permitir a importante redução do tamanho sem reduzir a capacidade de potência.

Neste trabalho, empregou-se o método dos citratos precursores para síntese e sinterização de ferritas de Ni-Zn. Caracterizações físico-químicas realizadas, juntamente com as magnéticas demonstram que o material sintetizado nas composições de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , para  $0,4 \leq x \leq 0,6$ , apresentam resposta em frequência na região de 0,3 MHz até 0,2 GHz de acordo com as composições escolhidas.

Realizou-se uma análise, em função da frequência, sobre o comportamento da permeabilidade magnética, fator de perdas e fator de dissipação, parâmetros estes, primordiais nas caracterizações magnéticas de ferritas. Para a compreensão da morfologia da microestrutura do material sinterizado, discute-se os resultados de difração de raios X, DRX, microscopia eletrônica de varredura, MEV, análise pelo método de Rietveld, além de análise termogravimétrica, TGA e espectroscopia na região de infra vermelho, FTIR.

Outros resultados como massa específica e curvas de histerese magnética complementam o conjunto de informações a respeito das composições de Ni-Zn.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Tratando-se de sínteses em laboratório, existem vários métodos de obtenção das ferritas, entre os quais citam-se alguns como: o método dos precursores poliméricos (método Pechini) [7], co-precipitação [10], precursor oxalato [11], reação por combustão [12], sol-gel/combustão [13], síntese hidrotérmica [14] e por microondas [6,15].

Para a síntese das ferritas macias de Ni-Zn, objetivo deste trabalho, foi utilizado o método dos citratos precursores, face sua grande praticidade, elevado grau de pureza dos produtos obtidos, bom controle estequiométrico, além do fato desse método ter se mostrado eficiente na produção de sistemas cerâmicos monofásicos, cristalinos e com tamanho de partícula em escala nanométrica [16].

### 1.2.2 Objetivo específico

- Obtenção de material ferrimagnético *soft*, que apresente baixas perdas por histerese e por correntes parasitas, viabilizando aplicações como núcleos indutivos em transformadores de baixa potência e alta frequência ( região de ondas de rádio e microondas).
- Realizar, sob atmosfera de argônio, a síntese das amostras nas composições de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , para  $0,4 \leq x \leq 0,6$  e sinterização de núcleos toroidais para análise de permeabilidade e perdas magnéticas.
- Acompanhar termicamente a evolução das fases do sistema Ni-Zn observando o efeito da variação da concentração de zinco nas composições em detrimento ao tempo e temperatura de sinterização, à morfologia da microestrutura e comportamento magnético.

---

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FERRITAS

As ferritas se tornaram proeminentes tecnologicamente ao fim da 2ª grande Guerra Mundial, embora os primeiros trabalhos com materiais ferrimagnéticos tenham sido feitos, expressivamente, no Japão, através de Kato, Takei (1933) e Kawai [1, 17], e na Holanda por Snoek (1936) [1, 18]. Esse processo de evolução tecnológica que começou nos anos 30 desenvolvia núcleos para bobinas e transformadores e por volta dos anos 50, tornou-se possível o armazenamento de dados em memórias magnéticas, tanto para equipamentos de áudio como para os primeiros computadores [19].

Ao longo dos anos, outras inúmeras descobertas foram realizadas e a importância industrial das ferritas torna-se notável ao se observar, além da enorme demanda pelos tipos macia e dura das ferritas comerciais, a diversidade de suas aplicações [1, 20], conforme exemplificadas:

- Antenas, filtros e transformadores para áudio, TV e telecomunicações (1-100 MHz);
- Transformadores de pulso e banda larga para telecomunicações (500 MHz);
- Conversores de potência (1-10 MHz);
- Supressores de sinais, isoladores de microondas, núcleos de memórias, absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz), entre outras.

Dependendo da composição química e da distribuição cristalográfica, as ferritas são classificadas em três tipos, em função de sua estrutura cristalina: granadas, hexaferritas e espinélios [1]. Dentre essas, as do tipo espinélio são mundialmente mais utilizadas, devido à sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria [21]. A distribuição dos cátions na rede é muito influenciada pelo método empregado na síntese e obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico [22].

Nos últimos anos, o desenvolvimento da miniaturização e integralização dos componentes eletrônicos, em particular os dispositivos para aplicações em rádio-freqüência, vem requerendo materiais de altas performances elétrica e magnética [23]. Nesse contexto, os estudos se desenvolvem com intuito de atender ao exigente mercado das indústrias eletrônicas, levando às pesquisas de materiais cerâmicos ferrimagnéticos que melhor atendam essas especificações. Industrialmente, em particular as ferritas de Ni-Zn, são produzidas principalmente pelo método convencional de mistura de óxidos em moinho de bolas submetidos às altas temperaturas de sinterização [2]. Embora não permita um bom controle químico, o método de moagem de óxidos tem se mostrado adequado para a produção de grandes quantidades desses materiais.

## 2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO ESPINÉLIO

Aproximadamente em 1915 quando o pesquisador Bragg [24] anunciou a sua descoberta a respeito do fenômeno de difração de raios X em planos atômicos de estruturas sólidas, o que permitiu definir a estrutura cristalina de materiais cristalograficamente organizados, a estrutura espinélio foi uma das primeiras a ser definida através desse fenômeno.

Dentre os primeiros materiais estudados, a ocorrência natural da estrutura espinélio é no mineral  $MgAl_2O_4$ , recebendo essa clássica atribuição juntamente com outros minerais, tais como: a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), trevorita ( $NiFe_2O_4$ ), gahnita ( $ZnAl_2O_4$ ), entre outros [21], mas todos apresentando fórmula mínima do tipo  $AB_2O_4$ , onde  $A$  representa cátions divalentes e  $B$  representa cátions trivalentes.

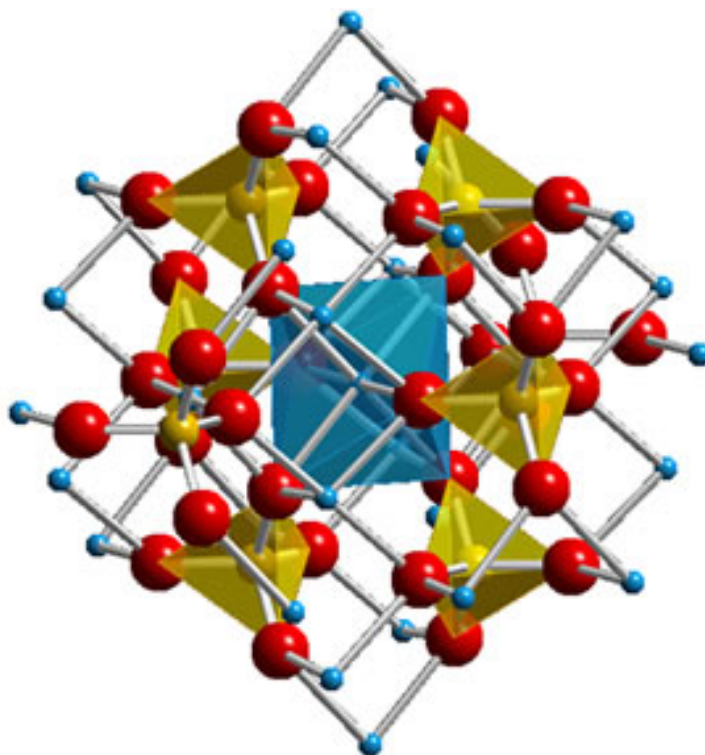
No espinélio original  $MgAl_2O_4$ , cuja estrutura é cúbica de face centrada, os cátions divalentes  $Mg^{2+}$  estão distribuídos em sítios tetraédricos, enquanto que os íons trivalentes  $Al^{3+}$  distribuem-se pelas posições octaédricas. Tal distribuição é caracterizada como espinélio normal.

Essa distribuição não é necessariamente seguida por outros sistemas que se formam nessa estrutura. Na ferrita de níquel ( $NiFe_2O_4$ ), por exemplo, o íon  $Ni^{2+}$  tem preferência por sítios octaédricos, devido à favorável distribuição de carga deste íon no campo cristalino, assim os cátions divalentes  $Ni^{2+}$  estão posicionados em sítios octaédricos, enquanto que

metade dos íons trivalente  $\text{Fe}^{3+}$  está em posições octaédricas e a outra metade em sítios tetraédricos, gerando a estrutura caracterizada como espinélio invertido [16, 25].

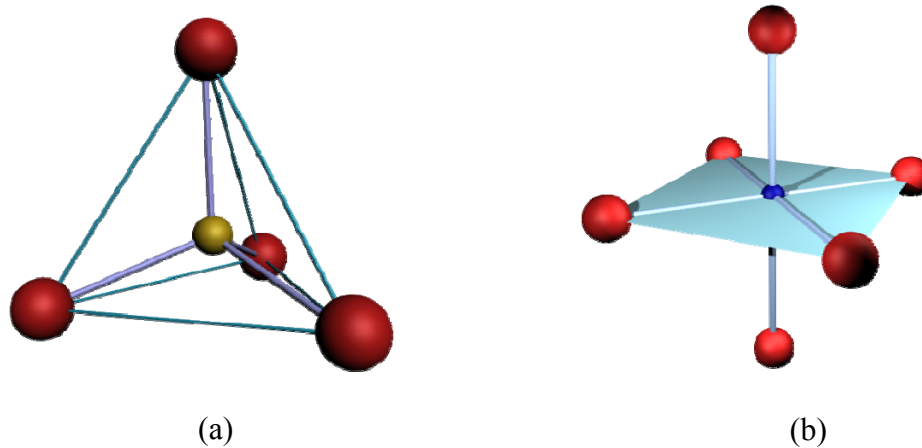
A cela unitária do espinélio é constituída de oito fórmulas mínimas, de modo que cada cela possui 32 ânions  $\text{O}^{2-}$ , 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes. Ao todo são 96 interstícios numa cela unitária, sendo 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas, porém apenas 8 das 64 posições tetraédricas e 16 das 32 posições octaédricas são ocupadas por cátions, sendo o restante posições fixas do ânion  $\text{O}^{2-}$  [26, 27, 28].

Tradicionalmente, chama-se também de **A** e **B** as posições que representam, respectivamente, os sítios tetraédrico e octaédrico, os quais se encontram rodeados de ânions  $\text{O}^{2-}$ , sendo quatro íons oxigênio ao redor do íon que ocupa o interstício tetraédrico e seis íons oxigênio cercado a posição octaédrica. Essa disposição dos íons oxigênio caracteriza-se como uma estrutura cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$  [29] tal qual no espinélio original  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figura 1:** Representação da cela unitária do espinélio [30].

Acima, na Figura 1, é possível observar parcialmente preenchida, a cela unitária de um espinélio  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , notando-se mais detalhadamente, Figura 2, as posições dos íons nos sítios **A** e **B** das subredes tetraédrica e octaédrica, respectivamente:



**Figura 2:** (a), cátion ocupante da posição **A** cercado por 4 ânions  $O^{2-}$  e (b), cátion na posição **B** rodeado por 6 íons  $O^{2-}$ .

As ferritas simples, com estrutura espinélio, possuem apenas um cátion diferente do íon ferro, mas a partir de experimentos de substituição iônica por reações de estado sólido, têm-se uma maneira de sintetizar ferritas mistas ou óxidos mistos, como exemplo, as ferritas de MnZn, NiZn, MgMn, MgZn além de muitas outras, inclusive, apresentando mais de dois cátions diferentes do íon Ferro, tais como MgMnZn [1, 22], entre outras, o que evidencia a versatilidade da estrutura espinélio em manter o mesmo arranjo cristalográfico sob diferentes elementos químicos constituintes.

Naturalmente que em função do efeito da substituição do íon e de sua quantidade de ocupação na rede espinélio [22], são conseguidas alterações das características elétricas e magnéticas no produto final, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas.

### 2.3 FERRITAS COMERCIAIS E PARÂMETROS DE DESEMPENHO

Em nosso país, um fabricante que emprega o método cerâmico convencional para produção em escala comercial de ferritas de Manganês-Zinco (Mn-Zn) é a Thornton LTDA.

Pelo seu endereço eletrônico [www.thornton.com.br](http://www.thornton.com.br) se tem acesso às especificações de desempenho dos diversos modelos de dispositivos, bem como as características magnéticas de alguns núcleos toroidais, o que já permitiu outros pesquisadores realizarem estudos comparativos junto aos materiais comerciais oferecidos pela indústria no Brasil.

Em 2004, portanto, os pesquisadores J. Landgraf e colaboradores [5], através de dados coletados no portal da referida empresa, obtiveram as características das amostras 5737 e 5511, respectivamente, TH 50 e IP 12R, conforme a seguinte tabela:

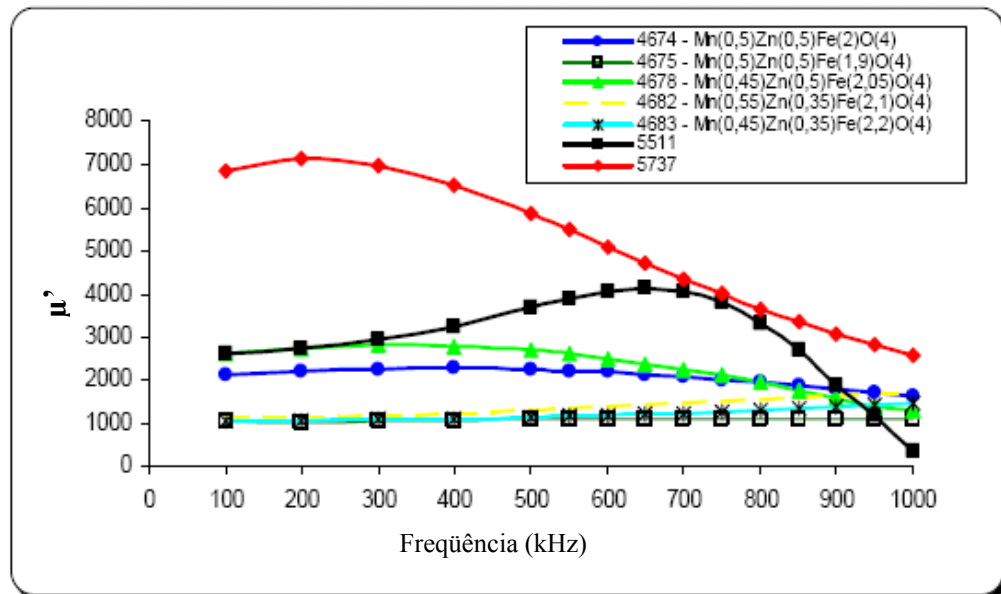
**Tabela 1:** Características de ferritas comerciais à base de Mn-Zn [5].

CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS THORNTON		
MATERIAL	IP 12R (5511)	TH 50 (5737)
	2100	5000
Permeabilidade Inicial $\mu_i$	$\pm 25\%$	$\pm 25\%$
Factor de dissipação (rel.) $f = 10$ [Khz]	---	---
$\tan \delta / \mu_i \cdot 10^{-5} f = 100$ [Khz]	---	---
Temperatura de Curie [°C]	$\geq 210$	$\geq 130$
Coercividade [A/m]	18,0	10,0
Densidade de Fluxo ( $\wedge B$ ) a 10 Oe, 23°C [ $10^{-3}$ T]	---	390
Densidade de Fluxo ( $\wedge B$ ) a 15 Oe, 23°C [ $10^{-3}$ T]	510	---
Constante de Histerese ( $\eta_B$ ) [ $10^{-3}$ /T]	---	$\leq 1,3$
Factor de Desacomodação ( $D_F$ ) [ppm]	---	---
Densidade ( $\rho$ ) [ $\text{Kg/m}^3$ ]	4800	4900

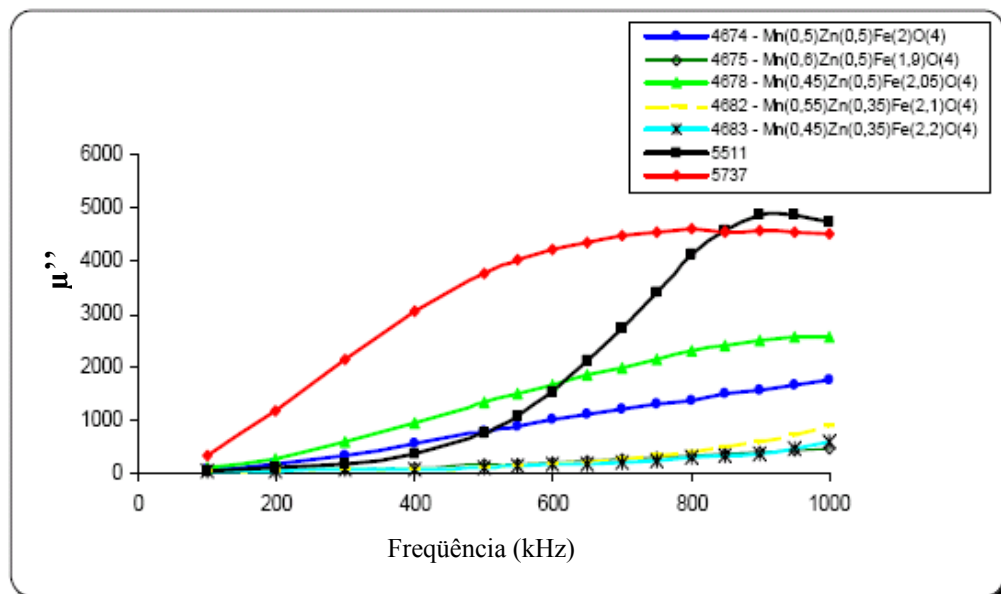
Supondo que o material possua propriedades lineares (B e H proporcionais), de modo que  $B = \mu H$ , a permeabilidade  $\mu$  é definida com duas componentes,  $\mu'$  e  $\mu''$ , em que  $\mu = \mu' - j\mu''$ , onde  $\mu'$  (permeabilidade real) representa a componente de B (densidade de fluxo magnético) em fase com H (campo magnético aplicado), e  $\mu''$  (permeabilidade imaginária) refere-se à parte de B que se encontra defasada de 90° com H. A permeabilidade real ( $\mu'$ ) é equivalente à capacidade do material de ampliar o campo H. Já a permeabilidade imaginária é uma medida das perdas magnéticas, enquanto que o módulo da permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) é dado por  $[(\mu')^2 + (\mu'')^2]^{1/2}$ .

Naquela ocasião [5] realizou-se uma análise, em função da frequência, sobre o comportamento da permeabilidade magnética, fator de perdas e fator de dissipação, parâmetros estes primordiais nas caracterizações magnéticas de ferritas.

De acordo com os gráficos a seguir, percebe-se a faixa de frequências de operação desses materiais, compreendida entre 100 kHz e 1 MHz:



**Figura 3:** Permeabilidade real ( $\mu'$ ) em função da frequência [5].



**Figura 4:** Permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) em função da frequência [5].

O fato de altos valores para  $\mu''$ , principalmente a partir de 600 kHz, combinado ao forte decréscimo de  $\mu'$ , indica a grande quantidade de perdas magnéticas dos núcleos toroidais usados nessa caracterização, tornando os materiais pouco eficazes para aplicações indutivas.

Para amostras toroidais, semelhantes ao caso das acima citadas, uma maneira de se calcular as permeabilidades relativas às componentes real e imaginária, respectivamente, têm-se definida pelas seguintes expressões [5, 31, 32]:

$$\mu' = (L.I)/(N^2.A.\mu_0) \quad (1)$$

onde **L** é a indutância (valor lido num medidor de impedância), **I** perímetro médio do toróide, **N** o número de enrolamentos (espiras) do toróide, **A** área média do toróide e  $\mu_0$  a permeabilidade no vácuo, enquanto que

$$\mu'' = (R - R_{dc}).I/(N^2.A.\omega.\mu_0) \quad (2)$$

onde **R** é a resistência (valor lido num medidor de impedância), **R<sub>dc</sub>** é a resistência do enrolamento em corrente direta e  $\omega$  a frequência angular igual a  $2.\pi.f$ , sendo **f** a frequência em Hertz (Hz) aplicada ao sistema. Os fatores de perdas e dissipação são calculados, então, a partir dos valores de  $\mu'$  e  $\mu''$ , conforme as expressões:

$$\tan\delta = \mu''/\mu' \quad (3)$$

para o fator de perdas ( $\tan\delta$ ) e

$$\tan\delta/\mu' \quad (4)$$

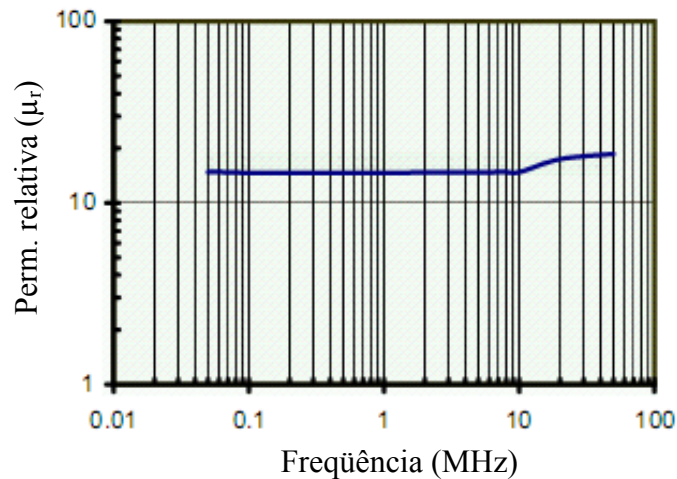
para o fator de dissipação.

Outro fabricante de ferritas comerciais com sede nos Estados Unidos da América e que oferece ao mercado consumidor materiais ferrimagnéticos “soft”, tais como os da Thornton, é a Ceramics Magnetics, Inc [33].

Oferecendo também uma grande variedade de produtos, essa empresa produz núcleos toroidais de ferrita à base tanto de Mn-Zn, como também de Ni-Zn, para soluções em aplicações de fontes de potência, transformadores, supressores de ruído, filtros indutivos,

antenas e sensores, em que notadamente nota-se a importância tecnológica das ferritas para a indústria de materiais.

Através de seu portal na internet [33] é possível observar as características eletromagnéticas de seus produtos e ilustrando o desempenho das ferritas de Ni-Zn, têm-se o gráfico para a amostra N40:



**Figura 5:** Ferrita de Ni-Zn, modelo N40 da Ceramics Mag, Inc; permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ).

O material acima citado é apto para respostas na região de rádio-frequência, visto a abrangência na faixa de MHz, com limite superior em 50 MHz. Uma grande diferença entre as ferritas de Mn-Zn e Ni-Zn é que a última, normalmente, apresenta valores muito menores para a permeabilidade, da ordem até 100 vezes, porém opera em frequências bem mais elevadas devido à sua alta resistividade elétrica [1, 2, 7, 33], que atinge o valor de até  $10^{10}$   $\Omega$ .cm, ou seja, mais de  $10^6$  vezes maior [34] que aqueles encontrados nos materiais à base de Mn-Zn.

Por esses motivos, os núcleos de Mn-Zn são mais adequados para operações nas regiões de frequências de poucos MHz, enquanto que os de Ni-Zn desempenham suas atribuições ferrimagnéticas desde alguns MHz até mesmo 1 GHz [2, 8, 35], embora que para tanto seja necessária a incorporação de aditivos.

Neste trabalho, além dessas caracterizações, têm-se outras informações físico-químicas úteis para comparar os efeitos do emprego do método dos citratos precursores na síntese e sinterização de material ferrimagnético à base de Níquel-Zinco.

## 2.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS FERRITAS

Existem vários métodos químicos empregados para obtenção de ferritas. Na busca por materiais cada vez mais avançados tecnologicamente, os estudos sobre os métodos e seus resultados que propiciam a fabricação de cerâmicas magnéticas de alta qualidade têm permitido a obtenção de produtos com bom controle estequiométrico, alta densidade, pureza, homogeneidade e, conseqüentemente, boas propriedades elétricas e magnéticas.

Tradicionalmente, a síntese das ferritas ocorre por reações de estado sólido a altas temperaturas (aprox. 1200°C) e são nesses patamares termodinâmicos que se definem as características morfológicas dos pós sinterizados, os quais sofrem substancial aumento de tamanho de partícula onde nem sempre esse aumento é uniforme, gerando uma microestrutura tida como anormal (não uniforme), ou seja, regiões do material com concentrações de grãos bem maiores que noutras regiões em que se tem grãos de tamanhos menores que chegam a medir a décima parte de um grão considerado grande.

Problemas como esses constituem um obstáculo quando se trabalha com partículas ultra finas de dimensões nanométricas, mas com não uniformidade de tamanho de grão. Ao se desenvolverem métodos químicos [7, 10-15] como o método dos precursores poliméricos (método Pechini), co-precipitação, precursor oxalato, reação de combustão, sol-gel/combustão, síntese hidrotérmica e por microondas, busca-se naturalmente contornar as dificuldades que várias classes de materiais apresentam em suas sínteses e adequar determinado método para uma finalidade em que melhor se aplique.

Neste trabalho foi empregado o método dos citratos precursores, o qual se assemelha muito ao método Pechini, porém com poucas modificações, para permitir obtenção dos pós ultra finos de modo não aglomerado. Dentre os métodos químicos por via úmida, o dos citratos precursores [16] representa uma alternativa na superação dessas dificuldades já citadas, proporcionando obter ferritas com partículas homogêneas, puras, finas, com alta área de superfície e baixa porosidade.

## 2.5 MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES

O método dos citratos precursores ou Pechini modificado, como pode ser chamado, é aplicável para processamentos de materiais avançados, tais como as ferritas. Estas são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos (como NiO e ZnO) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Desenvolvido por Pechini, como se apresenta na patente original [36], o método baseia-se na capacidade que certos ácidos hidróxi carboxílicos (tal como o ácido cítrico) tem de formar quelatos polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado).

Como uma modificação ao método Pechini, o do citrato precursor não utiliza durante o processamento álcool polihidroxi, visando evitar a formação de aglomerados e dessa forma apresenta uma importante modificação face ao método original. Como o ácido cítrico é fraco, com três carboxilas e um grupo hidroxila, este pode se coordenar com íons metálicos, aumentando substancialmente a homogeneidade da mistura.

