



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Carla Fabiana Cerqueira Machado

*Ferritas de Bário: Síntese, Caracterização
Física e Aplicação*

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Suzana Nóbrega de Medeiros

Maringá-PR

Julho 2008



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA***

Carla Fabiana Cerqueira Machado

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Nóbrega de Medeiros

Maringá-PR

Julho 2008

"Que força é esta, eu não sei; tudo o que sei é que existe, e está disponível apenas quando alguém está num estado em que sabe exatamente o que quer, e está totalmente determinado a não desistir até conseguir".

Alexander Graham Bell

Agradecimentos

- ✓ A minha orientadora Suzana. Pela valiosa orientação, pelo apoio, amizade e principalmente pela confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado;
- ✓ Ao professor Andrea Paesano Jr. pelo apoio e imprescindível contribuição ao trabalho;
- ✓ Aos meus pais, José e Diva. Obrigada por terem acreditado em mim, me incentivando e me apoiando na realização de todos os meus sonhos. Sei que a saudade foi recompensada pelo trabalho que desenvolvi com tanta dedicação e carinho. A força que recebi de vocês a cada dia, mesmo tão distantes na maior parte do tempo, foi essencial para continuar;
- ✓ A minha irmã Kelly. Por sempre está sempre ao meu lado, me dando apoio e carinho com telefonemas diários, amenizando de certa forma a saudade de casa e da família;
- ✓ A Klebson. Não tenho palavras para descrever a enorme admiração que tenho pela força de vontade e a persistência, bem como pela paciência e ao apoio mais do que incondicional durante todos esses dois anos de trabalho do meu mestrado. Jamais esquecerei as palavras de incentivo durante os momentos difíceis, que compartilhados com você se tornaram mais fáceis;
- ✓ Aos colegas de laboratório, em especial a Valdecir e Flávio pela paciência ao me transmitir toda a experiência e conhecimento usados e pelas valiosas discussões;
- ✓ Aos amigos. Agradeço pelas mensagens e e-mails recebidos, pelas conversas e desabafos. Essas atitudes demonstraram o quando é valioso conservar verdadeiros sentimentos de amizade;

- ✓ Aos professores e funcionários do DFI, em especial a Akiko, que se mostrou extremamente atenciosa e prestativa;
- ✓ A todos que contribuíram de certa forma para a realização desse trabalho;
- ✓ E por fim, Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Muito Obrigada!

Resumo

As ferritas de bário, como ímã permanente, são amplamente usadas em indústrias eletrônicas devido a suas excelentes propriedades magnéticas. Ferritas de bário foram obtidas usando moagem de alta energia com subsequente tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por difração de raio-X, Espectroscopia Mössbauer, magnetização, microscopia eletrônica de varredura e termoeletroresistometria. Uma monoferrita de bário (BaFe_2O_4) cerâmica foi obtida a partir da moagem do carbonato de bário (BaCO_3) e hematita (Fe_2O_3), seguida de tratamento térmico variando a temperatura de 900 -1050°C. O espectro de Mössbauer, a 300 K, foi ajustado com um sexteto. Já o espectro Mössbauer de BaFe_2O_4 a 4.2 K, mostra um alargamento da linha e o ajuste deste espectro foi feito com dois sextetos. Os difratogramas de raios X para todos os pós obtidos da moagem de óxido de bário (BaO) e hematita (Fe_2O_3), com subsequente tratamento térmico mostraram a formação das fases de hexaferrita ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e monoferrita de bário. O espectro Mössbauer para a amostra tratada a 1050 °C foi ajustado com seis sextetos discretos, cada um correspondendo a um dos cinco sítios cristalográficos da hexaferrita e um da monoferrita. Ambos os materiais possuem alta coercividade sendo interessantes para aplicações como ímãs permanentes e dispositivos de gravação magnética. As medidas realizadas pelo sistema de termoeletroresistometria mostram que é possível usar a monoferrita de bário como sensor de gás do estado sólido.