Com aquecimento adicional, removendo o excesso de solvente, forma-se um citrato precursor com alta viscosidade e forte interação de coordenação associada ao complexo, de modo que os íons metálicos permanecem posicionados na matriz orgânica e a distribuição homogênea se dá ao nível molecular.

Submetendo a mistura, ou seja, o referido citrato metálico, a calcinações em baixas temperaturas (300-400°C), promove-se a vaporização de seus constituintes mais voláteis, uma vez que a temperatura rompe as ligações do composto organometálico, mantendo ao fim apenas o precipitado dos óxidos metálicos, devido à forte interação do átomo oxigênio (eletronegativo) com o íon metálico (eletropositivo) e, assim, a formação de fase única cristalina [37] já é evidenciada nessa faixa de temperaturas.

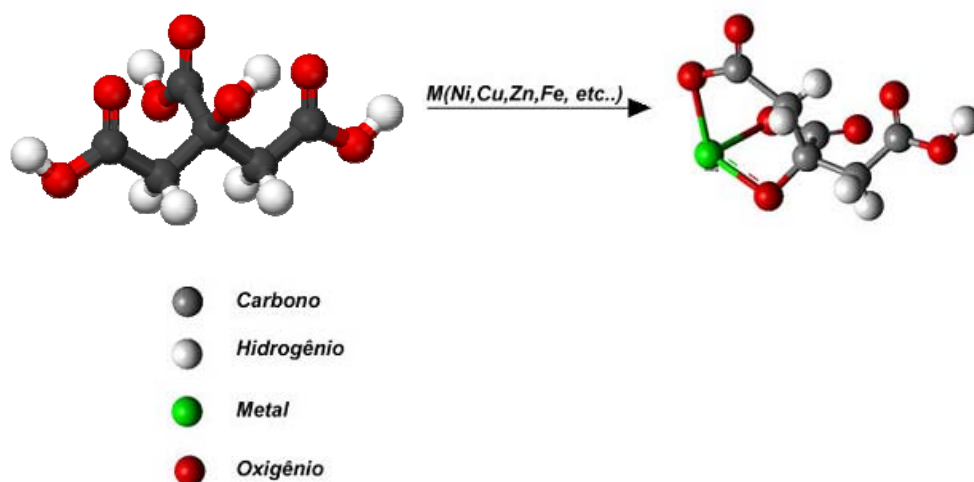
A calcinação nesses patamares de temperatura, além de promover a intensa vaporização de água, provoca a quebra dos monômeros [38] e a expansão do material pela liberação de gases, água, monóxido e dióxido de carbono, resulta numa amostra semicarbonizada, escura, apresentando reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma denominada de “puff” [37]. Os pós cerâmicos produzidos pelo método dos citratos precursores são determinados principalmente pela morfologia do “puff”, de modo que um “puff” com alta porosidade e fragilidade é preferível para produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados.

Anderson e colaboradores [39] afirmam que a idéia geral desse processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura dos monômeros, assumindo que ocorre pouca segregação dos cátions presentes, devido ao aumento da viscosidade. Esse aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia do monômero. Dentre algumas vantagens desse processamento destaca-se [38]:

- homogeneidade química dos multi-componentes em escala molecular;
- controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- pós cerâmicos com partículas muito finas;
- simplicidade de processamento.

Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo do citrato precursor, tais como grande perda de massa [40]. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados, exigindo um controle da decomposição térmica para melhorar o processo [40].

Finalmente, este método possui uma característica muito peculiar, que é a flexibilidade, pois pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes constituintes e proporções por simples ajuste de variáveis. A Figura 6 abaixo denota ilustrativamente o processo do citrato precursor desenvolvido por Pechini:



**Figura 6:** Formação do quelato pela reação de complexação (ác. cítrico + metal).

## 2.6 FERRITAS DE NÍQUEL-ZINCO (Ni-Zn)

As Ferritas de Ni-Zn são objeto de estudos desde 1947, quando os pesquisadores americanos Snoek e colaboradores verificaram suas propriedades em aplicações como núcleo de bobinas e transformadores [19].

Esses materiais apresentam algumas vantagens quando comparados ao tradicional núcleo de ferro. Apesar de promover linhas de fluxo magnético cerca de duas vezes maior que as ferritas, o núcleo de ferro apresenta como grande desvantagem, a alta condutividade elétrica pertinente aos materiais metálicos. Como consequência, o processo de magnetização e desmagnetização que ocorre nos indutores e transformadores, gera uma corrente induzida sobre o núcleo metálico. Essa corrente elétrica, chamada de corrente de Foucault ou parasita, é responsável pelas perdas magnéticas e pelo aquecimento do dispositivo.

Ferritas de Ni-Zn tem sido usadas em substituição a outras, como a de Mn-Zn, por apresentarem melhor isolamento elétrico e boa indução magnética, além de apresentar a mesma estrutura cristalina. As ferritas de Mn-Zn possuem alta permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ), entretanto o fato desses materiais não apresentarem boa resistividade elétrica, dificulta a sua aplicação em alta frequência [41]. Quanto à fabricação, ambas são sintetizadas pelo tradicional método cerâmico convencional e em nível de laboratório outros métodos são empregados, como o dos citratos precursores que foi utilizado no desenvolvimento de todo este trabalho.

Nas ferritas Ni-Zn, assim como nas demais ferritas de uma forma geral, as propriedades magnéticas dependem da distribuição dos cátions na rede cristalina e da sua microestrutura.

A substituição de parte dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  na ferrita de níquel, originando assim, a ferrita Ni-Zn, altera várias propriedades destes materiais. Primeiramente, íons  $\text{Zn}^{2+}$  têm forte tendência a ocupar sítios tetraédricos, e forçará íons  $\text{Fe}^{3+}$  migrar de sítios tetraédricos para octaédricos. Em decorrência, o momento magnético resultante dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  não será mais cancelado, levando a um consequente aumento na magnetização de saturação destes materiais.

Desta forma, nestas ferritas o  $\text{Zn}^{2+}$  tende a substituir preferencialmente os íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos. Isto ocorre devido a disponibilidade do zinco em formar ligações covalentes envolvendo orbitais híbridos  $sp^3$  [42].

O aumento da concentração dos íons de zinco em ferritas de Ni-Zn altera o comportamento destes materiais quando da sinterização, pois o zinco volatiliza a temperaturas acima de 1250°C. Como o ponto de fusão do ZnO é relativamente baixo, o aumento da concentração de íons de zinco leva à formação de fase líquida durante a sinterização, favorecendo um rápido crescimento do grão e a formação de porosidade intragranular [42].

Quanto à microestrutura das ferritas Ni-Zn, sabe-se que esta influencia fortemente as suas propriedades magnéticas. Assim, pelo controle da microestrutura, controla-se também o tamanho e a forma dos grãos e a presença de poros inter e intragranulares. Dessa forma, os processos de síntese e as variáveis de processamento (tempo, temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento) afetam decisivamente as propriedades magnéticas, tais como a coercividade, magnetização remanescente, perdas por histerese, magnetização de saturação e permeabilidade magnética.

Vários trabalhos foram publicados com o intuito de avaliar a relação entre as propriedades magnéticas e a microestrutura das ferritas Ni-Zn. Dentre esses, destacam-se os de alguns pesquisadores:

R.V. Mangalaraja e S. Ananthakumar [43] investigaram o comportamento magnético e dielétrico do sistema  $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de síntese por reação de combustão. Os pesquisadores reportam que devido à alta resistividade e a baixa perda por corrente parasita, as ferritas de Ni-Zn se apresentam entre os melhores materiais cerâmico-magnéticos para aplicações em eletro-eletrônicos de alta frequência.

Nesses circuitos as ferritas entram como núcleo de transformadores, substrato de antenas, filtros de alta seletividade, cabeçotes de gravação e leitura digital de alta velocidade, entre outros dispositivos.

Os autores [43] realizaram medidas dos parâmetros magnéticos sob temperatura ambiente das amostras sinterizadas nos patamares de 1150°C, 1250°C e 1350°C e observaram que a coercividade diminui com o incremento da temperatura de sinterização, observando nas amostras tratadas a 1350°C, aproximadamente a metade da coercividade daquelas sinterizadas a 1150°C. Esse fato foi explicado considerando que a quantidade de paredes de domínios diminui com o crescimento do grão e a contribuição para magnetização ou desmagnetização devido ao movimento das paredes facilita a rotação do domínio.

De forma geral, a porosidade em materiais magnéticos afeta a permeabilidade diminuindo a magnetização por unidade de volume, aumentando o campo de desmagnetização.

O aumento da temperatura de sinterização conduz à uma maior densificação do material e diminuiu a porosidade levando também à diminuição da coercividade. Além disso, a coercividade diminui com o equilíbrio da quantidade de zinco e níquel nas ferritas de Ni-Zn.

Purushotam Yadoji e colaboradores [15] realizaram, através de sinterização por microondas, a síntese do sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , para  $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  e 1.

Obtiveram os menores valores de coercividade (aprox. 15 gauss) e os maiores de magnetização de saturação para as amostras  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  e  $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ , o que implicou em menores perdas na faixa de 100 kHz – 10 MHz, apresentando o valor de  $\tan\delta$  em torno de 1, atribuindo que baixos campos coercitivos podem ser devido aos maiores tamanhos dos grãos.

A difração de raios X das amostras sinterizadas a 1275°C apresentam reflexão dos picos associados aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) no intervalo 10°-80° de  $2\theta$ , comprovando a obtenção da fase única de ferrita espinélio, também de acordo com as fichas de JCPDS em anexo.

Os autores fizeram um comparativo entre amostras sinterizadas via microondas e convencionalmente e em ambos os métodos, a amostra de  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  ( $x=0,6$ ) apresenta o maior valor de magnetização de saturação,  $M_s$ , em torno de 65 emu/g.

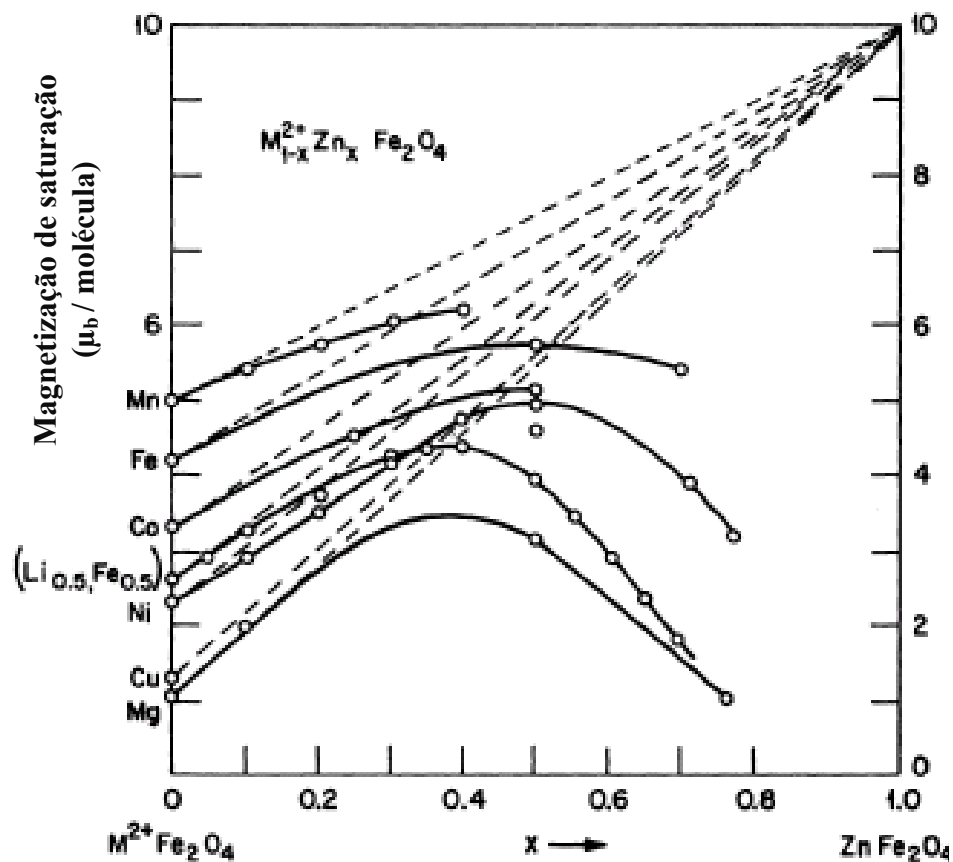
Ramesh Peelamedu e colaboradores [6] obtiveram resultados semelhantes quanto à magnitude da magnetização de saturação. Na preparação do sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , a magnetização de saturação foi também apresentada em número de magnétons de Bohr por molécula. No intervalo  $0,4 \leq x \leq 0,6$ , as amostras apresentam os maiores valores entre as demais. A magnetização de saturação foi a mais elevada para essas amostras e o menor valor obtido foi de  $2,5 \mu_b$  para  $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$  e o maior de  $3,5 \mu_b$  para  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ , devendo-se esse comportamento ao aumento da quantidade de zinco, embora que seguindo-se com esse incremento na quantidade de zinco, se conduza as amostras para um comportamento antiferromagnético, deteriorando substancialmente os valores do momento magnético.

Experimentalmente, a magnetização de saturação pode ser apresentada [6] em unidades de magnétons de Bohr por molécula do composto, usando-se a Equação 5:

$$M = \frac{Pm \times Ms}{N \times \beta} \quad (5)$$

Sendo  $M$  a magnetização de saturação em unidades de magnétons de Bohr por molécula,  $Pm$  o peso molecular,  $Ms$  a magnetização de saturação,  $N$  o número de Avogadro e  $\beta$  é o fator de conversão para expressar o momento magnético por molécula, sendo igual a  $9,27 \times 10^{-21}$  erg/gauss.

Teoricamente, a magnetização dessas amostras é linearmente crescente à medida que se adiciona zinco nas ferritas tipo espinélio, Figura 7 (linhas pontilhadas), observando-se esse comportamento para as ferritas de Mn-Zn, Co-Zn, LiFe-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn e Mg-Zn, onde todos são íons divalentes.



**Figura 7:** Magnetização de saturação em número de magnétons de Bohr por molécula de vários cristais ferrosespínélios  $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde  $M^{+2} = Mn, Fe, Co, (Li_{0.5}Fe_{0.5}), Ni, Cu$  e  $Mg$  [44], depois de Gorter [45], que também refere Guiland [46].

Mas, experimentalmente, Figura 7 (pontos das linhas contínuas), o comportamento da magnetização em função do incremento da quantidade de zinco não obedece completamente essa teoria e em torno de  $x=0,5$  (mol%) de zinco nos compostos, há um contínuo decaimento nas curvas de magnetização.

Ainda experimentalmente, para as ferritas de Ni-Zn, o intervalo  $0,4 \leq x \leq 0,6$  é aquele onde se tem os maiores valores da magnetização de saturação.

Os íons da camada 3d, como  $\text{Ni}^{+2}$  ( $3d^8$ ) e  $\text{Fe}^{+3}$  ( $3d^5$ ), apresentam magnetização dada pela Equação 6 [47]:

$$M = gS_m\mu_b \quad (6)$$

Onde  $M$  é a magnetização do determinado íon,  $g$  é o fator  $g$  de Landé igual a 2,  $S_m$  é o spin total do íon, sendo  $\frac{1}{2} \mu_b$  o spin de cada elétron desemparelhado e  $\mu_b$  é a constante do magnéton de Bohr igual a  $9,27 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ .

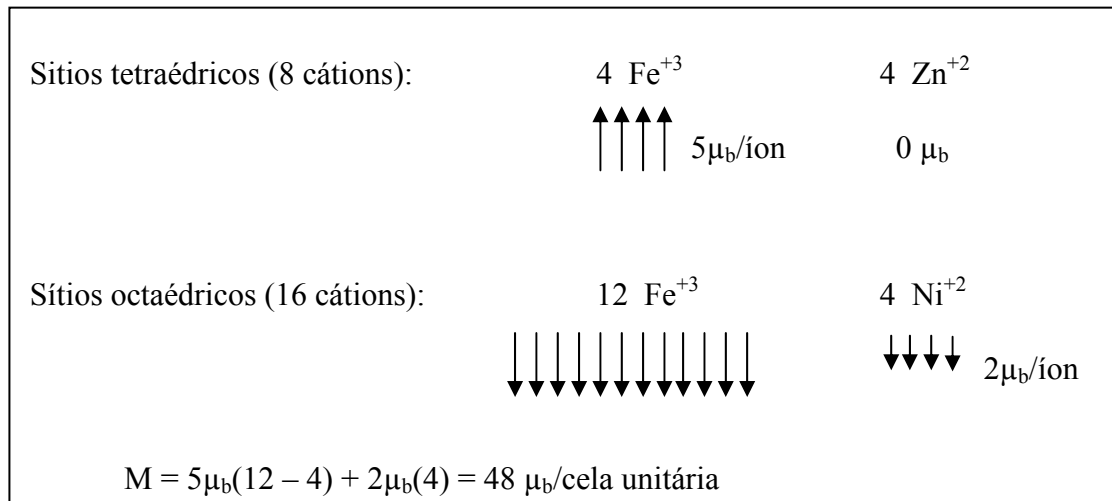
Os íons de metais de transição possuem elétrons desemparelhados na camada 3d. Os espinélios destes íons apresentam desdobramento dos níveis de energia ( $t_g$  e  $e_g$ ) dessa camada, o que favorece uma configuração de spin alto [47].

Assim, a distribuição eletrônica se dá de acordo com as regras de Hund, de modo que para o  $\text{Fe}^{+3}$  têm-se 5 elétrons desemparelhados e para o  $\text{Ni}^{+2}$  2 elétrons desemparelhados, resultando em 5 e 2  $\mu_b$ , respectivamente, de magnetização ( $M$ ).

Nos ferros spinélios, os cátions do sítio tetraedral e do sítio octaedral representam sub-redes antiparalelas de spins. Assim, quando  $x=0$  (Figura 7), os momentos magnéticos dos íons de ferro parcialmente se cancelam um ao outro, pois 8 íons de  $\text{Fe}^{+3}$  ocupam os sítios **A** enquanto outros 8 íons de  $\text{Fe}^{+3}$  e 8 de  $\text{Ni}^{+2}$  ocupam sítios **B**, resultando numa magnetização de 8 íons  $\text{Ni}^{+2}$  já que os 8 íons de  $\text{Fe}^{+3}$  ocupantes das posições **A** anulam os 8 da **B**.

Quando os íons não magnéticos de  $\text{Zn}^{+2}$  são adicionados ao sistema, estes ocupam posições preferenciais no sítio tetraédrico (A) e diminuem a presença dos íons magnéticos de  $\text{Fe}^{+3}$ . Com isso, o efeito de cancelamento dos momentos magnéticos dos spins é diminuído gradativamente até o limite de  $x=1$ , onde todos os íons não magnéticos deveriam teoricamente se localizar no sítio **A** e toda a magnetização seria advinda dos íons da sub-rede octaédrica livres de cancelamento e com máxima contribuição em magnetização.

Dessa forma, no sistema ferros spinélio  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios **A** e **B**, e o efeito de cancelamento de spins já citado, a cela unitária apresenta a seguinte magnetização  $M$  em unidades de magnéton de Bohr para o caso de  $x=0,5$ , Figura 7, onde o níquel ocupa preferencialmente sítios octaédricos e o zinco sítios tetraédricos:



**Figura 8:** Magnetização teórica da cela unitária da ferrita de Ni-Zn, para  $x=0,5$ .

Naturalmente que a cela unitária contendo 8 fórmulas moleculares apresenta uma magnetização de saturação por molécula de  $48\mu_b/8 = 6 \mu_b/\text{molécula}$ , o que pode ser visto na curva teórica para a ferrita de Ni-Zn da Figura 7 (linhas pontilhadas).

Observando-se a figura anterior (Fig. 8) e analisando as demais composições do intervalo  $0,4 \leq x \leq 0,6$ , é possível calcular da mesma maneira (teoricamente)  $M$  da cela unitária, de modo que para  $x=0,4$  têm-se 3,2 íons de Zn e 4,8 íons de Fe no sítio **A** enquanto que em **B** têm-se 11,2 íons de Fe e 4,8 íons de Ni, resultando em  $M = 5\mu_b(11,2 - 4,8) + 2\mu_b(4,8) = 41,6 \mu_b/\text{cela unitária}$ , o mesmo que  $5,2 \mu_b/\text{molécula}$ . Para  $x=0,6$  o valor calculado teoricamente e também encontrado na Figura 7 (linhas pontilhadas) é de  $M = 6,8 \mu_b/\text{molécula}$ .

No limite de  $x=1$  todos os 8 íons  $\text{Zn}^{+2}$  deveriam ocupar as posições tetraédricas e assim os 16 íons de ferro das posições octaédricas, cada um com 5 elétrons desemparelhados e  $M=5 \mu_b$  contribuiriam livremente para uma magnetização resultante de  $80 \mu_b/\text{cela unitária}$ , o mesmo que  $10 \mu_b/\text{molécula}$  (Figura 7, linhas pontilhadas).

Esses valores teóricos são considerados levando-se em conta que todos os íons estão no estado fundamental, sob a temperatura idealizada de 0 Kelvin e com as ocupações das posições da rede espinélio rigorosamente respeitadas pelo íons constituintes [44, 47].

Os pesquisadores discutem [44] que a discrepância observada entre as magnitudes dos valores experimentais e teóricos se deve, principalmente, ao grau de inversão que ocorre por volta de  $x \geq 0,5$ , onde os íons de Zn iniciam a ocupação gradativa dos sítios **B** provocando uma diminuição generalizada da magnetização das ferritas espinélio do sistema  $M_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Além disso, devido ao método de preparação das amostras, pode ocorrer migração de outros íons das posições preferenciais para posições incomuns e a realização de medidas acima da temperatura de 0 K contribuem juntamente com os aspectos da morfologia da microestrutura para obtenção de menores valores de magnetização.

Quanto à microestrutura, os pesquisadores japoneses K. Kondo e colaboradores [48] investigaram seu efeito sobre as propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn. Para tanto, analisaram o sistema  $\text{Ni}_{0,34}\text{Cu}_{0,12}\text{Zn}_{0,56}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$  sintetizado pelo processo cerâmico convencional de mistura de óxidos.

Os autores reportam que as ferritas de Mn-Zn foram inicialmente usadas como núcleo de transformadores, devido à sua elevada permeabilidade inicial, embora tivessem resistividade não muito elevada. Por outro lado, as ferritas de Ni-Zn apresentaram vantagens para a miniaturização de bobinas devido à alta resistividade e boas propriedades magnéticas alcançadas.

Para verificar a relação entre as perdas magnéticas e as características da microestrutura, os autores dividiram as perdas magnéticas em perdas do núcleo ( $P_{cv}$ ), dada pela perda por histerese ( $P_h$ ) e perdas residuais ( $P_r$ ).

Em experimentos com bobinas, usando as ferritas como núcleos na frequência de 50 kHz, verificou-se a relação das perdas com o tamanho médio dos grãos nas amostras onde os mesmos variaram entre 5 e 40 micrômetros. Como resultado, verificou-se que a perda do núcleo pode ser obtida da soma da perda por histerese e a perda residual.

As perdas por histerese diminuíram inicialmente com forte inclinação quando do aumento do tamanho do grão, enquanto que as perdas residuais sofreram leve e constante incremento com o aumento do tamanho de grão. Como resultado dessas interações, a perda do núcleo, que é mais fortemente afetada pela histerese, apresentou uma queda inicial com o aumento do tamanho do grão.

Ao atingir um tamanho médio de grão por volta de 30  $\mu\text{m}$  as perdas por histerese sofreram pouca influência do tamanho do grão enquanto que a perda residual permaneceu com crescimento constante. Isto resultou no aparecimento de um ponto de mínimo no gráfico da perda do núcleo, por volta de um tamanho de grão de 30  $\mu\text{m}$ .

A perda por histerese pode ser atribuída à diminuição do fator pinning das paredes de domínio, ocasionado pela diminuição da região dos contornos originados pelo aumento no tamanho do grão. As perdas residuais não têm sua origem ainda esclarecida, mas sabe-se que ocorre o amortecimento do movimento das paredes de domínio por volta de 50 kHz.

Com respeito à permeabilidade inicial, os resultados mostram que esta diminui com o aumento do tamanho do grão. Este fato não está em concordância com os resultados obtidos para ferritas de Mn-Zn. De acordo com o modelo que explica a relação entre o tamanho de grão e a permeabilidade, esta última deve aumentar com o aumento do tamanho de grão, pois assim aumenta o distanciamento das paredes de domínio.

Para explicar o comportamento contraditório das ferritas de Ni-Zn, os autores afirmam que a existência de poros dentro dos grãos (intragranulares) influencia a permeabilidade.

Com a presença dos poros intragranulares, os grãos agem como fragmentos de grãos e assim, a distância entre paredes de domínios dentro dos grãos seria muito menor que esta mesma distância entre grãos.

Dessa forma, quanto maior o grão mais poros poderá conter, diminuindo a permeabilidade. Observou-se ainda que, a perda por histerese nessa frequência aumentou com a intensidade do campo aplicado para todos os tamanhos de grãos obtidos [48].

Noutro trabalho também desenvolvido por Kondo [34], no qual se realizou a análise das perdas de potência em ferritas de Ni-Zn comparadas as de Mn-Zn, constatou-se que nas ferritas de Ni-Zn pode-se obter até 20 vezes mais no somatório das perdas do que aquele obtido nas ferritas de Mn-Zn.

Analisou-se as amostras de composição  $\text{Ni}_{0,51}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_{0,66}\text{Zn}_{0,23}\text{Fe}_{2,11}\text{O}_4$  preparadas pelo método convencional de metalurgia do pó. A faixa de frequências aplicada ao sistema esteve em torno de 100 kHz-10 MHz, destacando-se que as propriedades elementares das ferritas foram:

**Tabela 2:** Propriedades elementares das ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn [34]:

	Hc (A/m)	$\mu_i$	$\rho_{DC}$ ( $\Omega$ m)
Ni-Zn	40	640	$10^8$
Mn-Zn	21	1660	$10^1$

Sendo Hc a coercividade,  $\mu_i$  permeabilidade inicial e  $\rho_{DC}$  a resistividade elétrica, notando-se uma grande diferença no valor da resistividade da ferrita de Ni-Zn atingindo até  $10^7$  vezes o valor da de Mn-Zn, o que implica numa maior frequência de ressonância para a ferrita de Ni-Zn e possibilidade de se atingir limites superiores de aplicações em frequência antes de mudar de comportamento indutivo para resistivo, o que caracteriza a transição

ressonante do sistema. Ocorrendo essa transição, o material deixa de apresentar permeabilidade magnética e tem suas características dielétricas proeminentes.

Sucintamente, a frequência de ressonância,  $f_r$ , é identificada [49] quando a tensão e a corrente no circuito alimentado estão em fase, pois a indutância atinge seu valor mínimo (zero) e o circuito comporta-se de modo puramente resistivo, iniciando-se logo após a  $f_r$  o aparecimento de reatância capacitiva tendendo a aumentar sob regimes de frequência cada vez maiores e o núcleo antes indutivo passa a ser capacitivo. Observe-se também a Equação 7.

Esse dado é importante em aplicações de alta frequência quando se objetiva miniaturização [9] de componentes, como microtransformadores de tamanho em torno de 5 mm ou outros ultra pequenos dispositivos indutivos de dimensões inferiores a 1 mm para aplicações em até 1 watt (baixa potência) e que apresentam desempenho num espectro específico de frequência (ex. 0,1-1 MHz ou 2-5 MHz).

Observando o trabalho desenvolvido pelos pesquisadores A. Thakur e M. Singh [50], ao empregar o método dos citratos precursores na preparação e caracterização da ferrita  $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ , nota-se que o somatório das perdas ( $\tan\delta$ ) obtido está em torno de 0,1 na faixa de 1-10 MHz, valor este cerca de 10 vezes menor ao apresentado por Purushotam Yadoji [15] com composições de Ni-Zn, mas que converge com as indicações de Kondo [34] quando indicava até 20 vezes para esse parâmetro.

Naturalmente que em função da faixa de frequências há mudanças devido ao fato de que as permeabilidades real e imaginária, variáveis para o cálculo de  $\tan\delta$ , variam com o aumento da frequência.

Para a citada ferrita de Mn-Zn, os valores da constante dielétrica aumentam muito a partir de 1 MHz, atingindo a ordem de algumas dezenas a 10 MHz para todas as amostras sinterizadas nas temperaturas de 900°C-1300°C.

Em contrapartida, Ramesh Peelamedu e colaboradores [6] obtiveram amostras de Ni-Zn com valores ultra-baixos (poucas unidades) de constante dielétrica, o que evidencia a aplicabilidade desta última ferrita para operações em alta frequência, a qual se exige materiais com baixa condutividade elétrica, já que a relação entre constante dielétrica ( $\epsilon$ ), frequência ( $f$ ), condutividade elétrica em regime alternado ( $\sigma$ ) e fator de perdas ( $\tan\delta$ ) é:

$$\epsilon' = \frac{4 \pi \cdot \sigma'_{ac}}{2 \pi \cdot f \cdot \tan \delta} \quad (7)$$

A baixa concentração de íons  $Fe^{2+}$ , que possibilita insuficiente polarização quando o campo é aplicado, baixa densidade e alta porosidade são fatores, segundo os pesquisadores [6], que influenciam na constante dielétrica, sendo o primeiro mais importante e também apontado por Thakur e Singh [50] numa descrição qualitativa sobre a forte correlação entre o mecanismo de condução e o comportamento dielétrico, devendo-se aos saltos de elétrons entre  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  a ocorrência de condução nas ferritas.

Tratando-se da resistividade elétrica, grandeza antagônica à condutividade elétrica, os pesquisadores A. Verma e colaboradores [7], também empregando o método dos citratos precursores, processaram ferritas de Ni-Zn em diferentes composições -  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , com  $x=0,2; 0,35; 0,5$  e  $0,6$ , obtendo os seguintes resultados, em  $\Omega.cm$ , para as temperaturas de  $1100^\circ C-1400^\circ C$ :

**Tabela 3:** Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn [7].

	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	$1,5 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{11}$	$5,2 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$	$1,1 \times 10^5$
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$9,6 \times 10^7$	$2,2 \times 10^8$	$4,9 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,1 \times 10^6$
$Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$	$5,5 \times 10^7$	$1,9 \times 10^8$	$4,8 \times 10^8$	$9,5 \times 10^7$	$1,2 \times 10^6$
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	$1,4 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$2,2 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$	$1,0 \times 10^8$

A amostra  $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$  apresentou valores de resistividade cerca de 10 vezes maiores que as demais, exceto para temperatura de  $1400^\circ C$ , sugerindo uma promissora composição em aplicações para altas frequências onde as perdas por correntes parasitas constituem um parâmetro concernente de contribuição ao aumento do fator de perdas.

Nota-se que as composições  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  e  $Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$  apresentam valores muito semelhantes, especialmente na faixa de  $1100^\circ C-1250^\circ C$  de temperaturas de sinterização. Concluiu-se que as amostras são consideravelmente mais resistivas eletricamente quando comparadas às preparadas pelo método cerâmico convencional.

Esses autores [7] também atribuem ao fato da redução da concentração de íons  $Fe^{2+}$ , além da obtenção de estruturas mais uniformes, o aumento da resistividade, atingindo a elevada ordem de  $10^8-10^{11} \Omega.cm$ .

## 2.7 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

Este tópico descreve as técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades estruturais das ferritas de Ni-Zn em função de sua composição estequiométrica. As técnicas apresentadas são: análise termogravimétrica (TGA/DTG), espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR), difração raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados de DRX foram analisados pelo método de Rietveld. A caracterização eletromagnética com os ciclos de histereses foi obtida pela utilização de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), enquanto que para a permeabilidade e perdas magnéticas utilizou-se um analisador de rede e pelo método de Arquimedes verificou-se a massa específica do material.

### 2.7.1 Análises termogravimétricas (TGA/DTG)

Na técnica TGA ocorre a variação de massa da amostra em função da temperatura e do tempo [13, 20, 51, 52]. Frequentemente são usados três modos distintos na análise termogravimétrica: i) termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo e sob temperatura constante; ii) termogravimetria quase-isotérmica, na qual a amostra é aquecida até uma massa constante em uma série de patamares de temperatura; iii) termogravimetria dinâmica, onde a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado e preferencialmente linear. Assim sendo, com a curva termogravimétrica é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e as quantidades de resíduos que se formam após a queima. Na análise térmica diferencial (DTA), transições que envolvem trocas de calor podem ser detectadas como uma mudança da linha de base ou como picos endotérmicos e exotérmicos. Os picos endotérmicos são associados a reações de fusão como também às reações de decomposição ou dissociação, enquanto os picos exotérmicos referem-se às mudanças de fase cristalina. As análises termogravimétricas (TGA/DTG) das amostras calcinadas a 350°C/3,5 h foram feitas em uma termobalança modelo Shimadzu DTG-60 H. Utilizou-se aproximadamente 10 mg da amostra, aquecidas da temperatura ambiente até 1200°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 30 mL/min.

### 2.7.2 Espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infra vermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (níveis vibracionais) [53]. Tais frequências dependem da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

A espectroscopia na região do infra vermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que coleta os dados variando-se a frequência da luz infra vermelha monocromática. A luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro [53]. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Os espectros de infra vermelho obtidos neste trabalho foram realizados em um espectrofotômetro ABB Bomem, modelo MB 104, operando no modo de transmissão entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$ .

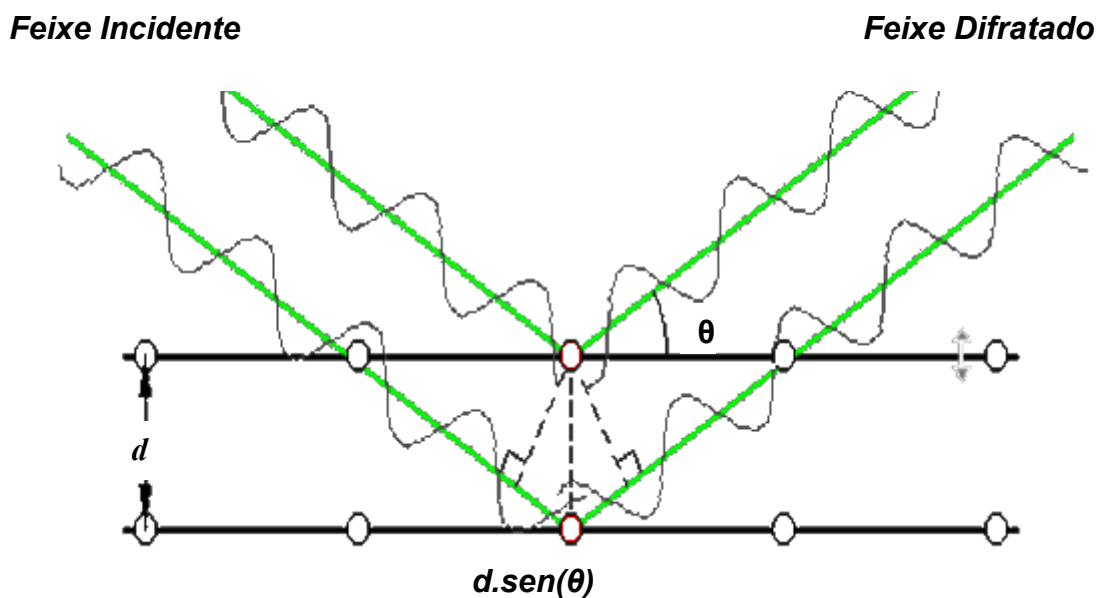
### 2.7.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente [24, 54]. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. É tradicionalmente usada para análises qualitativas e quantitativas de fases com estruturas cristalinas.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, não se observará qualquer

signal de raios X. Este fenômeno é designado como a Lei de Bragg, esta consiste em uma expressão simples (Equação 8), e dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos [24, 54].

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (8)$$



**Figura 9:** Diferença de caminhos entre dois raios incidentes em fase,  $2d\operatorname{sen}(\theta)$ .

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases cristalinas, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, visto que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, além da possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Para obtenção das análises de raios X foi usado um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  de  $1,5418 \text{ \AA}$ , com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA.

## 2.7.4 Análise pelo método de Rietveld

O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos [55, 56]. Estudos das estruturas de supercondutores, materiais magnéticos, zeólitas e outros, são representativos das diversas aplicações importantes do método de Rietveld, tanto com dados de difração de raios X quanto de difração de nêutrons.

Este método pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de cela e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

Para o método Rietveld fez-se necessário a construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural [12, 20, 55]. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: a) simetria do grupo espacial, b) posições atômicas, c) posições de ocupação e d) parâmetros de rede.

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado [55].

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são: a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral. b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria,  $2\theta$  zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos  $2\theta$ , b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de

eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos.

A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X. Foram adequados padrões teóricos para a fase cúbica espinélio do sistema ferrita  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para  $0,4 \leq x \leq 0,6$ .

O refinamento permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todos os padrões de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparados aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas.

As análises realizadas por refinamento neste trabalho puderam ser avaliadas pela observação da plotagem dos padrões calculado e observado. Os programas utilizados para o tratamento matemático por Rietveld disponíveis no mercado são, entre outros, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan e Maud. Nesta dissertação o programa utilizado foi o Maud versão 2.044.

#### 2.7.4.1 Fundamentação

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo,  $R$  é definido como [55]:

$$R = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (9)$$

Em que  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade observada (experimental) no  $i$ -ésimo passo do difratograma,  $y_{cal}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo enquanto a somatória deles estende-se ao grupo inteiro de todos os pontos do difratograma que se deseja ajustar.

O progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são os parâmetros obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. As

aproximações numéricas usadas no método de Rietveld para estimar a validade do refinamento, são obtidas a partir das equações:

$$R_B = \frac{\sum |I_k('obs') - I_{ki}(calc)|}{\sum |I_k(obs)|} \quad (10)$$

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (11)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i(y_i(obs) - y_i(calc))|^2}{\sum w_i |y_i(obs)|}^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Em que  $I_k$  é a intensidade atribuída da k-ésima reflexão de Bragg ao fim do ciclo do refinamento, enquanto  $R_{WP}$ ,  $R_B$ ,  $R_{EXP}$  são valores calculados do desvio padrão. Nas equações acima os termos *(obs)* e *(calc)* são referentes aos valores observados e calculados, respectivamente. Na equação 10 o valor observado é ressaltado em virtude da intensidade de Bragg ( $I_k$ ) ser raramente observada diretamente; mas valores otimizados de  $I_k$  são obtidos do total das intensidades observadas em uma mistura de reflexões sobrepostas individualmente, de acordo com as razões destes no teste padrão calculado.

De um ponto de vista puramente matemático, a equação 12 é a que melhor reflete a evolução do refinamento, visto que considera o erro associado a cada valor da intensidade.

O resíduo  $R_{WP}$  considera o erro associado a cada valor da intensidade uma função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação  $w(2\theta)$ : em que  $w(2\theta_i) = 1/[\text{variação de } y_i(\text{obs})] = 1/y_i(\text{obs})$ . Outro parâmetro a considerar é o S, que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$R_{EXP} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w(2\theta_i) y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$S = \left[ \frac{R}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (14)$$

Em que N é o número de observações e P o número de parâmetros. De acordo com a literatura quando mais próximo de 1 for o valor S melhor é a aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real [55].

Em todos os casos deve-se considerar que um valor muito pequeno de S pode ser devido a um alto valor de  $R_{EXP}$ , devido a tempos de recolhimento dos dados insuficientes. Contudo, os valores obtidos por esses parâmetros constituem um guia eficiente para decidir se o ajuste é ou não satisfatório.

Os valores de  $R_{WP}$  para bons resultados são entre 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam entre 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste, compara-se o valor final de  $R_{WP}$  com o valor do erro esperado.

O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas conforme mostrado na equação 8, onde o denominador contém a soma das intensidades observadas, e quanto maior a intensidade no intervalo menor será o resíduo.

Os fatores que modificam  $R_{WP}$  são as diferenças na forma dos picos (como largura) e a estatística da radiação de fundo.  $R_B$  é menos afetado pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

### 2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações morfológicas e químicas de diversas amostras. O seu funcionamento consiste em incidir um feixe fino de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE, ou seja, imagem de elétrons retroespalhados [24, 54]; ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de fluorescência de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As micrografias das composições ferritas estudadas neste trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com microanálise, modelo Shimadzu SSX-550 (Figura 10) de resolução até 3,5 nm, ampliação 5-300.000 vezes, voltagem de aceleração na faixa 0,5-30 kV, além de metalizador modular de alto vácuo IC-50 para a preparação das amostras.



**Figura 10:** Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.

### 2.7.6 Magnetômetro de amostra vibrante (MAV)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) foi desenvolvido inicialmente por S. Foner por volta de 1955 [57], valendo-se a Lei de Faraday como princípio de funcionamento.

O MAV é um dos tipos de magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Na Figura 11 mostra-se o diagrama representativo de um MAV.

Fazendo-se uma amostra vibrar a uma frequência  $f$ , é induzida uma voltagem alternada nas bobinas de detecção. Esta voltagem é dada por  $E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft)$ , onde  $\sigma$  é momento magnético da amostra,  $G$  é função da geometria das bobinas de detecção e  $A$  é amplitude de vibração [57].

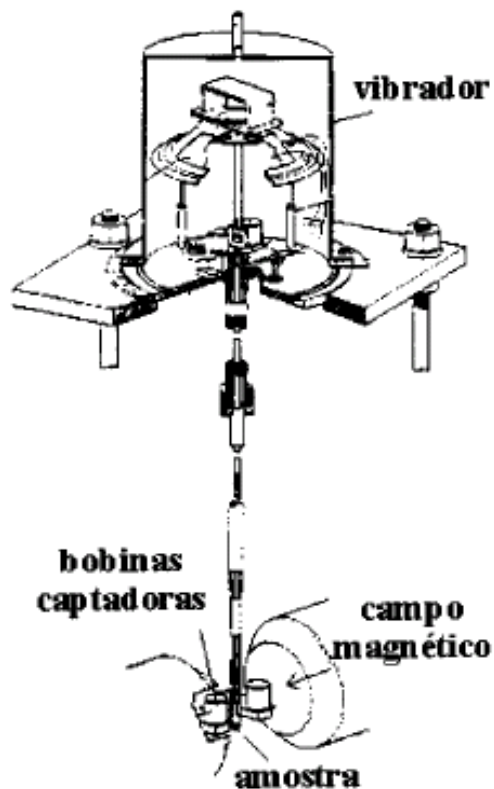
A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo é aplicado perpendicular à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada a um alto falante. Para o sinal de vibração que alimenta o alto falante usa-se uma senóide de amplitude 2 V com frequência de 70 Hz. Nas bobinas, as quais recebem o campo fixo, ocorre a variação do fluxo magnético. Quando a amostra vibra e passa pelas bobinas, as mesmas param de receber o campo já existente e então provoca a variação do campo. A voltagem que é induzida nas bobinas vai diretamente para o *lock-in*. Este sinal será proporcional ao movimento, amplitude e frequência de vibração. A magnitude do sinal induzido pela amostra nas bobinas captadoras depende somente de suas propriedades magnéticas.

O potencial induzido (voltagem) do amplificador *lock-in* e o campo magnético aplicado a partir de um gaussímetro vão para um computador. O gaussímetro trabalha de acordo com o efeito Hall. Partindo-se da aquisição dos dados armazenados no computador, obtêm-se o gráfico do momento magnético da amostra em função de  $H$ .

A calibração do sistema pode ser feita usando-se um material magnético que tenha a temperatura crítica acima da temperatura ambiente, tais como: Co, Fe e Ni [57]. Para obtenção das histereses das amostras estudadas neste trabalho foi usado como material de calibração o Ni. A calibração permite que seja feita a conversão do sinal medido em volts para magnetização em  $\text{Am}^2/\text{Kg}$  [57].

Para o MAV, destaca-se os seguintes detalhes: a medida de magnetização feita com o deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições não oriundas da amostra e a medida é realizada com o auxílio de detecção síncrona, usando-se um amplificador lock-in, o que proporciona um grande aumento de sensibilidade.

O MAV descrito neste trabalho foi desenvolvido com autonomia para medir  $M \times T$  em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K e em campos magnéticos de até 15 kOe. Além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -15 a 15 kOe na mesma região de temperatura. O MAV foi montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) desta instituição de ensino (UFRN), tendo a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares. A Figura 11 mostra um diagrama de MAV.



**Figura 11:** Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante.

### 2.7.7 Analisador de redes

O analisador de redes é um equipamento que pode aferir e testar vários dispositivos [58], entre os quais citam-se: diplexadores, filtros, acopladores, pontes, divisores, combinadores, circuladores, atenuadores, adaptadores, cargas, circuitos abertos, curtos, cabos, linhas de transmissão, guias de onda, ressoadores, dielétricos, antenas, chaves, transformadores, multiplexadores, misturadores, multiplicadores, moduladores e osciladores.

Sendo assim, dispositivos ativos e passivos podem ser testados e avaliados no que se refere, por exemplo, à impedância e à resposta para operação em determinada faixa de frequência ou mesmo uma específica. A impedância  $Z$ , constituída de parte real (resistência) e imaginária (reatância indutiva ou capacitiva) determina a relação entre a tensão e a corrente da fonte de excitação.

No analisador de rede [58], a fonte para excitação incide seu sinal no dispositivo sob teste. Quando o dispositivo está sendo excitado pela fonte, parte do sinal é refletido e parte transmitido. Num dispositivo de separação de sinais há uma comparação e assim os sinais incidente, refletido e transmitido são comparados, seguindo para um receptor ou detector de modo a produzir um resultado final que se apresenta no processador ou display.

Nos equipamentos mais tradicionais a fonte é separada do receptor, compondo-se o sistema de dois módulos. São usados comumente osciladores tipo VCO e com sistemas de varredura sintetizados. A faixa de utilização desses equipamentos é função da capacidade ou não de se atingir frequências mais elevadas por parte do oscilador e também da capacidade do sistema de detecção.

O sistema de separação do sinal, onde ocorre a medição da relação entre os sinais, é formado por um divisor e um acoplador. O divisor é usualmente resistivo, não direcional e de banda larga. O acoplador é direcional, de baixas perdas, boa isolamento, diretivo e com desempenho de tal modo que seja propícia a captação de baixas frequências.

A segunda função do sistema de separação do sinal é a de separar os sinais incidente e refletido, na onda que incide sobre o dispositivo. Novamente, o acoplador é direcional, tendo baixas perdas e alta isolamento de retorno. Como existe grande dificuldade de fazer este dispositivo em banda larga, pontes de impedância complexa são comumente usadas.

As pontes são muito usadas para se medir reflexão porque elas podem trabalhar numa faixa muito larga de frequências.

Modernos medidores possuem fonte integrada com receptor e condição de amplitude e fase. Todos esses sistemas citados anteriormente estão embutidos no analisador de redes modelo HP 8714C, com varredura em frequência no intervalo 300 kHz - 3 GHz.

Antes de qualquer medição se efetua a calibração do instrumento, sendo importante ser feita para cada frequência ou faixa de frequência a ser analisada. Na calibração é utilizada uma carga casada ( $50 \Omega$ ), um curto-circuito e um circuito aberto. Esses componentes são padronizados e fornecidos pelo próprio fabricante como um kit de calibração.

As medições de impedância complexa podem ser realizadas nos formatos de carta de Smith ou magnitude de impedância [58], ambos fornecendo os mesmos valores no conjunto de dados finais, tendo como diferença apenas o modo de visualização dos resultados enquanto se realizam as medidas. A aquisição dos dados armazenados na memória do analisador é feita pelo drive de disco flexível disponível no equipamento.

O arquivo dos dados fornecidos ao fim da leitura é plenamente possível de ser tratado por aplicativos como bloco de notas ou mesmo Microsoft Office Excel. A Figura 12 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho para as medidas de impedância e por conseguinte, obtenção da permeabilidade e perdas magnéticas dos toróides.



**Figura 12:** Analisador de redes modelo HP 8714C.

Alguns pesquisadores tem feito uso desse equipamento (analisador) para medições em toróides configurados como filtros passivos [8], caso semelhante ao deste trabalho, e noutras configurações, como transformadores [59].

---

---

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

---

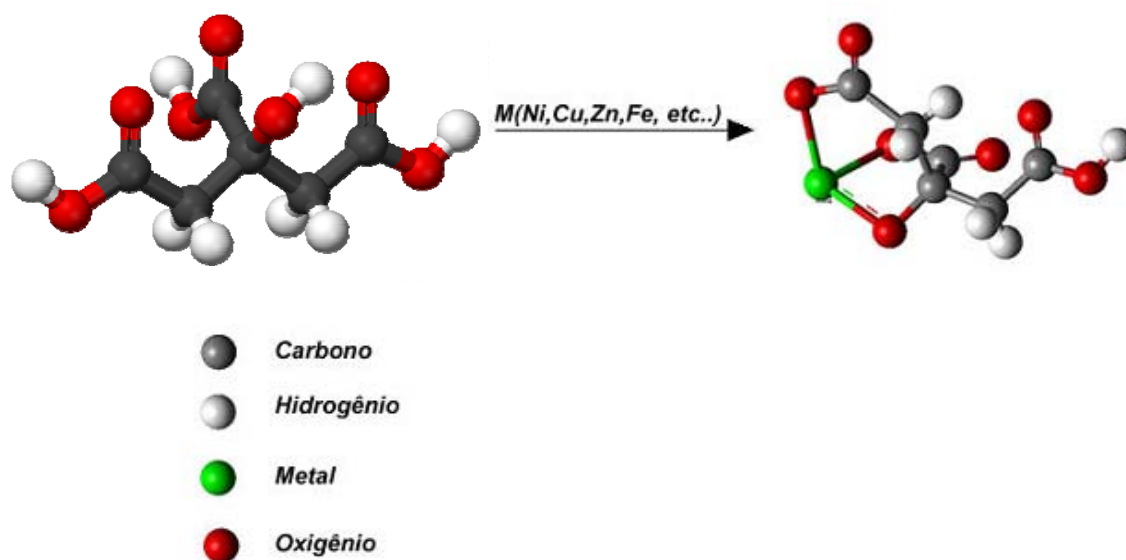
---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES

Este método se baseia na habilidade que certos ácidos hidróxi-carboxílicos (exemplo, ácido cítrico) têm para se coordenar com íons metálicos aumentando a homogeneidade na mistura mesmo com vários cátions dissolvidos como sais em meio aquoso [37]. Como o ácido cítrico é fraco, com três carboxilas e um grupo hidroxila, este tem os átomos de oxigênio eletronegativos interagindo com íons metálicos eletropositivos. Em temperaturas relativamente baixas (30-80°C), os precursores podem formar uma única fase homogênea. Os reagentes de partida são os nitratos metálicos e o ácido cítrico, sendo todos dissolvidos em água destilada na razão estequiométrica de 1:3, respectivamente. A solução formada é aquecida sob agitação magnética a 80°C por 2 h. Durante esse aquecimento forma-se um citrato precursor com alta viscosidade, que exhibe fortes interações de coordenação [60].

Os pós cerâmicos produzidos pelo método dos citratos precursores são determinados principalmente pela morfologia do “puff”. Portanto, são preferidos “puff” com alta porosidade e fragilidade para a produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados. A Figura 13 exemplifica o processo do citrato precursor (ácido cítrico + metal) [20]:



**Figura 13:** Representação do método dos citratos precursores.

Calcinando-se o citrato precursor em temperaturas relativamente baixas (300 – 400°C) ocorre a decomposição do complexo levando à precipitação de óxidos de íons metálicos eletropositivos devido à interação deles com os átomos de oxigênio eletronegativos.

Dessa maneira é formada uma fase única com estequiometria controlada [20]. O aquecimento do citrato precursor causa a expansão do material pelo aprisionamento de gases como vapor de água, dióxido e monóxido de carbono. O resultado final desta pirólise, é um material (“Puff”) semi-carbonizado, marron dourado, mostrando reticulado macroscópico e frágil [7, 17, 50].

Dentre algumas vantagens do método ressalta-se:

- ✓ Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- ✓ Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- ✓ Pós cerâmicos com partículas muito finas de estrutura cristalina bem definida;
- ✓ Simplicidade de processamento.

Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo do citrato precursor, tal como a grande perda de massa e a decomposição do material orgânico durante a calcinação, podendo produzir uma rápida difusão levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados, exigindo o controle da velocidade de decomposição térmica para melhorar o processo [50].

Contudo, esse método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade, pois o processo pode ser empregado na obtenção de diversos materiais com diferentes estruturas, efetuando-se simples ajustes de variáveis [13, 61].

### **3.1.1 Obtenção dos citratos de ferro, níquel e zinco.**

Dois procedimentos preliminares foram realizados para a obtenção de uma fase ferrita  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) via método dos citratos precursores. Estes são: a síntese, separadamente, dos citratos metálicos e as misturas estequiométricas destes sob aquecimento a 80°C/2 h. Os reagentes utilizados para a síntese dos citratos precursores de ferro, níquel e zinco são os descritos na Tabela 4 abaixo:

**Tabela 4:** Reagentes usados na síntese das ferritas  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ).

Reagentes	Pureza	Origem
Ácido cítrico Anidro	99,50%	Nuclear
Nitrato férrico nona hidratado	98,00%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	99,99%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Zinco hexahidratado	99,00%	Sigma-Aldrich

Para a pesagem das massas utilizou-se uma balança modelo Tecnal P236-SP, com precisão de milésimos de grama.

A Figura 14 mostra um diagrama de blocos, no qual estão esquematizados os procedimentos de síntese via método dos citratos precursores. O processo foi iniciado dissolvendo-se uma massa de ácido cítrico em uma quantidade mínima de água destilada.

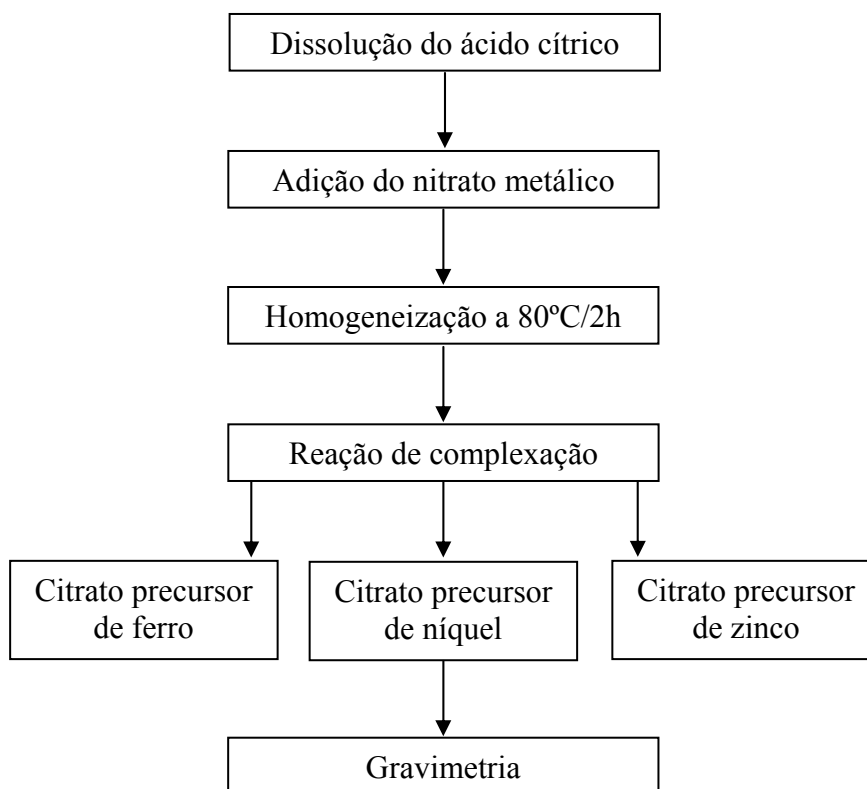
O sistema (ácido cítrico + água) foi submetido a um aquecimento de 70°C num agitador magnético, sendo adicionada em seguida uma determinada quantidade de massa de nitrato de ferro. Esse novo sistema (ácido cítrico + nitrato de ferro + água) foi aquecido em 80°C/2 h para formar a reação de complexação do metal ferro com o ácido cítrico produzindo o complexo de citrato de ferro.

A solução final foi filtrada para a remoção de impurezas e estocada em frasco limpo e abrigado em ambiente seco e sem claridade. O mesmo procedimento foi seguido para se obter os complexos dos citratos de níquel e zinco.

A razão estequiométrica do metal para o ácido cítrico foi de 1:3 (mol%). Durante o armazenamento, ao utilizar as soluções dos citratos, observou-se desprendimento de gases, referentes a  $CO_2$  e  $O_2$ .

O procedimento final da síntese dos citratos foi a etapa de gravimetria. Nessa etapa verificou-se a quantidade da massa de óxido metálico em 1 g do citrato metálico para cada um dos respectivos citratos.

O resultado foi de 0,0620 g para o citrato de ferro, 0,0624 g para o de níquel e de 0,0709 g para o citrato de zinco.



**Figura 14:** Diagrama de blocos para o método de síntese dos citratos.

A síntese de cada composição estequiométrica ocorreu misturando-se primeiramente os citratos de ferro, níquel e zinco. A solução foi submetida a uma temperatura de 80°C/2h sob agitação magnética.

Durante esse aquecimento ocorreu a vaporização de alguns gases e formou-se uma fase homogênea entre os citratos metálicos.

Após a homogeneização, o sistema foi calcinado em um forno modelo EDG-3PS cumprindo-se a programação descrita na Tabela 5. Durante a calcinação ocorreu a degradação dos compostos orgânicos e formou-se um pó fino e homogêneo.

Depois dessa etapa, uma amostra de cada composição foi separada e encaminhada para as análises: termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infra vermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de medidas magnéticas nas amostras com o uso de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

**Tabela 5:** Patamares de temperatura e tempo de calcinação na síntese dos pós de  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) a  $350^\circ\text{C}/3,5$  h.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Taxa de aquecimento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	Tempo de calcinação (min)
130	5	60
220	5	60
350	5	210

### 3.1.2 Síntese e sinterização do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $0,4 \leq x \leq 0,6$ .

Para a obtenção da fase  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , misturou-se e homogeneizou-se os citratos precursores de ferro, níquel e zinco. A mistura foi submetida à temperatura de  $80^\circ\text{C}/2$  h com agitação magnética. Os pós produzidos pelo método dos citratos precursores foram obtidos a  $350^\circ\text{C}/3,5$  h, sendo também analisados por TGA, FTIR, DRX, MEV e MAV.

Após a obtenção dos pós, estes foram desagregados macerando-se em almofariz de ágata e peneirando-os em malha de 325 (ABNT). Em seguida, os pós receberam carga de 4 toneladas em prensagem uniaxial numa prensa hidráulica, Figura 15, sendo compactados numa matriz de aço ferramenta, Figura 16, e assumindo a forma de pastilhas e toróides.



**Figura 15:** Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides.



**Figura 16:** Matriz de aço ferramenta utilizada na conformação dos toróides.

As pastilhas foram sinterizadas por 2, 3 e 4 horas, sob razão de aquecimento de 5°C/min, nas temperaturas de 1100°, 1150° e 1200°C num forno tubular modelo Termolyne FE50RP com controle de atmosfera. Os toróides foram sinterizados a 1150°C/2 h nas mesmas condições.

A atmosfera de sinterização foi controlada realizando-se vácuo no início do processo por 10 minutos e seguiu-se injetando o gás inerte argônio, sob fluxo médio de 1 litro/minuto.

Todas as composições estequiométricas  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) foram sinterizadas em atmosfera de argônio com o objetivo de reproduzir a fase ferrita com melhores propriedades estruturais e magnéticas.

As amostras obtidas em forma de pastilha nas temperaturas 1100°, 1150° e 1200°C foram analisadas por difração de raios X (DRX) seguida pelo método de refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de histerese magnética por magnetometria de amostra vibrante (MAV) e medidas de massa específica comumente realizadas pelo método de Arquimedes.

Para se revelar a microestrutura observável por MEV, as amostras receberam um ataque químico por ácido fluorídrico comercial (sem diluição), de ação rápida (~ 3 s). Esta etapa se deu após o desbaste com lixas d'água e polimento com grãos de alumina (0,5 μm) em solução aquosa.

As massas dos corpos sinterizados foram pesadas primeiramente com as amostras secas, imersas e por último úmidas, aplicando por fim a equação a seguir, para obtenção do valor da massa específica:

$$\rho = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{úmido}} - P_{\text{imerso}}} \times \rho_{\text{água}} \quad (15)$$

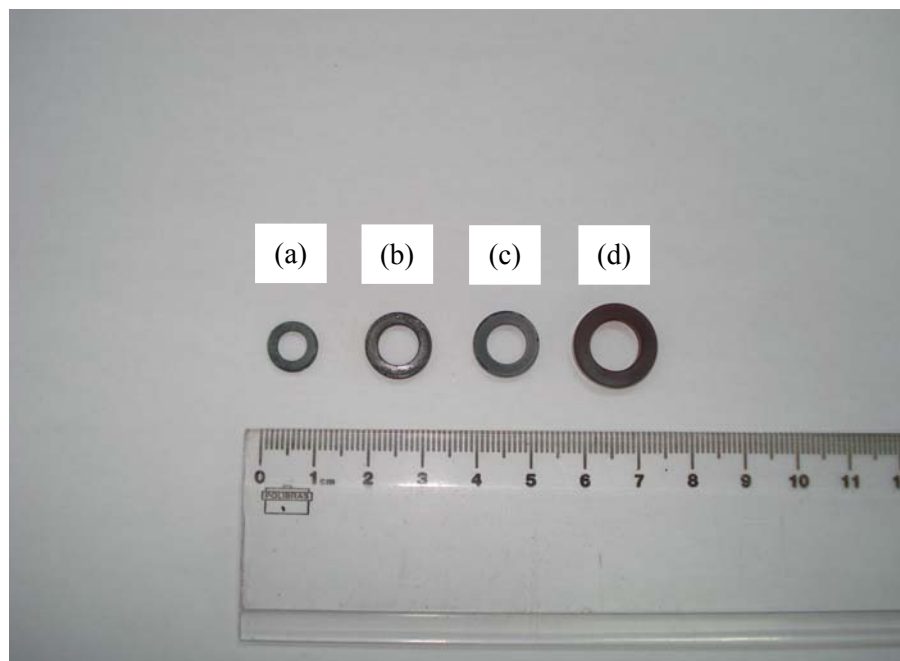
Onde  $\rho$  é a massa específica obtida da amostra,  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água, uma vez utilizada como líquido de imersão para o material e  $P_{\text{seco}}$ ,  $P_{\text{úmido}}$  e  $P_{\text{imerso}}$  são, respectivamente, as massas pesadas a seco, úmido e imerso.

As amostras obtidas em forma de toróides na temperatura de 1150°C/2 h, Figura 17, foram analisadas num analisador de rede modelo HP 8714C para verificação da permeabilidade e perdas magnéticas em alta frequência (300 kHz - 200 MHz).

A Tabela 6 apresenta as características dos enrolamentos feitos nas três composições das ferritas de Ni-Zn e as dimensões físicas dos materiais sinterizados em forma de toróides, dados concernentes para o cálculo da permeabilidade e perdas magnéticas (eq. 1-4).

As espiras dos enrolamentos nos toróides foram realizadas com fio de cobre AWG 35.

O diagrama de blocos da Figura 18 ilustra o procedimento seguido para sintetizar o sistema ferrita  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $0,4 \leq x \leq 0,6$ .



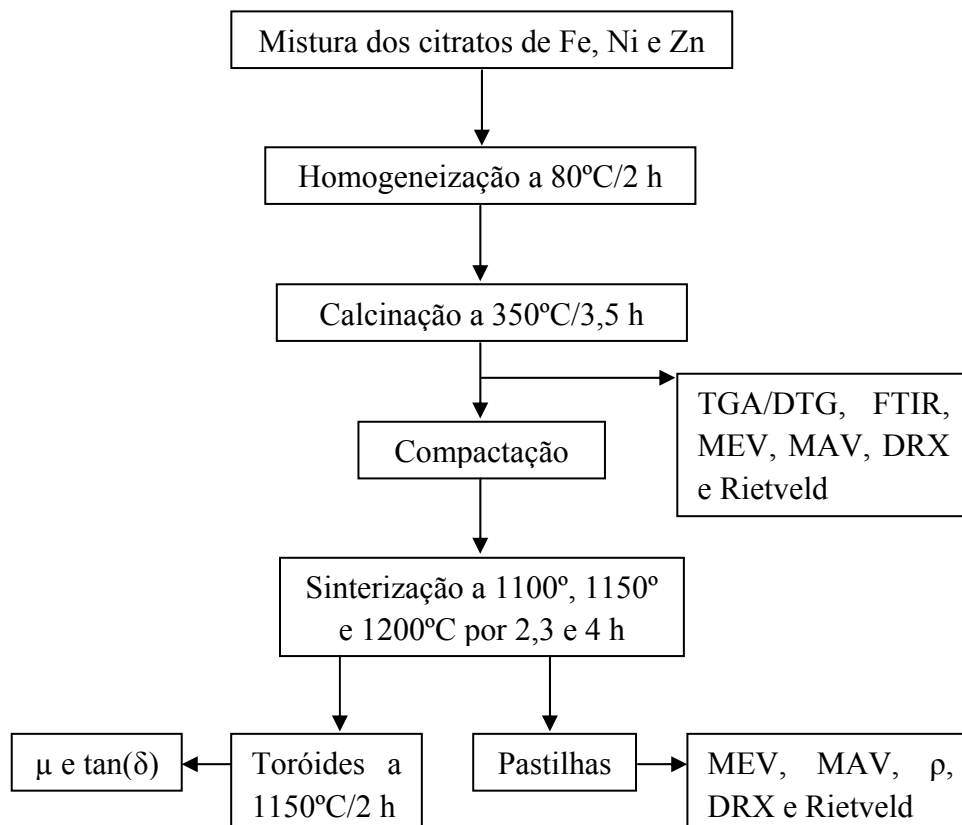
**Figura 17:** Toróides sinterizados a 1150°C/2 h nas composições (a)  $x=0,6$ , (b)  $x=0,5$ , (c)  $x=0,4$  e o corpo verde obtido imediatamente após a prensagem (d).

**Tabela 6:** Características dos enrolamentos e dimensões físicas dos toróides após sinterização das composições  $x=0,6$ ,  $0,5$  e  $0,4$  à  $1150^{\circ}\text{C}/2$  h.

Composição	n° de espiras (N)	Resistência em corrente direta ( $\Omega$ )	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Perímetro médio (mm)	Área média ( $\text{mm}^2$ )
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	19	0,36	5,6	9,3	23,4	3,4
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	20	0,40	7,5	12,4	31,2	5,3
$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22	0,44	7,0	11,8	29,7	5,6

Ressalta-se que a retração linear do diâmetro interno dos toróides sinterizados foi próxima de 41% para  $x=0,6$ , 21% para  $x=0,5$  e 26% para  $0,4$ . O diâmetro interno do corpo verde é de 9,5 mm.

Síntese e sinterização do sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  para  $0,4 \leq x \leq 0,6$ :



**Figura 18:** Diagrama de blocos para a síntese e sinterização das ferritas de Ni-Zn.

---

---

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

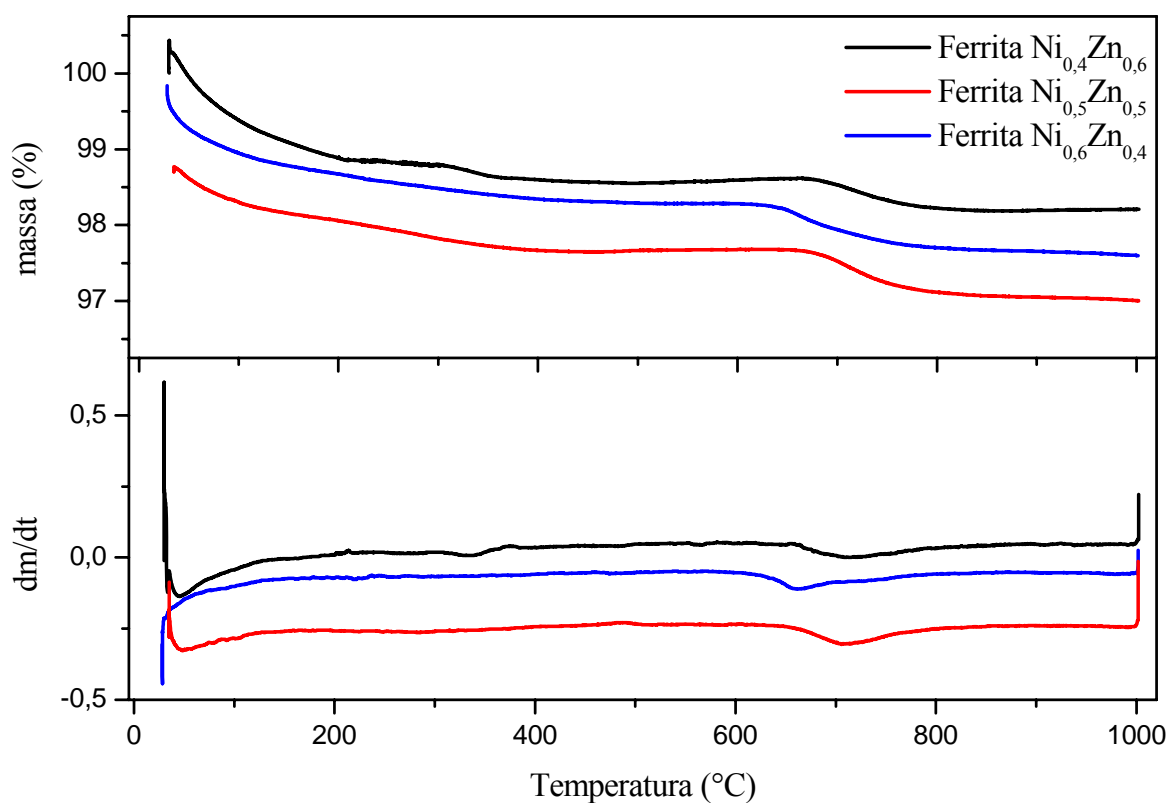
---

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os materiais de Ni-Zn foram calcinados a 350°C durante 3,5 horas. Os pós de diferentes composições estequiométricas foram analisados por TGA/DTG (análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial), Figura 19. As curvas TGA/DTG mostram informações semelhantes sobre o mecanismo de decomposição, no qual observa-se a ocorrência da perda de massa em diferentes estágios.



**Figura 19:** TGA/DTG das amostras calcinadas a 350°C/3,5 h.

Observando-se as curvas de TGA, nota-se uma perda de massa que ocorre em três etapas abaixo de 750°C. Na primeira etapa, por volta de 28-300°C, observa-se uma pequena variação de perda de massa em torno de 1,5%, determinada com a ajuda da curva DTG, atribuída à saída de material volátil (moléculas de água).

Uma vez que a calcinação foi realizada a 350°C, a massa perdida abaixo dessa temperatura está relacionada com a reabsorção de água, devido à armazenagem do pó calcinado ter sido mantida sob temperatura ambiente, facilitando a adsorção de água.

Na segunda fase de decomposição, entre 300-600°C é observada a ocorrência da eliminação de orgânicos voláteis com perda de massa de 1,7%. A terceira fase ocorreu com uma perda de massa de 2,4% na faixa de temperatura entre 600-850°C. Tanto a segunda quanto a terceira etapa de perdas, ambas estão relacionadas à decomposição dos resíduos de nitratos e carbonatos.

Demais componentes como o NO, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e o H<sub>2</sub> podem acompanhar a volatilização com uma maior perda de massa.

Observa-se que as curvas de TGA e DTG são parecidas para as 3 composições e os rendimentos cerâmicos obtidos são altos, sendo maior para a ferrita de Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub> (98,8%), a qual tem a maior porcentagem em massa na composição. Observando-se a análise DTG é possível verificar que a menor taxa de perda de massa (máxima degradação oxidativa) ocorreu na curva referente à composição ferrita de Ni<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>. Contudo, para essa amostra, suas curvas experimentais deveriam estar mais próximas das demais, pois desde o início da análise algum fator influenciou para que a porcentagem em massa ultrapassasse o nível 100%, mascarando uma pequena parte da perda de massa.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA VERMELHO (FTIR)

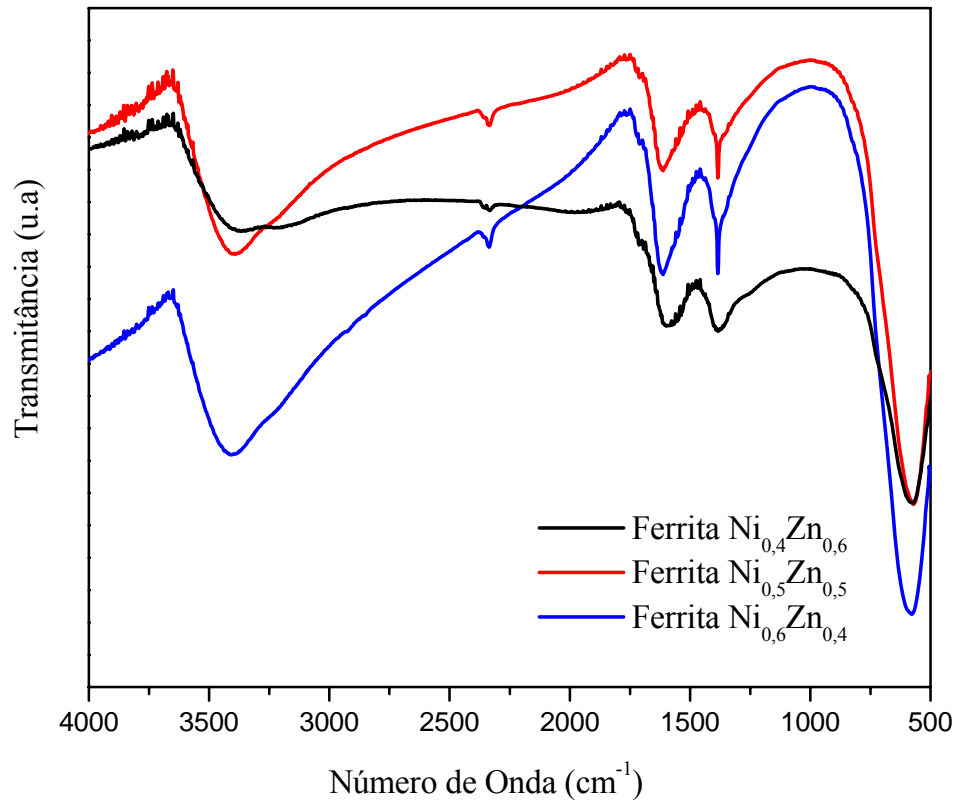
Na Figura 20 são observadas as análises de infra vermelho na faixa de 4000-500 cm<sup>-1</sup> para as três composições de ferritas de Ni-Zn.

A análise dos espectros mostra uma banda larga em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> referente aos estiramentos de grupos OH<sup>-</sup> dos citratos (principalmente) e de moléculas de água adsorvidas nas cadeias orgânicas em decomposição.

Na Tabela 7 estão descritos os estiramentos de vibrações dos complexos de citratos metálicos após calcinados a 350°C/3,5 h.

A discreta banda de absorção em torno de 2335 cm<sup>-1</sup> corresponde a traços de moléculas de CO<sub>2</sub> advindos da atmosfera de decomposição ou adsorvidos da atmosfera ambiente durante o manuseio e armazenagem ou ainda do aprisionamento em forma de microbolhas no material. O estiramento C=O do grupo carboxilato (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) é confirmado ao se observar a

absorção por volta de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  reforça a presença de água adsorvida nas amostras [16].



**Figura 20:** FTIR das amostras calcinadas a  $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{h}$ .

No intervalo de  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , as bandas do infra vermelho dos sólidos são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal.

As principais faixas nesse intervalo ( $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) correspondem a estiramentos  $\nu_1$  e  $\nu_2$ , respectivamente, de sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina.

Geralmente, o estiramento mais intenso é observado no intervalo entre  $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico  $M_{\text{tetra}} \leftrightarrow \text{O}$ , enquanto que a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre  $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$  [16] é atribuída ao estiramento metal-oxigênio nas posições octaédricas.

A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores atribuídos de comprimento de ligação mais curto em tetraedros do que em octaedros [16].

**Tabela 7:** Atribuição das bandas referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do infra vermelho das amostras de composição  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x=0,4; 0,5; 0,6$ ), calcinadas a  $350^\circ C/3,5$  h.

Nº de onda/ $cm^{-1}$ (literatura) [16]	Nº de onda/ $cm^{-1}$ (neste trabalho)	Atribuição
3600 - 3000	3410	$\nu$ O-H (citrato)
2900-1450	2335	$\delta$ $CO_2$
1600	1605	$\delta$ H-O-H
1400	1385	$\nu$ $CO_2^-$
600- 550	560	$M_{tetra} \leftrightarrow O$
450 – 385	não observado	$M_{octa} \leftrightarrow O$

$\nu$ : estiramento,  $\delta$ : deformação axial.

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

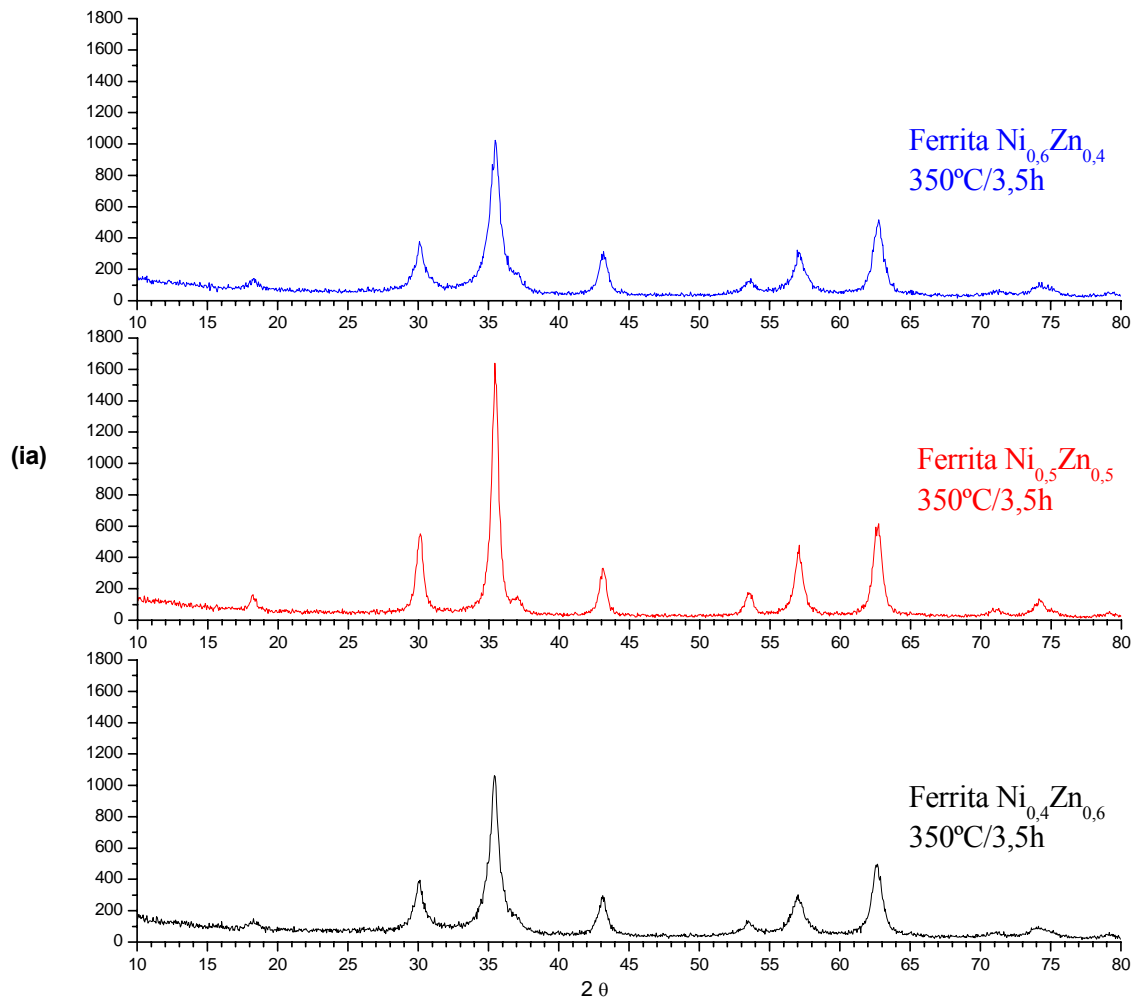
As ferritas de Ni-Zn foram identificadas quanto à sua estrutura cristalina pelos difratogramas de raios X. Na Figura 21 são observados os padrões de difração de raios X obtidos dos pós das amostras de  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para as composições  $x=0,4, 0,5$  e  $0,6$ , calcinadas em atmosfera ambiente a  $350^\circ C/3,5$  h.

Nesta temperatura, independente da concentração utilizada ocorre a formação de fase única do tipo espinélio. Isso indica que o método empregado na síntese dessas composições é eficiente para o processamento dessas cerâmicas.

Através do tratamento dos dados de raios X pela técnica de refinamento Rietveld é possível extrair informações detalhadas sobre os parâmetros da estrutura cristalina obtida.

A análise por Rietveld confirma a formação da fase tipo espinélio (100%) para todas as composições. Na Tabela 8 observam-se os parâmetros de rede e o tamanho médio de cristalitos, notando-se que o incremento da concentração de zinco aumenta o volume da cela unitária de  $585,79 \text{ \AA}^3$  ( $x=0,4$ ) para  $587,98 \text{ \AA}^3$  ( $x=0,6$ ). O tamanho médio de cristalito foi da ordem de alguns nanômetros, 12 nm para as composições  $x=0,4$  e  $x=0,6$  e 21 nm para  $x=0,5$ .

Dentre as três composições, a concentração  $x = 0,5$  apresenta maior cristalinidade e isto é observado pela intensidade do pico principal, Figura 21, que é mais notável sugerindo maior tamanho de partícula confirmado pelo refinamento, Tabela 8.



**Figura 21:** Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 350°C/3,5 h.

**Tabela 8:** Análise de Rietveld das composições calcinadas a 350°C/3,5 h.

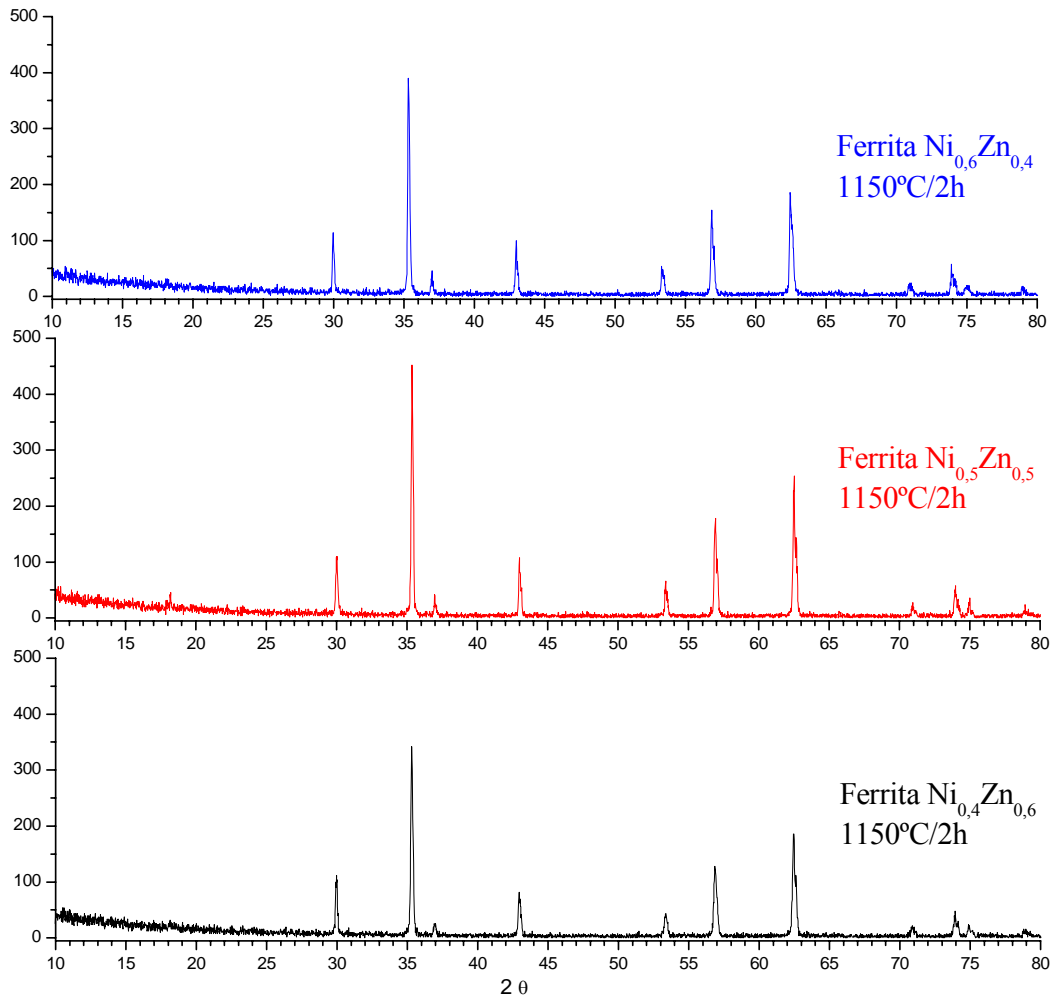
$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x$	% FE	Par. Rêde (Angstrom)	T.C. (nm)	Sig.	Rw
<b>X = 0,4</b>	100	8,3672	12	1,31	13,45
<b>X = 0,5</b>	100	8,3777	21	1,22	12,94
<b>X = 0,6</b>	100	8,3776	12	1,28	12,91

**%FE= Porcentagem de fase espinélio, Sig.= Otimização de refinamento, Rw= indicador de convergência numérica.**

As composições calcinadas a 350°C/3,5 h foram prensadas e sinterizadas nas temperaturas de 1100°, 1150° e 1200°C/2 h em atmosfera de argônio.

Observa-se a formação de fase única tipo espinélio independente da concentração de zinco a partir de 1150°C/2 h, Figura 22. O espectro de raios X da composição x=0,5 obteve

maior cristalinidade. Na Tabela 9 são observados os dados da análise por Rietveld, verificando-se que na sinterização a 1150°C/2 h ocorreu o aumento do volume da cela unitária atingindo 590,04 Å<sup>3</sup> para x=0,5, devido às alterações dos parâmetros de rede. O tamanho médio do cristalito da composição x=0,5 foi de 1689 nm, enquanto que para as composições x=0,4 foi de 945 nm e para x=0,6 608 nm, confirmando a maior cristalinidade da composição x=0,5.



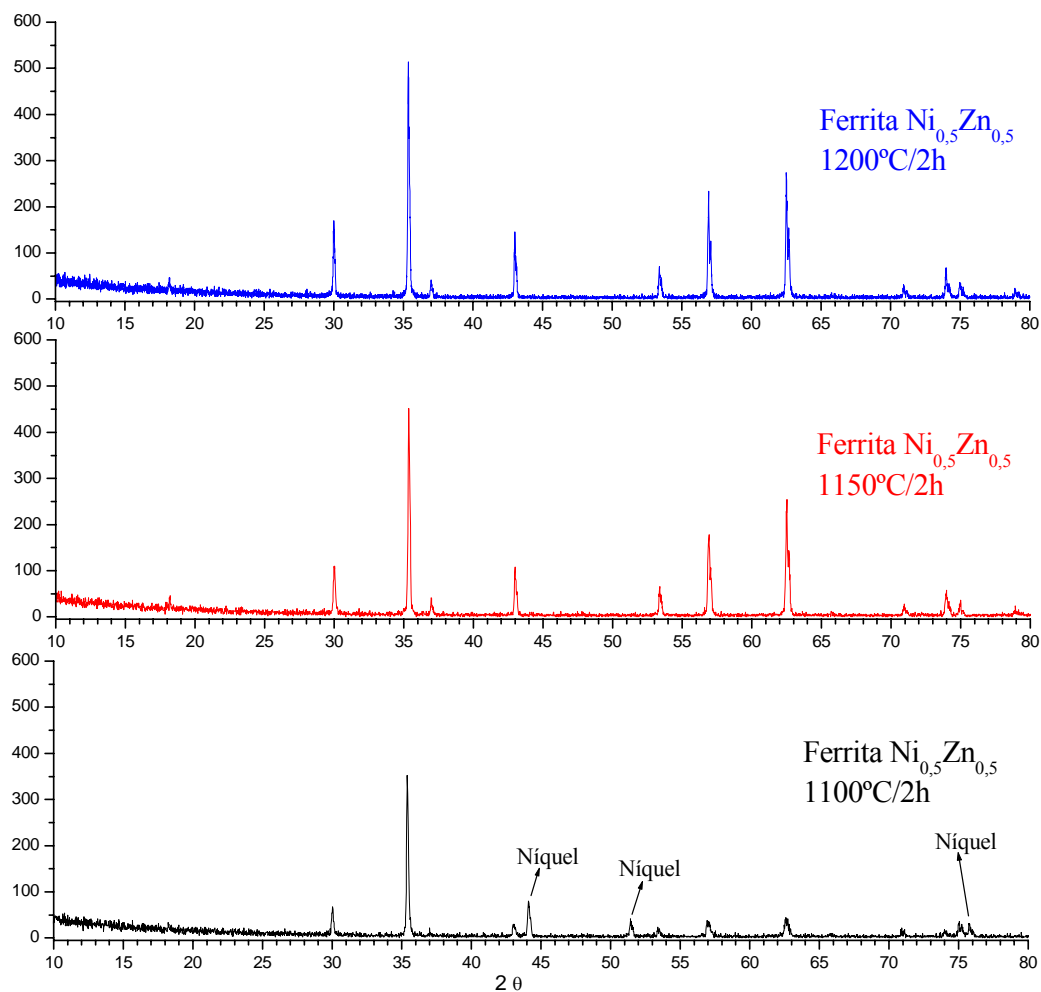
**Figura 22:** Difratogramas de raios X das composições sinterizadas a 1150°C/2 h.

**Tabela 9:** Análise de Rietveld das composições sinterizadas a 1150°C/2 h.

Ni <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub>	% FE	Par. Rêde (Angstrom)	T.C. (nm)	Sig.	Rw
X = 0,4	100	8,3857	945	1,29	40,31
X = 0,5	100	8,3874	1689	1,31	40,45
X = 0,6	100	8,3873	608	1,27	40,52

A tendência de aumento de volume da cela unitária foi observada para ambas as temperaturas de 350°C e 1150°C, indicando que o incremento de zinco aumenta o volume da cela unitária no cristal, devido às alterações dos parâmetros de rede das amostras [42].

Na Figura 23 são mostrados os padrões de difração de raios X da composição  $x=0,5$  sinterizada nas temperaturas de 1100°, 1150° e 1200°C/2 h. Na temperatura de 1100°C ocorreu a formação da fase espinélio e fase níquel. Nas temperaturas de 1150° e 1200°C/2 h foi observada a formação de fase única tipo espinélio da ferrita de Ni-Zn. A análise por Rietveld, Tabela 10, obteve 86,9% de fase espinélio à 1100°C/2 h. A formação da fase níquel pode indicar baixa homogeneidade química da mistura de citratos para essa amostra, segregando Ni na microestrutura. Houve o aumento dos parâmetros de rede com o aumento da temperatura de sinterização. O tamanho médio de cristalito aumentou de 964 nm a 1100°C/2 h para 2250 nm à 1200°C/2 h.



**Figura 23:** Difratoogramas de raios X da composição  $x=0,5$  em diferentes temperaturas de sinterização.

Essa precipitação da fase níquel analisada pelo DRX sugere também que íons de níquel de raio iônico 0,69Å, que ocupam normalmente posições octaédricas, competem com íons de ferro de raio iônico 0,55Å e devido ao menor valor do raio do ferro [62], este último se difunde na estrutura atômica com mais facilidade e ocupa as posições vazias que deveriam ser ocupadas por íons de níquel.

Esse comportamento leva a uma segregação de íons níquel formando a fase níquel metálico. Estes dados são confirmados pela análise de Rietveld da difração de raios X na temperatura de 1100°C, Figura 23, além da comparação com as fichas de JCPDS em anexo.

Cita-se ainda, que a composição  $x=0,4$  teve seu comportamento idêntico a  $x=0,5$ , apresentando também a formação de fase níquel somente na temperatura 1100°C.

A composição  $x=0,6$  foi a única a não apresentar a formação de níquel a 1100°C, indicando uma relação de precipitação de níquel metálico quando sua concentração aumenta no sistema, combinada com a diminuição de zinco, e não há suficiente estímulo termodinâmico para difusão iônica.

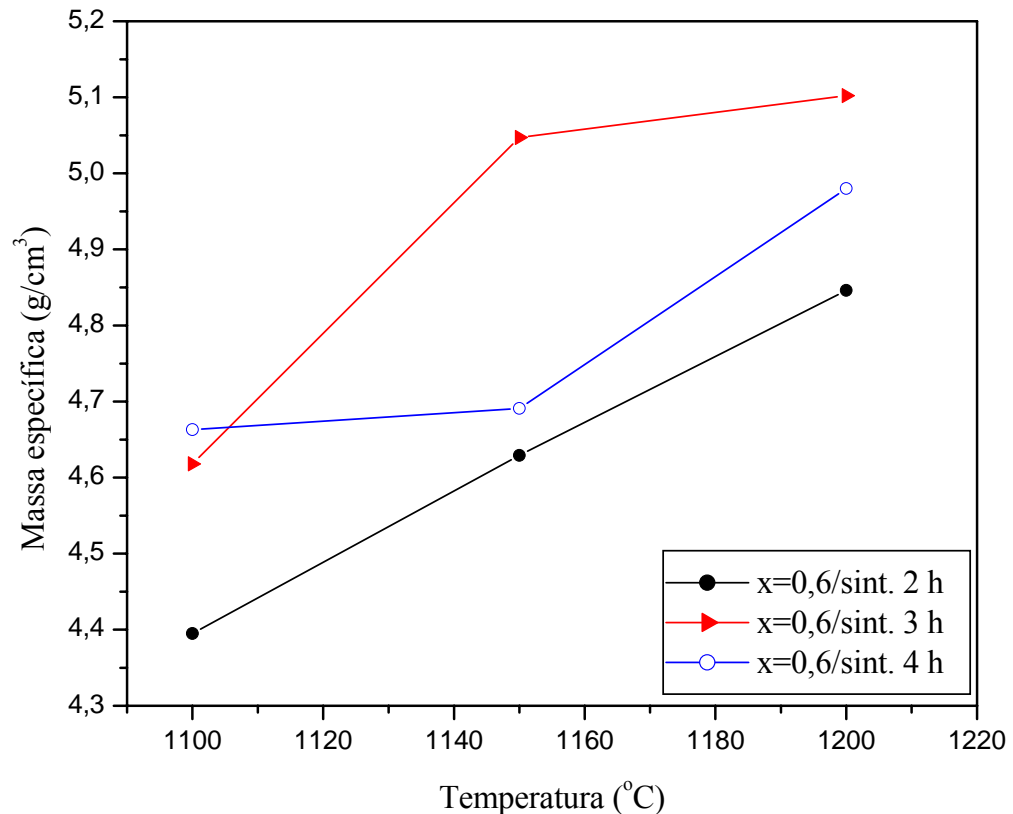
A 1150°C o mecanismo de sinterização foi densificante, favorecendo um rápido processo de difusão com alto nível vibracional da rede eletrônica, o que aumentou o crescimento e homogeneidade dos grãos.

**Tabela 10:** Análise de Rietveld da composição  $x=0,5$  em diferentes temperaturas de sinterização.

$Ni_{0,5}Zn_{0,5}$	%FE	Par. Rêde (Angstroms)	T.C. (nm)	Sig.	Rw
1100°C	86,90	8,3762	964	1,38	46,26
1150°C	100,00	8,3874	1689	1,31	40,45
1200°C	100,00	8,3839	2250	1,32	40,39

#### 4.4 MASSA ESPECÍFICA ( $\rho$ )

As medidas de massa específica da composição  $x=0,6$ , Figura 24, mostram o aumento da massa específica com o aumento da temperatura de sinterização independente do tempo de permanência no tratamento térmico.



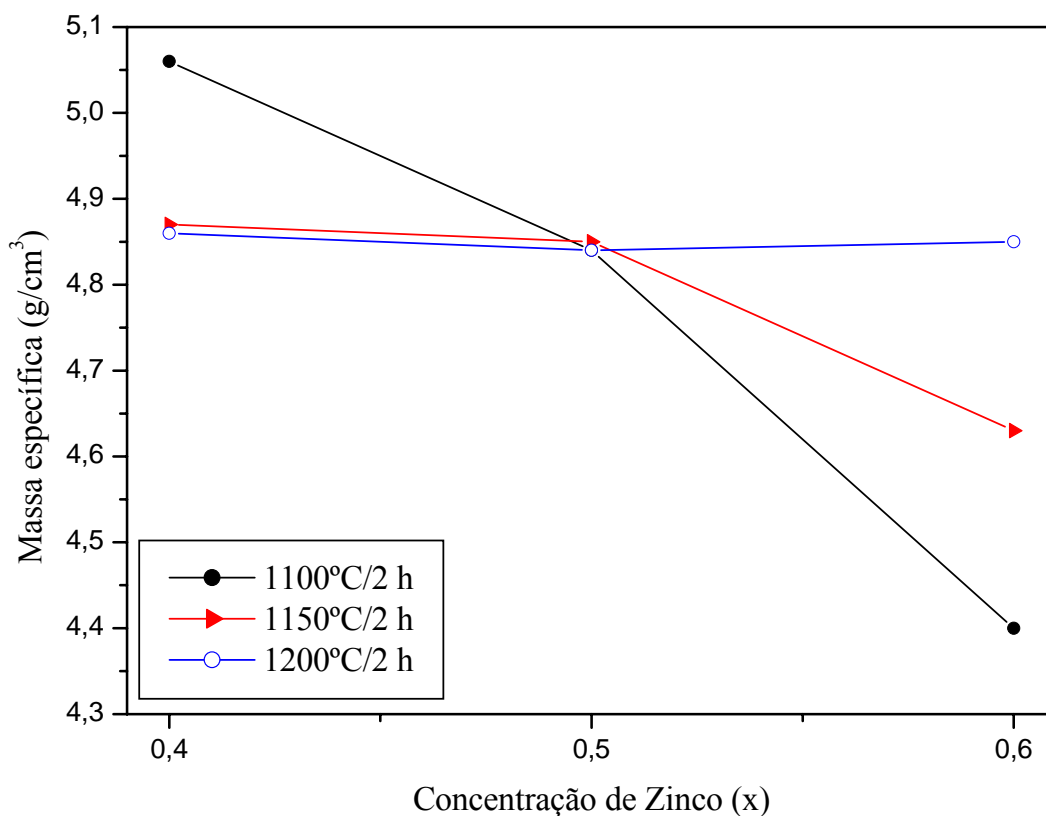
**Figura 24:** Massa específica versus temperatura de sinterização da composição  $x=0,6$ .

Na Figura 25 observa-se que o aumento da concentração de zinco conduz o sistema Ni-Zn, sinterizado por 2 horas, a uma menor massa específica e para o intervalo  $0,4 \leq x \leq 0,6$  sintetizado neste trabalho, a maior parte dos valores está em torno de  $4,85 \text{ g/cm}^3$ , condizente com valores apresentados por outros autores [2, 6, 15, 63].

Essa diminuição de massa específica ocorre devido ao raio iônico do zinco ser aproximadamente 13,5% maior que o raio do níquel [2], provocando um aumento no volume da estrutura [42], mais considerável do que o aumento da massa do sistema, mesmo o zinco tendo sua massa molar superior à do níquel.

Porém, fatores macroscópicos também influenciam na massa específica das amostras, tais como: porosidade, trincas e outras falhas advindas da sinterização onde o processo de retração volumétrica não seja uniforme.

Além disso, para  $x=0,6$ , o sistema se mostrou mais sensível ao incremento de temperatura, levando o material ao maior valor de massa específica,  $4,85 \text{ g/cm}^3$  a  $1200^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ .



**Figura 25:** Massa específica em função da concentração de zinco para 2 horas de tratamento térmico.

Embora a formulação com  $x=0,4$  a  $1100^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  apresente um valor de massa específica acima da média citada, deve-se destacar que a formação da fase níquel ocorrida nesta temperatura contribui para esse aumento, uma vez que a massa específica teórica [62] do níquel metálico é de  $8,9\text{ g/cm}^3$  e a da ferrita é  $5,3\text{ g/cm}^3$ .

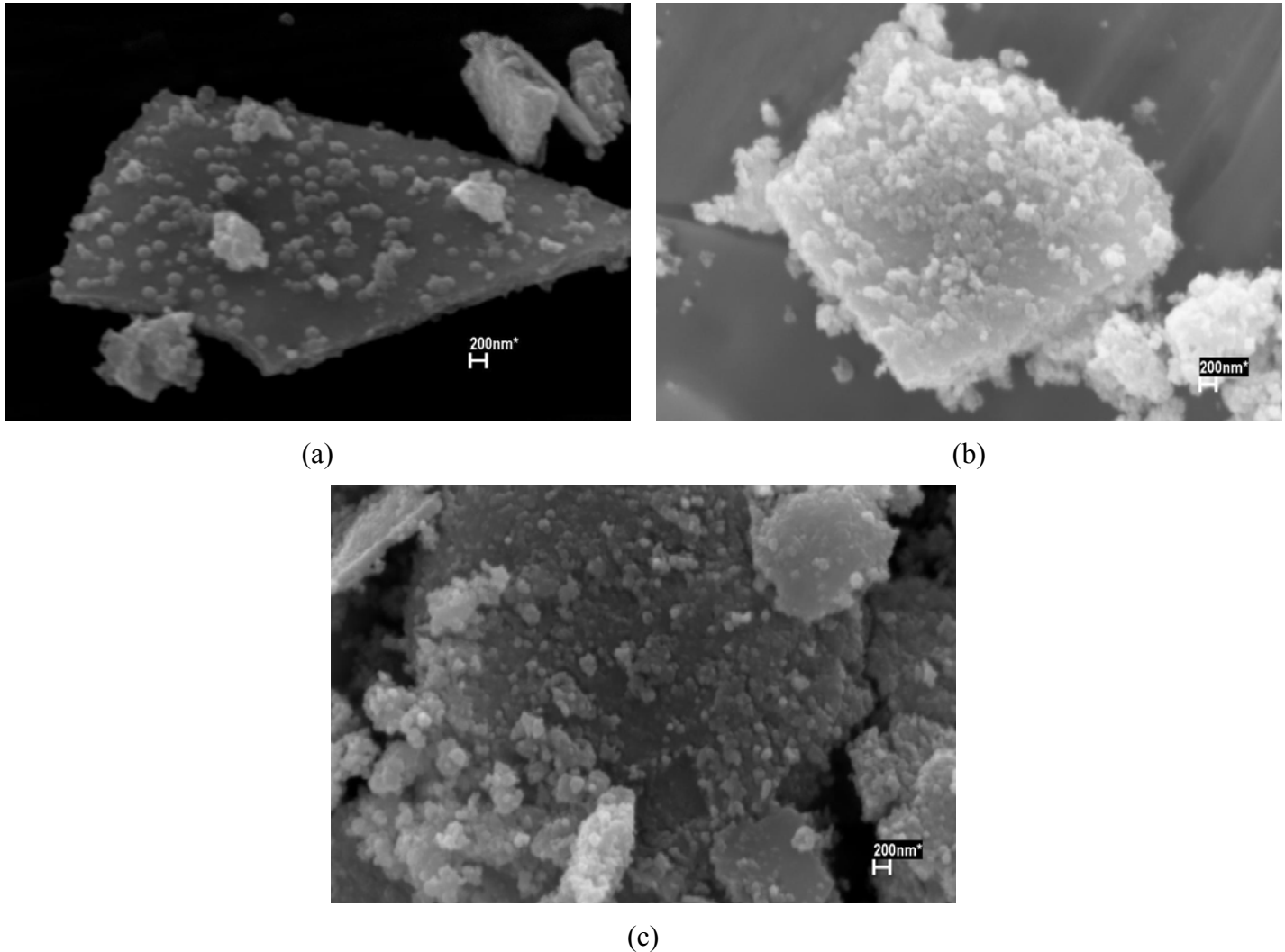
Para  $x=0,5$ , que também apresenta níquel metálico a  $1100^{\circ}\text{C}$  (Fig. 23), o valor da massa específica obtido está acima do esperado caso a fase espinélio fosse única (Tab. 10).

Para  $x=0,6$ , o aumento da temperatura é predominante na densificação da estrutura, enquanto essa concentração não influencia no processo de difusão iônica e conseqüentemente na densificação da ferrita.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A seguir, na Figura 26, têm-se apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de  $15000\times$  das composições calcinadas a  $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{ h}$ .

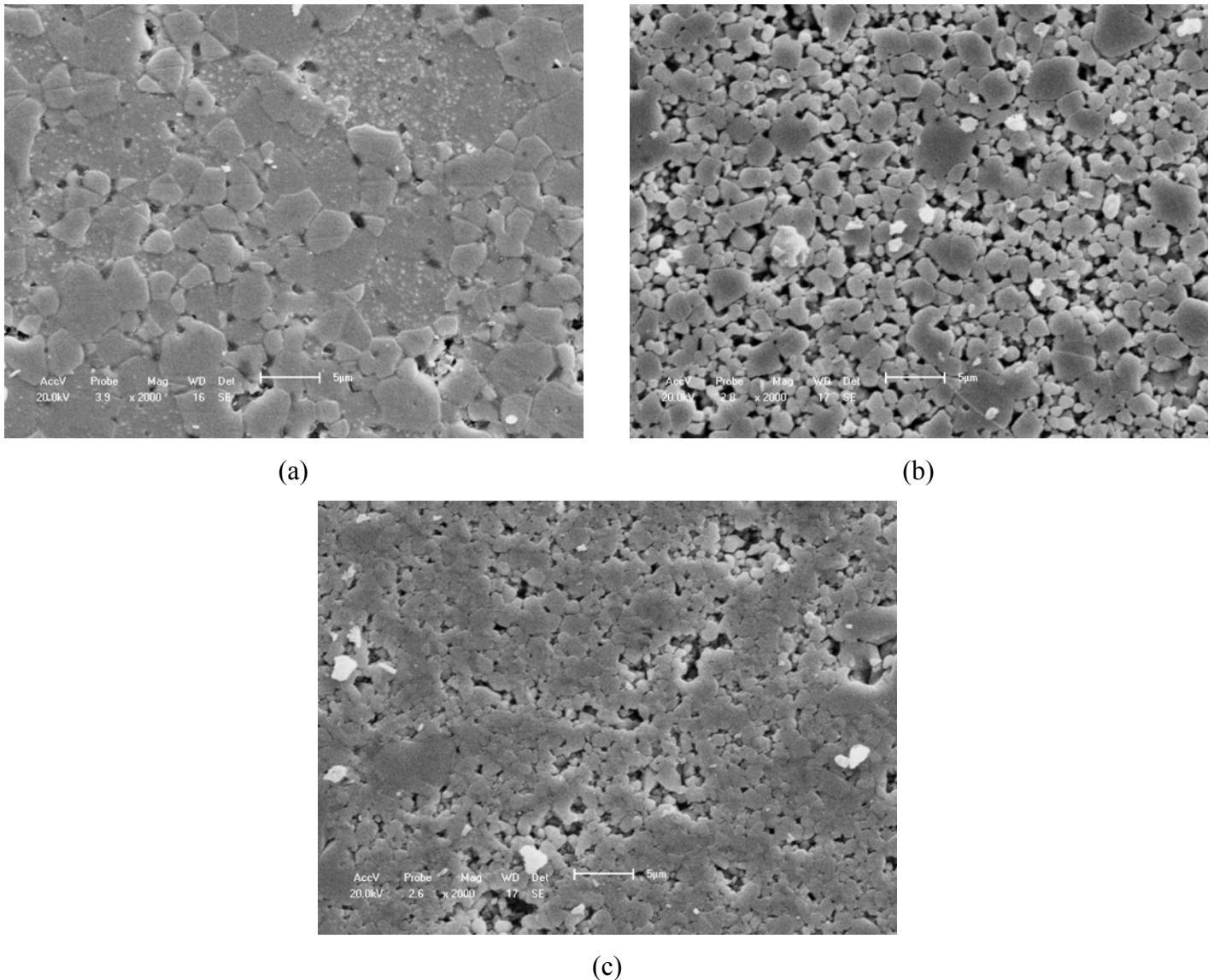
As amostras apresentam tamanho de partículas em escala nanométrica inferior a 200 nm, com morfologia esférica, homogênea e macrogglomeradas, constituindo nanocristais de ferrita espinélio, conforme DRX (Fig. 21).



**Figura 26:** Micrografias eletrônicas de varredura das composições calcinadas a 350°C/3,5 h sob ampliação de 15000x. (a)x=0,6, (b)x=0,5 e (c)x=0,4.

Após sinterizadas em 1100°C/2 h foram obtidas as micrografias eletrônicas de varredura, Figura 27, com ampliação de 2000x das composições. Para x=0,6 nota-se que os grãos são os maiores.

As amostras x=0,5 e 0,4 apresentam formação de fase níquel metálico nesta temperatura, de acordo com DRX (Fig. 23), e isso reduziu a quantidade do íon Ni na estrutura espinélio, inibindo o crescimento dos grãos.

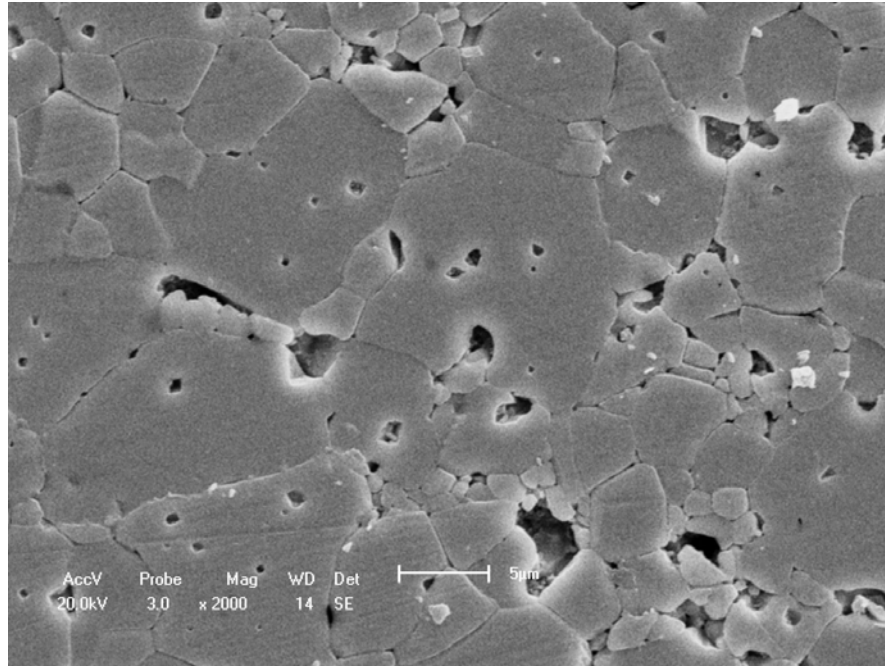


**Figura 27:** Micrografias eletrônicas de varredura das composições sinterizadas a 1100°C/2 h sob ampliação de 2000x. (a)x=0,6, (b)x=0,5 e (c)x=0,4.

Ainda para  $x=0,5$  a 1100°C/2 h, Figura 27 (b), nota-se a formação de uma microestrutura com grãos abnormais, em que se distribuem entre os pequenos grãos (1-3  $\mu\text{m}$ ) outros de tamanho até 2 vezes maiores, tornando a morfologia não uniforme, além de exibir a presença acentuada de poros. Por MEV, não está clara a formação de fase níquel metálico observada em DRX (Fig. 23).

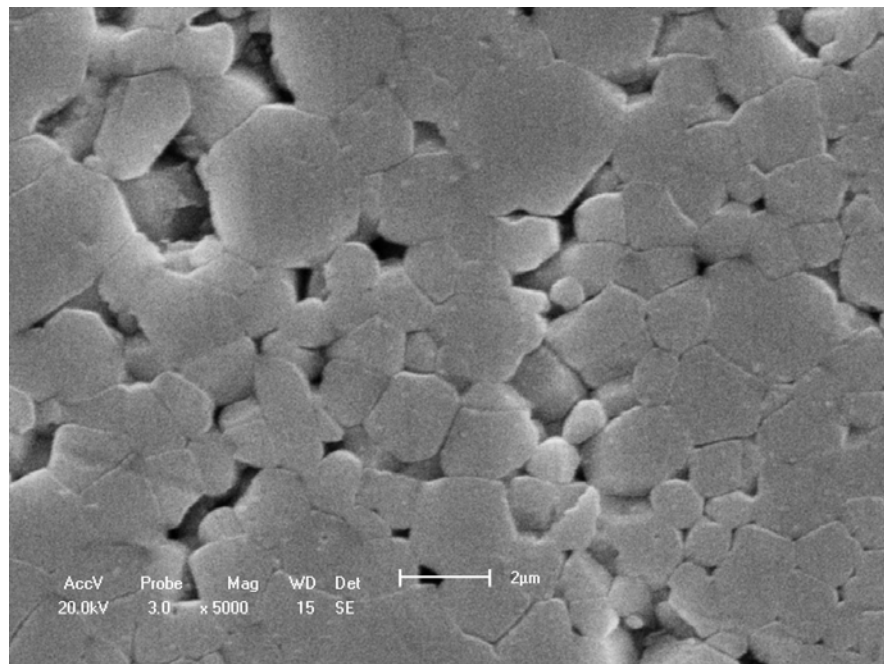
A análise por microscopia eletrônica de varredura, MEV, da microestrutura da composição  $x=0,6$  sinterizada a 1150°C/2 h, Figura 28, mostra a formação predominante de macro grãos (>10  $\mu\text{m}$ ) distribuídos entre grãos menores com 1 e 3  $\mu\text{m}$ .

Observa-se, também, a formação de pequenos poros intragranulares aprisionados na microestrutura, além daqueles observados nas regiões de contorno de grão.



**Figura 28:** Microscopia eletrônica de varredura, MEV da composição  $x=0,6$ , sinterizada a  $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .

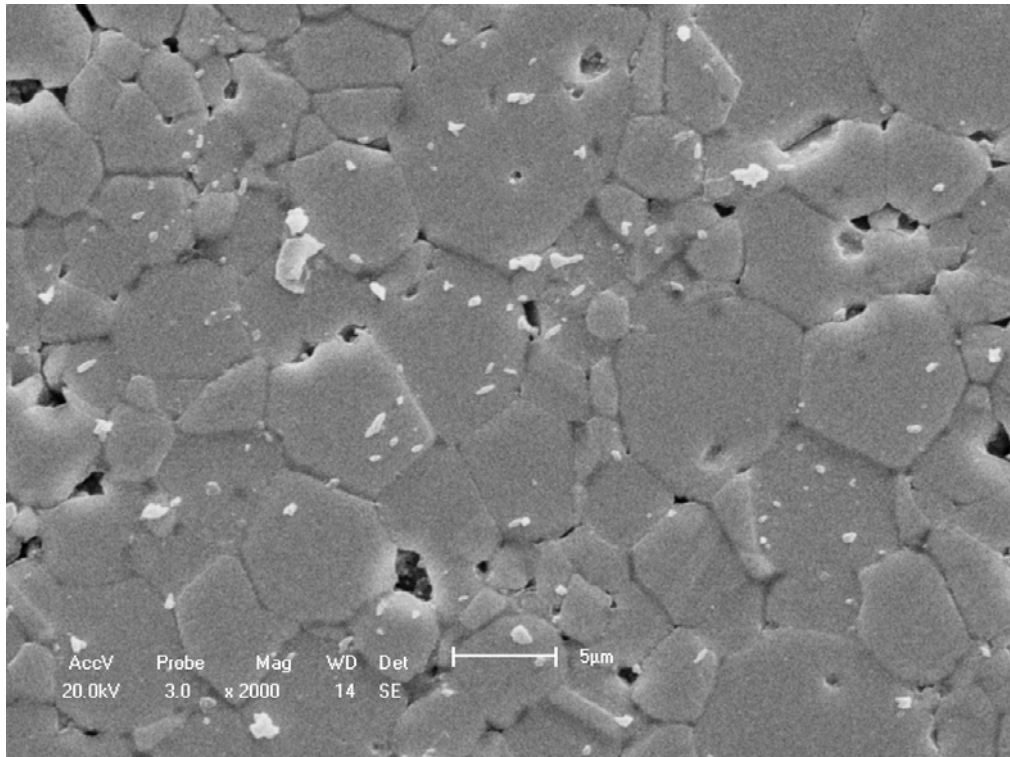
A composição  $x=0,5$  sinterizada a  $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , Figura 29, apresenta a formação de poros nos contornos dos grãos, entretanto, a microestrutura é mais homogênea que aquela a  $1100^{\circ}\text{C}$ , com tamanhos de grãos entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ . A microestrutura não apresenta poros intragranulares. Estes resultados para os tamanhos médios das partículas estão de acordo com os obtidos pelo refinamento de Rietveld.



**Figura 29:** Microscopia eletrônica de varredura, MEV, da composição  $x=0,5$  sinterizada a  $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .

O aumento de temperatura favoreceu a homogeneidade e o crescimento dos grãos através da eficaz difusão iônica, especialmente do íon Ni que em temperatura inferior precipitou e retardou a consolidação da fase cúbica espinélio conseguida em 1150°C/2 h, conforme difratogramas (Fig. 23).

A microestrutura da composição  $x=0,4$  sinterizada a 1150°C/2 h, Figura 30, mostra uma distribuição de grãos entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ , poros nos contornos dos grãos e assim como ocorreu para  $x=0,6$ , poros intragranulares aprisionados na microestrutura.

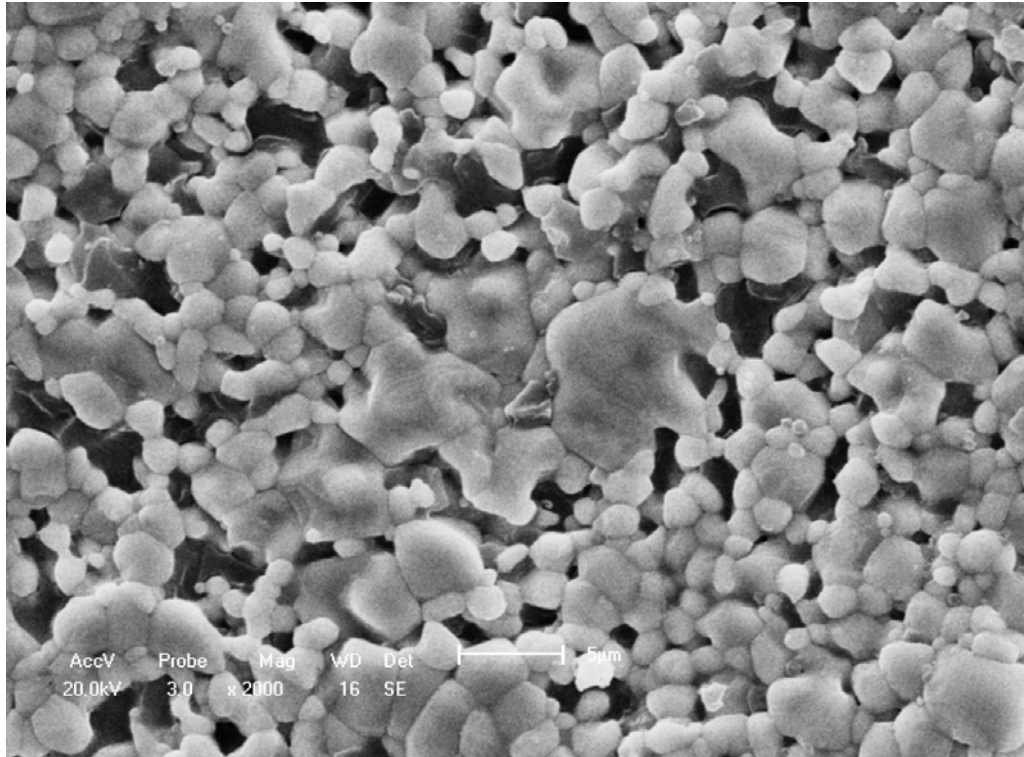


**Figura 30:** Microscopia eletrônica de varredura, MEV, da composição  $x=0,4$  sinterizada a 1150°C/2 h.

Para essa temperatura de 1150°C, a composição  $x=0,6$  apresenta o maior tamanho médio de grãos, enquanto que para  $x=0,5$  o menor, sendo no entanto, a mais uniforme .

Destaca-se para a composição  $x=0,5$ , na temperatura de 1200°C/2 h, Figura 31, uma larga distribuição nos tamanhos das partículas e a formação de porosidade nos contornos dos grãos.

A microestrutura revela, principalmente, que ocorreu entre os grãos a formação de fase líquida durante a sinterização e uma vez resfriada a amostra, solidificou-se novamente provocando macroporos de contornos irregulares e com morfologia aleatória.



**Figura 31:** Microscopia eletrônica de varredura, MEV da composição  $x=0,5$ , sinterizada a  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ .

A microestrutura acima (Fig. 31) não apresenta poros intragranulares nem homogeneidade na distribuição dos tamanhos de grãos.

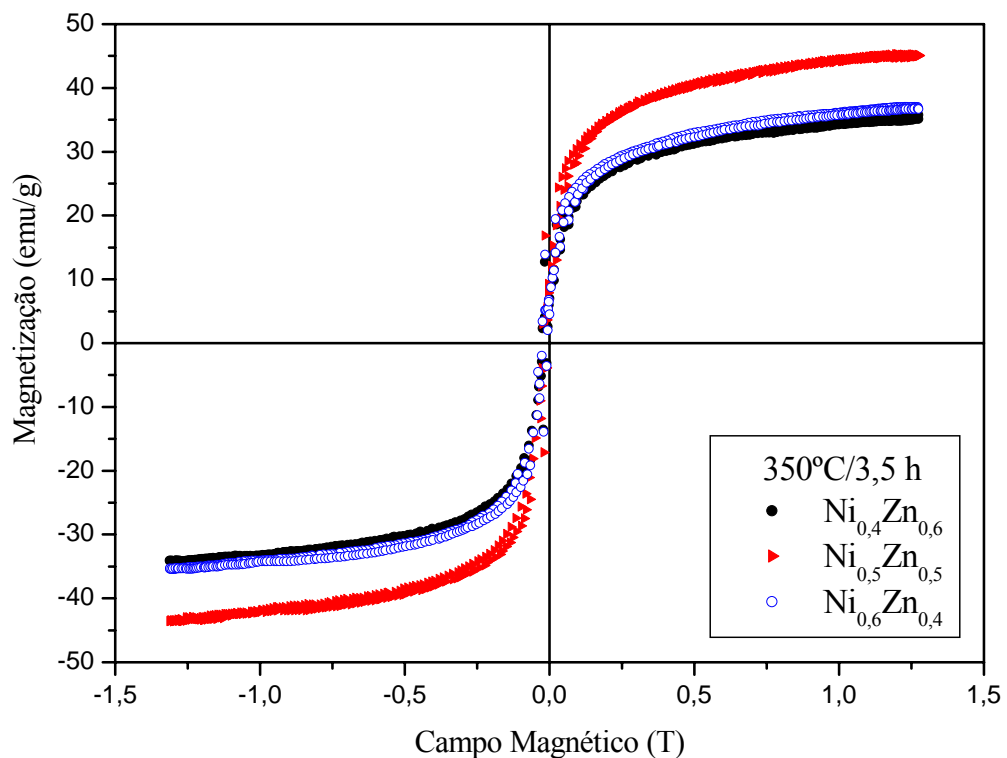
Quanto às composições  $x=0,6$  e  $0,4$ , para temperatura de  $1200^{\circ}\text{C}$ , não ocorrem diferenças consideráveis em relação à microestrutura obtida na temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$ .

Todas as amostras apresentam considerável grau de porosidade, o que não contribui para o aumento de massa específica no sentido de aproximação ao valor teórico em  $5,3\text{ g/cm}^3$  e sugere que a microestrutura é muito afetada pela temperatura, já que o crescimento dos grãos foi bastante acelerado (Fig. 27-a/Fig. 28 e Fig. 27-c/Fig. 30) com  $50^{\circ}\text{C}$  de incremento de temperatura na faixa de  $1100^{\circ}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$ , chegando a desestabilizar, notadamente, o mecanismo de sinterização, implicando em morfologias imprevisíveis, conforme a Figura 31.

#### 4.6 CICLOS DE HISTERESE

A histerese magnética do pó calcinado a  $350^{\circ}\text{C}/3,5\text{ h}$  das três composições foi obtida por magnetometria de amostra vibrante, MAV. Foi observada uma magnetização de saturação por volta de  $45\text{ emu/g}$  para  $x=0,5$  e  $35\text{ emu/g}$  para as outras composições, como mostra a

Figura 32. A análise das fases por DRX (Fig. 21) mostra a formação de estrutura espinélio homogênea. O tamanho dos cristalitos foi de 21 nm para a composição  $x=0,5$  e próximo de 12 nm para as composições  $x=0,6$  e  $x=0,4$  (Tab. 8). Sabe-se que partículas menores de 100 nm não apresentam a formação de domínios magnéticos e a magnetização é explicada por rotação coerente dos momentos magnéticos. Entretanto, as curvas de histerese (Fig. 32) não saturam mesmo em campos acima de 1 T, indicando a existência de uma componente superparamagnética. Assim, as diferenças nas curvas de histerese podem ser explicadas pelo fenômeno de superparamagnetismo [64], onde apenas o tamanho da partícula é considerado e devido ao maior tamanho encontrado na composição  $x=0,5$ , têm-se uma maior magnetização, indicando uma relação de magnetização com o tamanho das partículas.



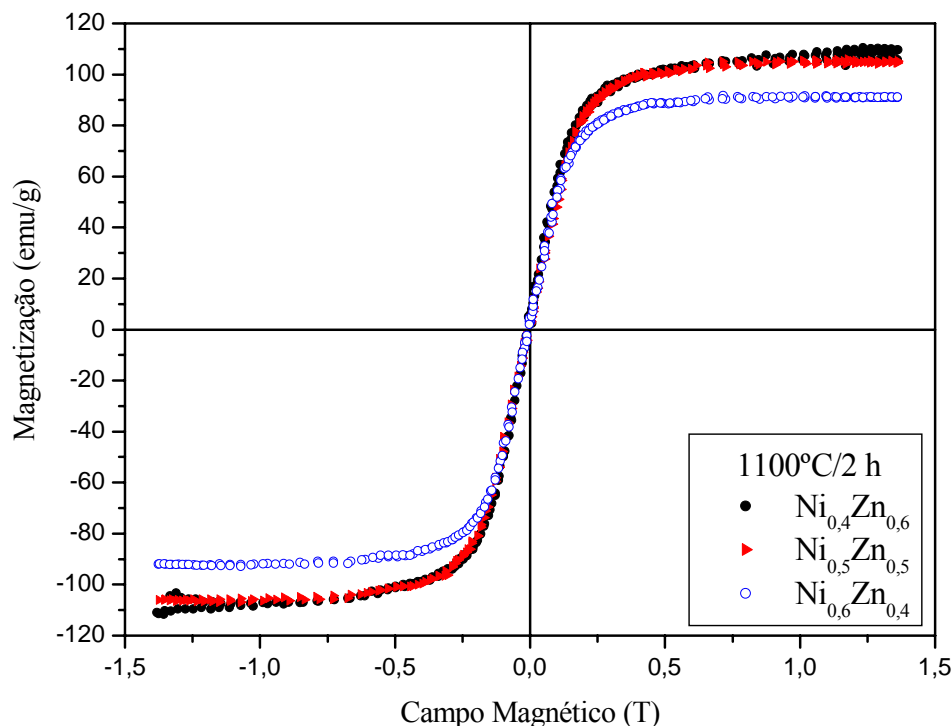
**Figura 32:** Ciclos de histereses magnéticas para o pó calcinado a 350°C/3,5 h.

O  $\text{Ni}^{+2}$  tem configuração  $3d^84s^2$ , o  $\text{Zn}^{+2}$  tem camadas completas com  $3d^{10}4s^2$  e o íon  $\text{Fe}^{+3}$  tem configuração  $3d^54s^2$ . A cela unitária tipo espinélio tem 16 posições octaédrais com 12 posições ocupadas por íons  $\text{Fe}^{+3}$ , 4 posições com íons  $\text{Ni}^{+2}$  e 8 posições tetraédrais com íons  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  ocupando 4 posições cada. Isto resulta em uma magnetização com 8 íons  $\text{Fe}^{+3}$  e 4 íons  $\text{Ni}^{+2}$ , considerando que posições octaédrais e tetraédrais tem magnetizações inversas.

O efeito da magnetização total tem a contribuição de todas as celas unitárias formadoras dos domínios magnéticos e também as celas unitárias que estão fora dos limites dos domínios magnéticos no cristal. Assim, estima-se a magnetização da cela unitária como contribuidora para o aparecimento da magnetização do material.

O conceito de magnetização sem formação de multi-domínios, dado ao pequeno tamanho de partícula abaixo de certo limite crítico e que depende somente da contribuição dos spins diretos e inversos, caracterizando o fenômeno de superparamagnetismo [64], é o observado nas amostras calcinadas a 350° C/3,5 h, Figura 32.

Após sinterizadas a 1100°C/2 h, as composições  $x=0,6$ ,  $0,5$  e  $0,4$ , Figura 33, apresentam magnetizações em torno de 100 emu/g.



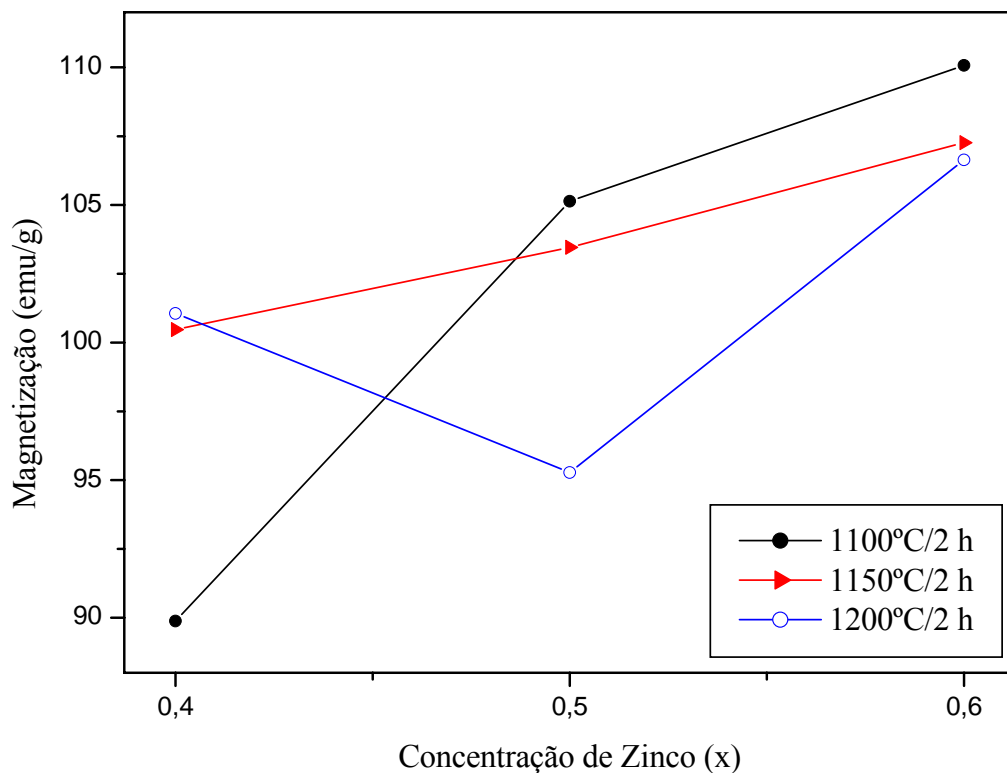
**Figura 33:** Histerese magnética das 3 composições sinterizadas a 1100°C/2 h.

O aumento considerável na magnetização de saturação em detrimento ao obtido em 350°C se deve ao crescimento de partículas que ocorreu em temperatura bem acima da temperatura de calcinação (350°C).

Na sinterização a 1100°C/2 h, formaram-se mais de um domínio magnético num mesmo grão, o que se chama de multidomínios. Para  $x=0,6$  e  $0,5$ , a maioria dos grãos atingiu valores próximos a 5µm, conforme as micrografias, enquanto que para  $x=0,4$  o tamanho médio dos grãos atingiu cerca de 1 µm (Fig. 27-c). Isto provocou para a composição  $x=0,4$ ,

devido ao seu menor tamanho de grão, uma pequena perda na magnetização de saturação, da ordem de 15%, em relação as demais amostras, sugerindo inclusive característica de monodomínio para os grãos, como já evidenciado por alguns pesquisadores [41].

O incremento da concentração de zinco no sistema provocou uma tendência de aumento no valor da magnetização de saturação das amostras, mesmo variando a temperatura de sinterização, como mostra a Figura 34.



**Figura 34:** Magnetização de saturação em função da concentração de zinco.

Para  $x=0,5$  a  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  destaca-se que a amostra apresentou formação de fase líquida durante o tratamento térmico, observada pelo MEV (Fig. 31), alterando substancialmente a microestrutura e possivelmente promovendo um desvio estequiométrico capaz de modificar sua morfologia e suas propriedades magnéticas.

Para  $1150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , as amostras são todas cristalinas de fase espinélio (Fig. 22), enquanto que em  $1100^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  (Fig. 23) evidenciou-se além da estrutura cúbica espinélio, a fase níquel metálico para  $x=0,5$  e  $0,4$ . Ainda assim, essas composições continuam a apresentar a mesma tendência de aumento de magnetização de saturação com a adição de zinco.

A magnetização da composição  $x=0,6$  sinterizada a  $1100^{\circ}$ ,  $1150^{\circ}$  e  $1200^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  apresenta valores entre 105 e 110 emu/g, os mais elevados, sugerindo também uma relação

em que o maior tamanho médio dos grãos está proporcional aos maiores valores de  $M_s$ , pois de acordo com o MEV (Fig. 28), esta composição apresenta inclusive macrogrãos ( $> 10 \mu\text{m}$ ).

As características da microestrutura, tais como alta porosidade com microestrutura anormal a  $1100^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ , porosidade intragranular e macrogrãos a  $1150^\circ\text{C}/2 \text{ h}$  não alteram substancialmente o efeito da magnetização dos materiais.

No caso da análise das composições de concentração 0,5 e 0,4, em diferentes temperaturas, a característica de difusão e homogeneidade química limita as propriedades, além do efeito da microestrutura. O tamanho dos grãos variou entre 1 e  $10 \mu\text{m}$ , o que indica a possível formação de multidomínios [41].

A formação de multidomínios favorece o efeito de magnetização, no entanto, a expansão dos domínios é limitada, devido à interposição de paredes que favorece a formação de macrodomínios. Isto reduz a energia relacionada ao efeito magnético total. Este efeito da minimização da energia dificulta novas expansões dos limites dos domínios magnéticos nos cristais.

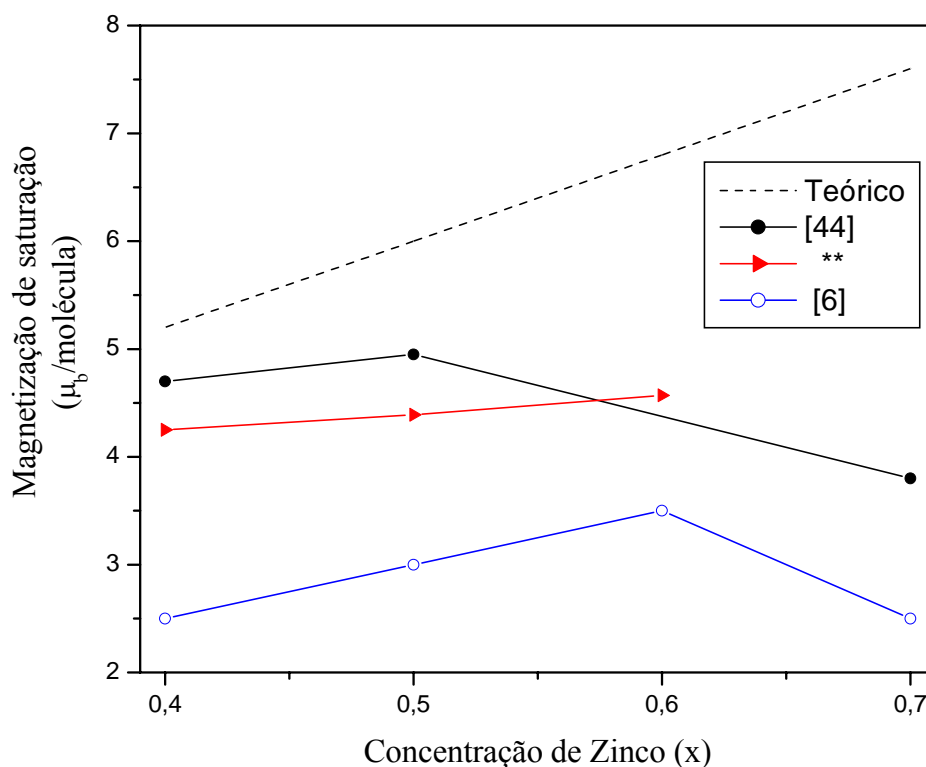
A análise por Rietveld do nível de ocupação dos íons Ni, Zn e Fe na estrutura espinélio não revela que ocorreu migração dos íons para posições incomuns. Isto levaria à diminuição da magnitude da magnetização com o aumento da concentração, especialmente do íon Ni, na posição tetraédrica da estrutura.

Mas, é possível que este efeito tenha ocorrido, observando-se nas amostras com baixa concentração de íons Zn, menores valores de magnetização, devido justamente à migração de uma pequena fração de íons Ni do sítio octaédrico para o tetraédrico, como já reportado por outros autores [21], sendo algo por volta de 10%.

A tendência de aumento de magnetização com o incremento de zinco, observada na Figura 34, é prevista teoricamente, como descrito no item 2.6 do Capítulo 2 (p. 37-39) ao se tratar da magnetização de saturação em unidades de magnétons de Bohr de vários compostos ferrosespínélios.

Aplicando-se na Equação 5 os valores obtidos para  $M_s$  na temperatura de  $1150^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ , Figura 34, e os respectivos pesos moleculares, é possível expressar a  $M_s$  em unidade de magnéton de Bohr.

A Figura 35 apresenta uma comparação dos resultados de magnetização,  $M$ , obtidos neste trabalho (\*\*), em função da concentração de zinco, com aqueles previstos teoricamente e obtidos por outros autores:



**Figura 35:** Magnetização de saturação, em número de magnétons de Bohr por molécula, das ferritas de Ni-Zn, em função da concentração de zinco no sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  de alguns autores [6, 44] e deste trabalho (\*\*), para o intervalo  $0,4 \leq x \leq 0,7$ .

As medidas por MAV realizadas neste trabalho foram obtidas à temperatura ambiente, o que implica em menores valores quando comparadas a outras medidas experimentais próximas de 0 K [44]. Mesmo assim, para  $x=0,6$  têm-se um ótimo resultado superando a expectativa anterior [44] e, principalmente, os resultados de 2003 [6] quando aqueles pesquisadores obtiveram por sinterização em microondas o sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .

Nas Tabelas 11, 12 e 13 observam-se os resultados das medidas magnéticas a diferentes concentrações, tempos e temperaturas de sinterização. Nota-se que o aumento do tempo de sinterização diminui a magnitude da magnetização e aumenta o campo coercitivo independente da concentração de Zn nas composições.

Estas evidências indicam que o aumento do tamanho dos grãos acima de um nível crítico inibe uma maior magnetização de saturação.

Na análise de alto valor de magnetização,  $M_s$ , baixa magnetização remanescente,  $M_r$  e baixo campo coercitivo,  $H_c$ , quase a totalidade dos melhores valores foram obtidos nas amostras sinterizadas durante 2 horas. O baixo campo coercitivo é importante, pois denota as características de materiais macios com pequeno nível de perdas por inversão do campo magnético externo aplicado.  $M_s$  e  $M_r$  em emu/g.  $H_c$  em T.

**Tabela 11:** Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição  $x=0,6$ .

	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>
<b>°C</b>		<b>2 h</b>			<b>3 h</b>			<b>4 h</b>	
<b>1100</b>	110,1	7,9	0,0006	72,9	25,8	0,0108	67,6	17,5	0,1124
<b>1150</b>	107,3	5,7	0,0006	52,8	14	0,0183	52,8	14,4	0,0109
<b>1200</b>	106,6	10,8	0,0009	116,6	33,8	0,0103	111	22	0,0003

**Tabela 12:** Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição  $x=0,5$ .

	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>
<b>°C</b>		<b>2h</b>			<b>3h</b>			<b>4h</b>	
<b>1100</b>	105,1	3,9	0,0007	40,09	8,6	0,0089	55,7	13,5	0,0105
<b>1150</b>	103,5	5	0,0006	32,52	9	0,0100	61,7	13,8	0,0119
<b>1200</b>	95,3	5	0,0006	84,33	23	0,0116	79,9	21,5	0,0109

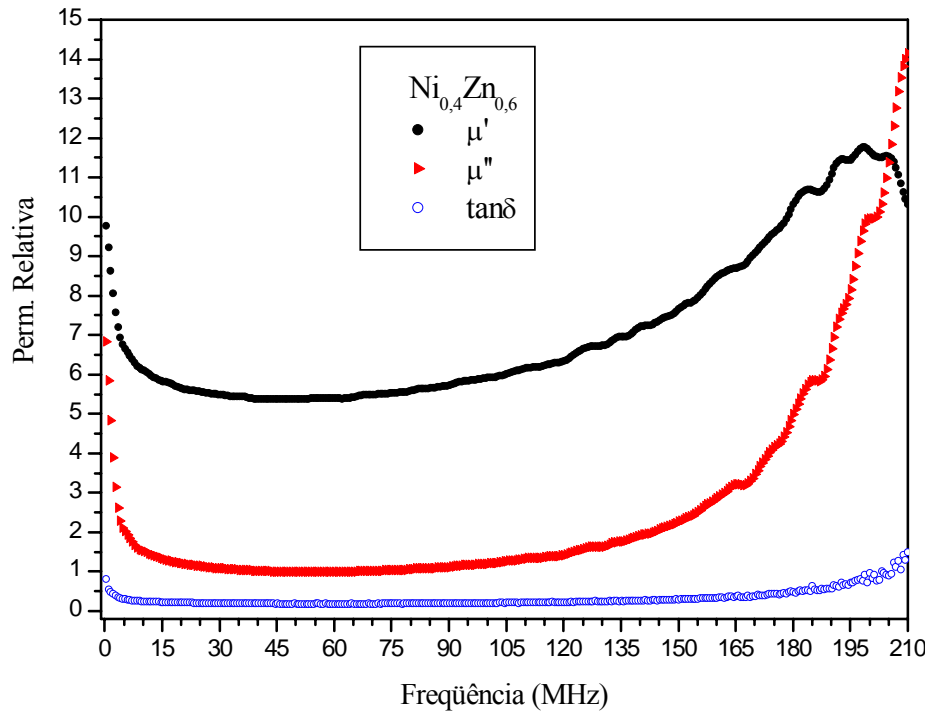
**Tabela 13:** Análise da histerese ferrimagnética a diferentes tempos e temperaturas de sinterização da composição  $x=0,4$ .

	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>	<b>Ms</b>	<b>Mr</b>	<b>Hc</b>
<b>°C</b>		<b>2h</b>			<b>3h</b>			<b>4h</b>	
<b>1100</b>	89,8	5,5	0,0006	73,5	25,8	0,0108	41,4	8	0,0117
<b>1150</b>	100,5	3,4	0,0004	53,7	14,2	0,0104	57,9	16,2	0,0126
<b>1200</b>	101,1	4,3	0,0004	117,6	4,3	0,0109	74,8	18	0,0108

#### 4.7 PERMEABILIDADE E PERDAS MAGNÉTICAS

As composições sinterizadas em forma de toróides a 1150°C/2 h apresentam comportamento diferente especialmente quanto à região de resposta em frequência. A composição  $x=0,6$ , Figura 36, se mostra aplicável para operações em frequências mais elevadas que as demais, chegando até próximo de 200 MHz, onde a parte imaginária da permeabilidade ultrapassa a componente real e as perdas aumentam muito. Este limite superior de frequência que o material atinge está relacionado com a iminência da mudança de

um comportamento predominantemente indutivo do núcleo toroidal, para um modelo resistivo, o qual normalmente apresenta também altos valores de constante dielétrica [6, 50] e as perdas em corrente lateral ou Foucault são bastante consideráveis, além, naturalmente, das perdas por histerese.

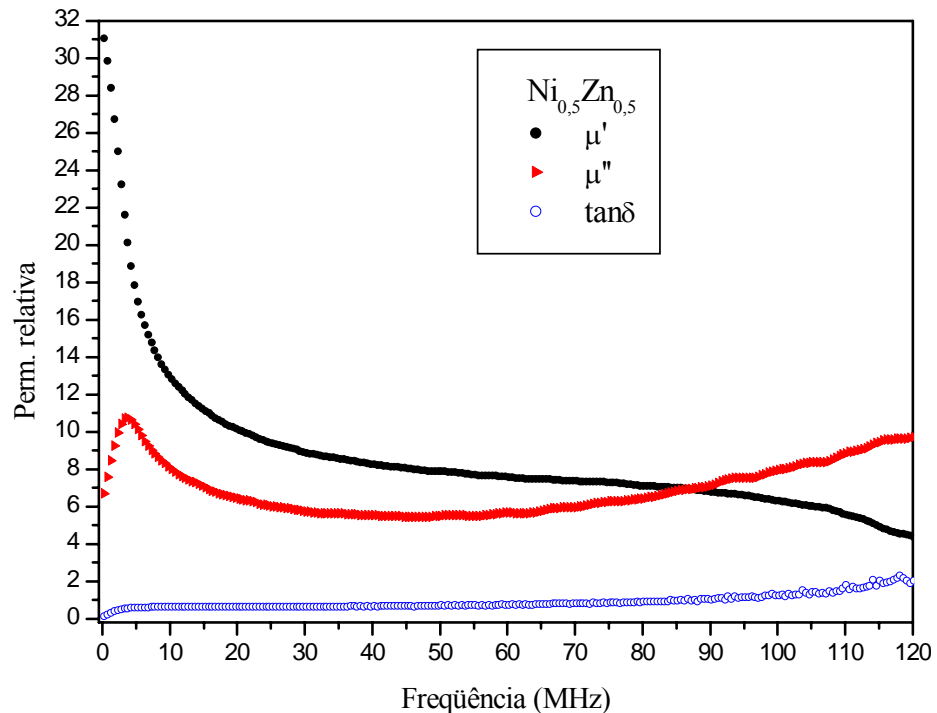


**Figura 36:** Resposta em frequência da composição  $x=0,6$ .

Esta composição,  $x=0,6$ , apresenta por MEV (Fig. 28) o maior tamanho médio de grãos, cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Isto implica em uma menor quantidade de contornos de grãos, regiões estas, que apresentam grande concentração de defeitos.

A morfologia da microestrutura desta composição contribui para que a amostra alcance valores mais elevados de resistividade elétrica [7] (Tab. 3), o que proporciona um patamar mais tardio em excitações eletrônicas alternadas para que esse material apresente condutividade elétrica combinada, portanto, com o aumento da constante dielétrica, como já estudado por alguns pesquisadores [6, 50].

Para  $x=0,5$ , Figura 37, a resposta em frequência esteve na região menos ampla entre as demais, justamente por influência dos menores tamanhos médios de grãos, analisados por MEV (Fig. 29), em cerca de 1-4  $\mu\text{m}$ , implicando em mais regiões de fronteiras intergranulares e, conseqüentemente, maiores concentrações de defeitos.



**Figura 37:** Resposta em frequência da composição  $x=0,5$ .

Enquanto que o sistema  $x=0,6$  apresenta interseção entre as curvas de permeabilidade real e imaginária por volta de 200 MHz,  $x=0,5$  apresenta este aspecto em torno de 90 MHz, num limite bem abaixo que o material anterior.

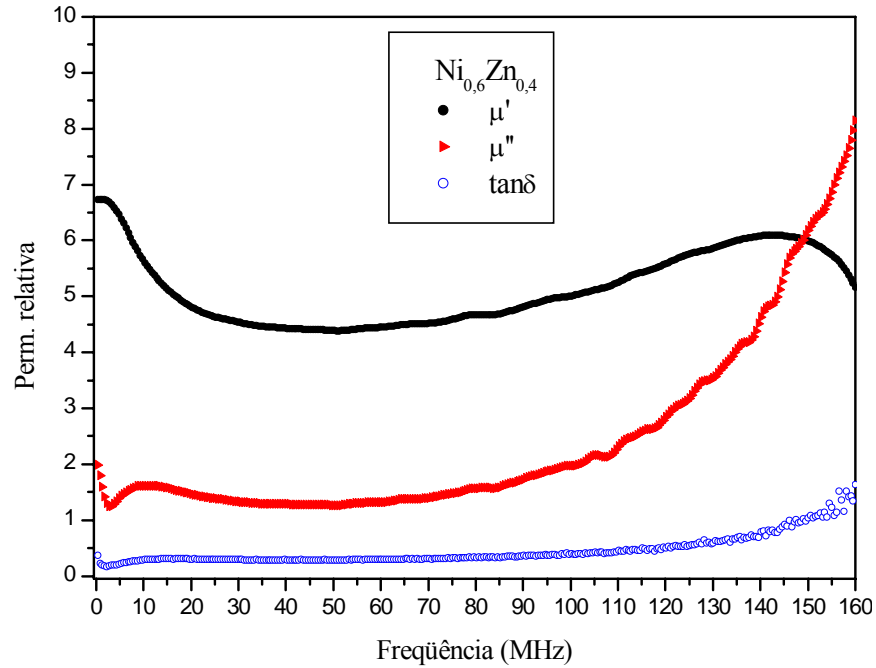
Para  $x=0,4$ , Figura 38, que apresenta por MEV (Fig. 30) tamanhos de grãos entre 3-7  $\mu\text{m}$ , estabelecendo-se como uma microestrutura intermediária entre as demais, o comportamento da resposta em frequência também se apresenta de maneira equilibrada.

Todas as três composições apresentam por DRX a fase única da estrutura cristalina cúbica espinélio (Fig. 22).

Nota-se que o cruzamento das curvas de permeabilidades real e imaginária ocorre próximo de 150 MHz, numa frequência intermediária entre as outras anteriores.

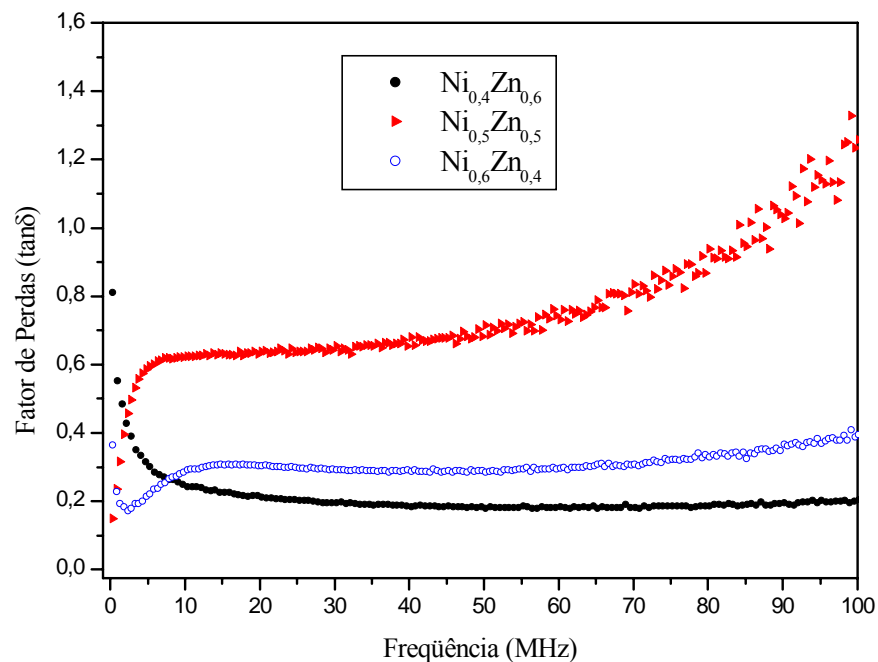
Alguns autores [7] já realizaram medidas de resistividade elétrica no sistema Ni-Zn e constataram para a composição  $x=0,6$ , cerca de 10 a 100 vezes mais resistividade do que a ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$  (Tab. 3), reforçando a idéia de limites superiores em frequência serem atingidos quanto maior for o valor de resistividade elétrica de determinado material.

Isto explica também o motivo pelo qual as ferritas de Mn-Zn apresentam, normalmente, resposta em frequência numa faixa inferior que as de Ni-Zn, uma vez que a ordem de grandeza da resistividade elétrica das ferritas de Mn-Zn é de até  $10^7$  vezes menor diante das Ni-Zn [34, 41].



**Figura 38:** Resposta em frequência da composição  $x=0,4$ .

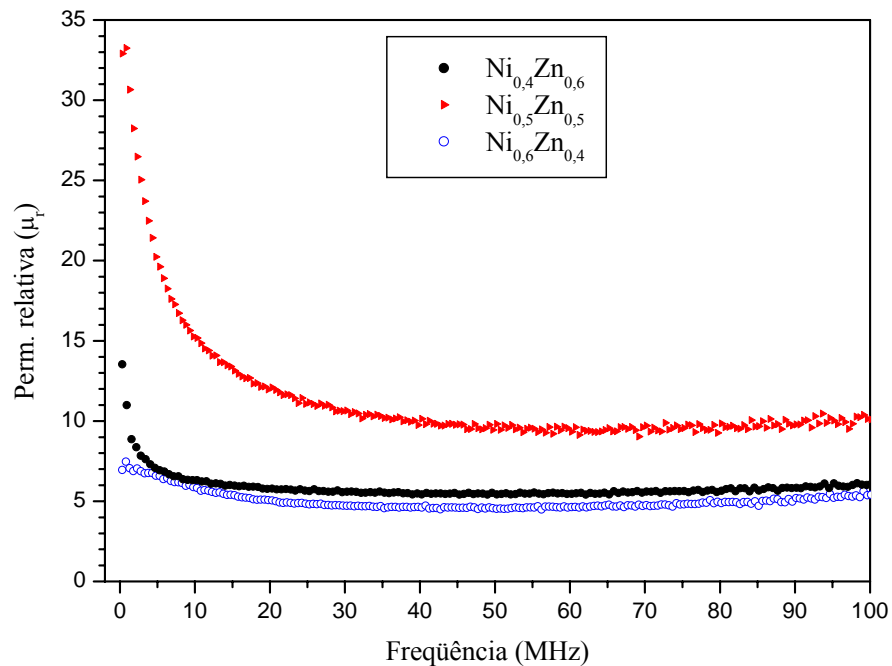
Sendo assim, analisando o fator de perdas das três composições, Figura 39, nota-se que a amostra  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$  apresenta a maior perda entre as demais em toda a faixa de frequências acima de 2 MHz até 100 MHz. A composição  $x=0,6$  mantém-se como a mais estável, enquanto  $x=0,4$  já apresenta uma tendência de aumento de perdas a partir de 60 MHz juntamente com a composição  $x=0,5$ .



**Figura 39:** Fator de perdas versus frequência das composições  $x=0,6$ ,  $0,5$  e  $0,4$ .

A ordem de grandeza desses valores ( $<1$ ) está de acordo com os obtidos por outros autores [15] em nível de laboratório, ressaltando-se que os presentes resultados abrangem uma faixa maior de resposta em frequência.

Quanto à permeabilidade das amostras, Figura 40, há um destaque para  $x=0,5$  tendo os maiores valores, em torno de 10, enquanto as demais apresentam semelhança por volta de 7.



**Figura 40:** Permeabilidade magnética relativa ( $\mu_r$ ) em função da frequência das composições  $x=0,6$ ,  $0,5$  e  $0,4$ .

A composição  $x=0,5$  é a única a não apresentar porosidade intragranular ao se observar sua microestrutura por MEV (Fig. 29). É possível que os poros intragranulares presentes nas amostras  $x=0,6$  e  $0,4$  (Fig. 28 e 30) atuem como agentes fragmentadores de grãos e mesmo elas apresentando maiores tamanhos médios de grãos, implicando numa maior quantidade de domínios magnéticos, não se comportam favoravelmente à formação de macrodomínios, o que as levariam para níveis maiores de magnitude de permeabilidade. Além disso, alguns autores [48] já discutiram isso para as ferritas de Ni-Zn, indicando que a distância entre paredes de domínios diminuem substancialmente quando grãos grandes se comportam como fragmentos devido à porosidade.

Esse comportamento esperado para altas permeabilidades, desde que se tenham grãos maiores, é o observado normalmente para as ferritas de Mn-Zn. Levando-se em conta que grãos maiores contribuem para o afastamento das paredes de domínios entre si e, inclusive, aumentando suas próprias distâncias das regiões de contorno de grão, fazendo com que haja

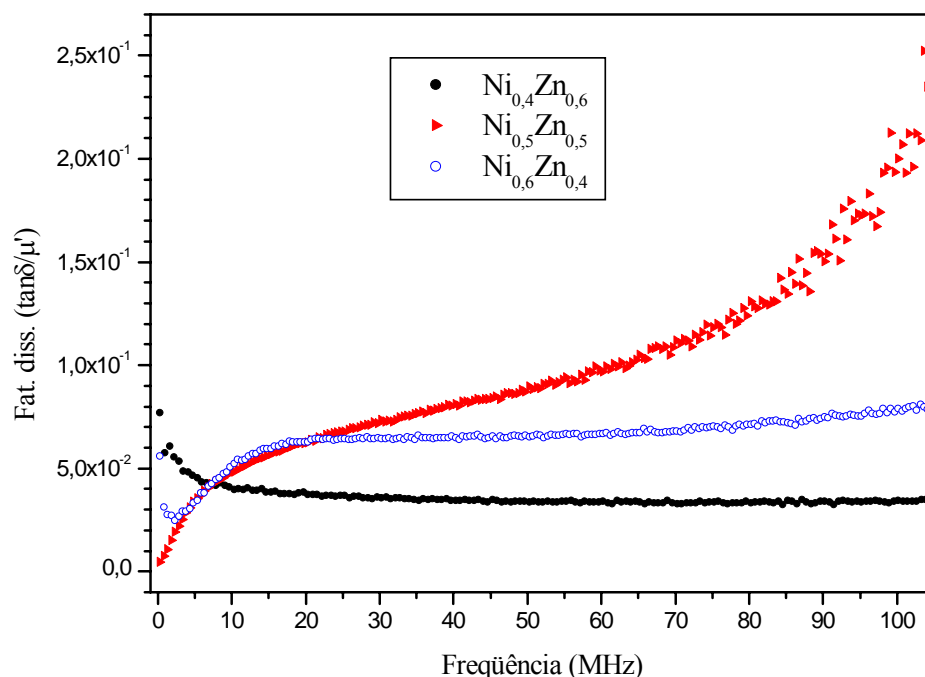
máxima liberdade de expansão de paredes, as ferritas de Mn-Zn ainda apresentam muito provavelmente outro fator favorável a sua supremacia relativa as de Ni-Zn, quanto à magnitude da permeabilidade magnética.

Recentemente, em 2007, numa comparação entre as ferritas de Ni-Zn com as de Mn-Zn, pesquisadores [41] com auxílio de holografia eletrônica e microscopia Lorentz observaram uma forte diferença entre elas: enquanto o processo de magnetização das ferritas de Ni-Zn se dá apenas no interior dos grãos, estando limitado pelas fronteiras, nas de Mn-Zn, as paredes de domínios se movem facilmente além das fronteiras dos grãos.

Para o material à base de Mn-Zn, os contornos de grãos não constituem barreiras energéticas a serem vencidas. Isso contribui para que as ferritas de Mn-Zn apresentem de 10 a 100 vezes mais permeabilidade magnética que as de Ni-Zn, naturalmente que em frequências de poucos MHz.

Finalmente, quanto ao fator de dissipação obtido para cada composição, Figura 41, nota-se que a ordem de grandeza é de  $10^{-2}$  e segue o mesmo comportamento do fator de perdas, em que a amostra  $x=0,5$  apresenta perdas superiores às demais.

O fator de dissipação, que representa o somatório das perdas [65], engloba as perdas por corrente lateral (Focault), por histerese e perdas residuais, as quais esta última pouco contribui, já que as ferritas de Ni-Zn, assim como as de Mn-Zn, são materiais *soft* e de baixa coercividade.



**Figura 41:** Fator de dissipação versus frequência das composições  $x=0,6$ ,  $0,5$  e  $0,4$ .

Valores da ordem  $10^{-2}$  eram obtidos no passado, final da década de 60, com a adição de cobalto que permitiria atingir esses índices de  $\tan(\delta)/\mu'$  até 60 MHz.

Na década de 90 [8] obteve-se uma melhoria das perdas magnéticas em ferritas de Ni-Zn, mas novamente com adição de cobalto no sistema  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , possibilitando se atingir limites de frequência da ordem de GHz.

Visto que neste trabalho não houve adição de cobalto ou mesmo outros íons, como lítio [2], que também permite extrapolar esses limites superiores de resposta em frequência com perdas magnéticas aceitáveis para viabilizar as aplicações na região de GHz, a faixa de frequências encontrada entre 0,3 MHz e 0,2 GHz (Fig. 36) para as composições sintetizadas neste trabalho, destacando-se a amostra  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}$  com as mínimas perdas face às demais, pode ser considerada como um resultado típico de ferritas para operações em altas frequências, em banda larga de aplicações e sobretudo de baixas perdas dada a sua natureza química processada com reagentes de alta pureza.

O material é promissor para miniaturização na medida em que se consiga otimizar a microestrutura para diminuir ou eliminar a porosidade, uniformizar o crescimento homogêneo dos grãos e manter a estrutura cristalina em fase única espinélio, de modo a maximizar a permeabilidade e minimizar as perdas.

---

---

## 5 CONCLUSÕES

---

---

## 5 CONCLUSÕES

- O método dos citratos precursores é eficaz para a síntese de ferritas Ni-Zn calcinadas a 350°C/3,5 h, proporcionando partículas de tamanho homogêneo, nanocristalinas e com comportamento de superparamagnetismo.
- A faixa de temperaturas entre 1100°-1200°C é adequada para sinterização de amostras de Ni-Zn, permitindo a obtenção de microestruturas com fase única tipo espinélio. A 1100°/2 h, a energia térmica fornecida ao sistema ainda não é totalmente suficiente para promover uma rápida difusão de íons, principalmente do íon Ni que se segrega como níquel metálico em amostras onde sua concentração é aumentada e retarda a consolidação da fase espinélio.
- O aumento de temperatura e do tempo de sinterização favorece a densificação do material e a massa específica das amostras apresentou uma tendência para o valor de 4,85 g/cm<sup>3</sup>, onde a influência de fatores macroscópicos, como a porosidade, afeta essa grandeza de maneira depreciativa.
- O incremento de temperatura de 50°C na faixa 1100°-1200°C é substancial para provocar mudanças bruscas no sistema Ni-Zn, impulsionando o rápido crescimento de grãos, chegando a desestabilizar o mecanismo de sinterização (1200°C).
- O valor de 1µm para os grãos da microestrutura da composição Ni<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub> a 1100°C/ 2 h é sugestivo como um limite para a formação de multi-domínios, pois a amostra apresenta magnetização de saturação inferior as demais, enquanto que em temperaturas mais elevadas, 1150° e 1200°C, onde os grãos atingem mais 2 ou 4 µm há uma forte melhoria da Ms sempre relacionada com grãos maiores.
- O incremento da concentração de zinco no sistema provoca uma tendência de aumento de magnetização.

- A regência sobre o comportamento dinâmico das ferritas de Ni-Zn nas excitações eletrônicas de sinais alternados e em altas frequências (0,3 MHz – 0,2 GHz) está profundamente vinculada com a morfologia da microestrutura, permitindo se estabelecer as relações de porosidade intragranular como agentes fragmentadores de grãos, afetando sobremaneira a permeabilidade magnética, enquanto que o tamanho de grão, que determina, conseqüentemente, a quantidade de contornos existentes na microestrutura, lidera na quantificação das perdas.
- Os materiais sintetizados neste trabalho são típicos para operações em banda larga de frequências e muito promissores para aplicações na cobertura da faixa de transmissão de VHF de televisão.
- Não está clara a viabilidade de miniaturização de dispositivos tomando-se por base a performance dos núcleos toroidais caracterizados neste trabalho, entretanto, a matriz de Ni-Zn desenvolvida neste trabalho é útil para melhorias que posicionarão esse material como forte competidor por aplicações em alta frequência abrangendo especialmente a área de telecomunicações.

---

---

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

---

---

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar a adição de novos elementos químicos tais como lítio, cobalto e alguns terras raras na matriz de Ni-Zn visando maximizar as características magnéticas, sobretudo permeabilidade e perdas magnéticas.
- Avançar na caracterização das ferritas realizando testes de resistividade elétrica e submeter amostras em outros analisadores, não somente de impedância, mas principalmente num analisador de  $B \times H$ , o que permitirá dimensionar as perdas de potência por unidade de volume ou de massa ( $w/m^3$ ,  $w/kg$ ).
- Verificar a possibilidade de se aplicar a técnica de Mossbauer combinada com EXAFS para estimar a ocupação dos cátions na rede cristalina do espinélio.
- Estudar o comportamento dielétrico da ferrita, obtendo valores de constante dielétrica em função da frequência.
- Identificar a remanescência da fase líquida da amostra  $x=0,5$  tratada à  $1200^\circ\text{C}$ .
- Ampliar a caracterização das amostras por FTIR até  $200\text{ cm}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] CAHN, R. W; HAASEN, P. and KRAMER, E. J. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment**. Vol. 11 – “Structure and Properties of Ceramics” (Vol. Editor: Michael V. Swain).
- [2] BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica”. **Cerâmica** 52, 2006, p. 221-231.
- [3] SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. Cerâmica Magnética Ferrites e Ferrimagnetismo. **ANAIS**, vol.1, 41º Congresso Brasileiro de Cerâmicas.
- [4] MATSUO, Y.; INAGAKI, M.; TOMOZAWA, T.; NAKAO, F. High Performance NiZn Ferrite. **Ieee transactions on magnetics**, vol. 37, n. 4, jul. 2001, p. 2359-2361.
- [5] LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA J. C. Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco. **CBECIMAT**, Porto Alegre – RS, de 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004.
- [6] PEELAMEDU, R.; GRIMES, C.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. **J. Mater. Res.**, vol. 18, n. 10, oct. 2003, p. 2292-2295.
- [7] VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; GUPTA, R.G. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. **J. Mag. Mag. Mater.**, 192, 1999, p. 271-276.
- [8] HAHN, H. T. The substitution of cobalt for nickel in stoichiometric nickel-zinc ferrite. **Journal of Applied Physics**, 69 (8), Apr. 1991, p. 6192-6194.
- [9] AMALOU, F.; BORNAND, E. L.; GIJS, M. A. M. Batch-type millimeter-size transformers for miniaturized power applications. **Ieee transactions on magnetics**, vol. 37, n. 4, jul. 2001, p. 2999-3003.
- [10] ISLAM, M.U.; ABBAS, T.; NIAZI, S. B.; AHMAD, Z.; SABEEN, S.; CHAUDHRY, M. A. Electrical behaviour of fine particle, co-precipitation prepared Ni–Zn ferrites. **Solid State Communications**, 130, 2004, p. 353–356.

- [11] CAIZER, C.; STEFANESCU, M.; MUNTEAN, C.; HRIANCA, I. Studies and magnetic properties of ni-zn ferrite synthesized from the glyoxilates complex combination. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol. 3, n. 4, dec. 2001, p. 919 – 924.
- [12] SILVA, V. J.; DINIZ, A. P. A.; SANTOS, P. T. A.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; CORNEJO, D. R.; GAMA, L. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, 2006, p. 09-17, ISSN 1809-879.
- [13] WU, K. H.; CHANG, Y. C.; WANG, G. P. Preparation of NiZn ferrite/SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 269, 2004, p. 150-155.
- [14] KIM, J.-S.; AHN, J.-R.; LEE, C. W.; MURAKAMI, Y.; SHINDO, D. Morphological properties of ultra-fine (Ni,Zn)-ferrites and their ability to decompose CO<sub>2</sub>. **J. Mater. Chem.**, 11, 2001, p. 3373–3376.
- [15] YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparasion with conventional sintering. **Material Science and Engineering**, B98, 2003, p. 269-278.
- [16] MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 2005, p. 1080-1086.
- [17] KATO, Y.; TAKEI, T. Characteristics of metallic oxide magnetic. **Journal of the Institute Eletronic Engineering of Japan**, vol. 53, 1933, p. 408-412.
- [18] SNOEK, J. L. Magnetic and electrical properties of the binary systems MO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical III**, jun., vol. 3, 1936, p. 463-483.
- [19] SUGIMOTO, M. The Past , Present and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 82, n. 2, 1999, p.269-280.
- [20] LIMA, U. R. **Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco. 2007.** 121f. Dissertação (Mestrado em química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006
- [21] HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 19, 2007, 076214 (25 pp.).

- [22] REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P. D. and REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties os Ni-Zn-Me Ferrites. **Ieee transactions on magnetics**, vol. 36, n. 6, nov. 2000, p. 3962-3967.
- [23] LEBOURGEOIS, R.; GANNE, J. P.; PEYRESOUBES, G.; REBERNAK, W.; ADENOT, A. L.; ACHER, O. New ferromagnetic composities for radio-frequency applications. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**, 2003, p. 608-611.
- [24] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro/RJ. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2002.
- [25] LIU, J. H.; WANG, L.; LI, F. S. Magnetic properties and Mössbauer studies of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **Journal of materials science**, 40, 2005, p. 2573 – 2575.
- [26] DUNITZ, J. D.; ORGEL, L. E. Electronic Properties of Transition Metal Oxides – II. Cation Distribution amongst Octahedral and Tetrahedral Sites. **J. Phys. Chem. Solids**, vol. 3, 1957, p. 318-323.
- [27] MCCLURE, D.S. The distribution of the transition metal cations in spinels. **J. Phys. Chem. Solids**, vol. 3, 1957, p. 311-317.
- [28] TOKONAMI, M.; HORIUCHI, H. On the space group of spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Acta Cryst.**, A36, 1980, p. 122-126.
- [29] LEE, J. D. **Química Inorgânica**. 4ª Edição, Editora Edgard Blucher LTDA - São Paulo, 1997.
- [30] <http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>, acesso em 11 de setembro de 2008.
- [31] BOWICK, CHRISTOPHER. **RF Circuit Design**. Newnes, Elsevier Science. Indianapolis (IN), USA, H. W. Sams., 1997, p. 176.
- [32] HAYT Jr, W. H. **Eletromagnetismo**. 4ª edição, Rio de Janeiro. Editora Livros Técnicos e Científicos – LTC, 1994, p. 255.
- [33] <http://www.cmi-ferrite.com>, acesso em 02/06/2008.

[34] KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S.; OTSUKI, E. Analysis of Power loss in Ni-Zn ferrites. **Journal of applied Physics**, vol. 87, n. 9, May 2000, p. 6229-6231.

[35] CALTUN, F. O.; SPINU, L., member IEEE; STANCU, A., member IEEE. Magnetic Properties of High Frequency Ni-Zn Ferrites Doped with CuO. **Ieee transactions on magnetics**, vol. 37, n. 4, jul. 2001, p. 2353-2355.

[36] PECHINI, M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. U. S. PATENT, 3.330.0.67 (1967).

[37] BERCHMANS, L. J.; SELVAN, R. K.; KUMAR, P. N. S.; AUGUSTIN, C. O. Structure and electrical properties of  $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$  synthesis by citrate gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 279, 2004, p. 103-110.

[38] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull.**, vol. 68, n. 5, 1989.

[39] ANDERSON, H. U.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of Lead Magnesium Niobate powders. **Advances in Ceramics**, 1987, p. 21-91.

[40] LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursor and their thermal decomposition. **Ceram. Intern.**, 1995, p. 21-143.

[41] KASAHARA, T.; SHINDO, D.; YOSHIKAWA, H.; SATO, T. and KONDO, K. In situ observation of domain structures and magnetic flux distributions in Mn-Zn and Ni-Zn ferrites by Lorentz microscopy and electron holography. **Journal of Electron Microscopy**, vol. 56, n. 1, 2007, p. 7-16.

[42] EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. **Ceramics International**, vol.28, 2002, p.363-367.

[43] MANGALARAJA, R.V.; ANANTHAKUMAR, S.; MANOHAR, P. and GNANAM, F.D. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of  $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$  prepared through flash combustion technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol.253, 2002, p. 56-64.

[44] GOODENOUGH, JOHN B. **Magnetism and the Chemical Bond**. Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section. F. Albert Cotton, vol I, MIT, Cambridge, MA – USA, 1963, 393 p.

- [45] GORTER, E. W. **Philips Research Repts.**, 9, 225, 321, 403, 1954.
- [46] GUILLAUD, C., et al. **J. Phys. Radium**, 12, 239, 1951.
- [47] BLUNDELL, STEPHEN J. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CMP). New York, USA, 2006. 238 p.
- [48] KONDO, K.; CHIBA, T. and YAMADA, S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 254–255, 2003, p. 541–543.
- [49] IRWIN, J. D. **Análise de Circuitos em Engenharia**. 4ª edição. Editora Makron Books. 2000.
- [50] THAKUR, A. and SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize  $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  ferrite by citrate precursor method. **Ceramics International**, vol. 29, 2003, p. 505-511.
- [51] SILVA, J. E. M. **Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação**. 2008. 121f. Dissertação (Mestrado em química)-Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- [52] BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores**. 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [53] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. e MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1994. p. 85 – 151.
- [54] SMITH, W. F. **Princípios de ciências e engenharia dos materiais**. 3ª edição, Lisboa. Editora Mcgraw – Hill, 1998.
- [55] FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Curso de pós-graduação em Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

[56] BID, S. and PRADHAN, S. K. Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni-Zn-ferrite by Rietveld method. **Materials Chemistry and Physics**, 84, 2004, p. 291-301.

[57] SAMPAIO, L. C.; FLÁVIO G.; CERNICCHIARO, G. R. C. e TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, vol. 22, ago. 2000, p. 406 – 410.

[58] HP 8712C and HP 8714C **RF Network Analysers, User's Guide**. Hewlett Packard Company, 1988.

[59] FERREIRA Jr, A. A. e PEREIRA, W. N. A. Ensaios experimentais com transformadores banda larga em RF. **WCCSETE – World Congress on Computer Science, Engineering and Technology Education**, mar. 2006, p. 473 – 477.

[60] RASSITTE, A. C. e JACOBO, S. E. Magnetic properties of MnZn ferrites prepared by soft chemical routes. **Journal of Applied Physics**, Argentina, vol. 87, may 2000, p. 6232-6234.

[61] VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDRIOLI, M. and SEO, E. S. M. Síntese e caracterização de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-\gamma}\text{Fe}_\gamma\text{O}_3$  utilizados como catodo em células a combustível de óxido sólido. **ANAIS DO 17º CBECIMAT**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 nov. 2006, p. 2425 -2436.

[62] LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 74ª edição, 1994.

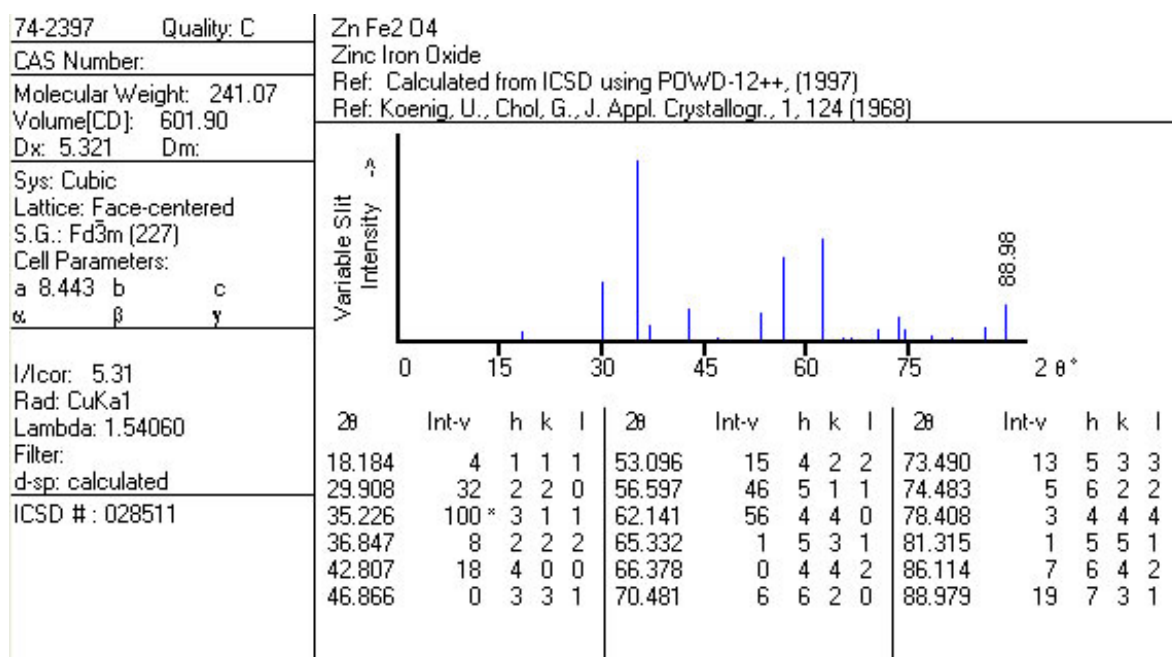
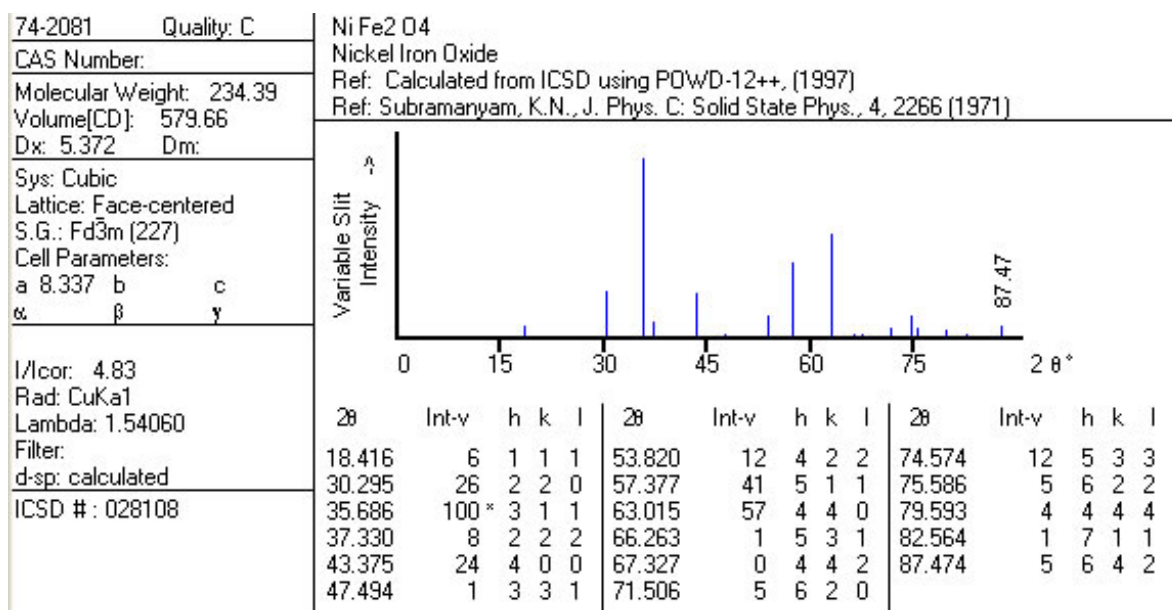
[63] MAHMUD, S.T; HOSSAIN, A. K. M. A.; HAKIM, A. K. M. A.; SEKI, M.; KAWAI, T. and TABATA, H. Influence of microstructure on the complex permeability of spinel type Ni-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 305, 2006, p. 269-174.

[64] CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. 187f. Tese (Doutorado em Materiais) – Curso de pós-graduação em Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[65] [http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_6/2\\_6\\_6.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_6.html), acesso em 06/05/2008.

## ANEXOS

## Fichas de JCPDS – International Centre for Diffraction Data.



87-0712	Quality: C	Ni
CAS Number:		Nickel
Molecular Weight: 58.70		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 43.76		Ref: Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 11 (1953)
Dx: 8.911	Dm: 8.910	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)		
Cell Parameters:		
a 3.523	b	c
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
I/lor: 7.44		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 064989		
Mineral Name:		
Nickel		

2 $\theta$	Int-v	h	k	l	2 $\theta$	Int-v	h	k	l	2 $\theta$	Int-v	h	k	l
44.497	100 *	1	1	1	51.851	49	2	0	0	76.383	26	2	2	0