Abstract

The Barium ferrite, as permanent magnet, is widely used in electronic industries due to its excellent magnetic properties. Barium ferrites were obtained using high energy ball milling and subsequent thermal annealing. The samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetization, scanning electron microscopy and thermoelectroresistometry. A barium monoferrite (BaFe_2O_4) ceramic was obtained from the milling of barium carbonate (BaCO_3) and hematite (Fe_2O_3) followed by treatments carried out in 900-1050 °C range of temperature. The Mössbauer spectrum, at 300 K, was fitted with one sextet. Already the Mössbauer spectrum of BaFe_2O_4 at 4.2 K shows line broadening and the fit of this spectrum was made with two sextets. The X-ray diffraction patterns for all powders obtained from the milling of barium oxide (BaO) and hematite (Fe_2O_3), with subsequent thermal annealing showed the formation of hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) and monoferrite barium phases. The Mössbauer spectrum for the sample annealed at 1050 °C were fitted with six discrete sextets, each one corresponding to one of the five different crystallographic hexaferrites sites and one of the monoferrite . Both material possesses high coercivities and is therefore interesting for applications such as permanent magnets and magnetic recording media. The measures taken by the thermoelectroresistometry system show that it is possible to use barium monoferrite as gas sensor of the solid state.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	A célula unitária da ferrita.....	19
FIGURA 2.2	(a) e (b) Interstícios tetraédricos e (c) e (d) Interstícios octaédricos da estrutura cúbica da ferrita.....	20
FIGURA 2.3	Célula Unitária da ferrita de bário do tipo $BaFe_{12}O_{19}$	21
FIGURA 2.4	Célula unitária de uma granada terra rara.....	22
FIGURA 2.5	Célula unitária de uma perovskita.....	22
FIGURA 2.6	Espectros Mössbauer das reações da mistura dos precursores na razão de 1:1 tratadas termicamente a diferentes temperaturas.....	26
FIGURA 2.7	Dependência da temperatura com a suscetibilidade do $BaFe_2O_4$	27
FIGURA 2.8	Espectros Mössbauer do $BaFe_2O_4$ em 4.2K, com e sem a presença de um campo magnético externo.....	28
FIGURA 2.9	Difratogramas padrões das amostras preparadas via CR e tratadas termicamente em várias temperaturas.....	31
FIGURA 2.10	Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para a hexaferrita de bário presente nas amostras tratadas termicamente CR (a) e MA (b)...	32
FIGURA 2.11	Curvas de magnetização como uma função do campo aplicado para as amostras CR e MA, tratadas termicamente em 1050°C.....	33
FIGURA 2.12	Curva de histerese da hexaferrita de bário.....	34
FIGURA 2.13	Diagrama de fases BaO- α - Fe_2O_3 , que apresenta as composições estequiométricas (---) (85,71%, n=6) e não estequiométrica (— — —) (84,50%, n=5,45).....	35
FIGURA 2.14	Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas e obtidas com: a) razão de moagem 4:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1100°C, b) razão de moagem 10:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1100°C, c) razão de moagem 4:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1300°C, d) razão de moagem 10:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1300°C.....	36

FIGURA 2.15	Difratogramas de raios X das amostras depois de tratadas termicamente.....	37
FIGURA 2.16	Espectro Mössbauer das amostras C1, C2, C3 e C4.....	38
FIGURA 3.1	(a) Moinho vibratório SPEX; (b) frasco e acessórios de moagem.....	40
FIGURA 3.2	Diagrama dos procedimentos experimentais conduzidos neste trabalho.....	41
FIGURA 3.3	Emissão e absorção (a) e recuo (b) de um raio- γ no fenômeno da espectroscopia Mössbauer.....	43
FIGURA 3.4	Esquema de decaimento nuclear para a ressonância Mössbauer em ^{57}Fe , indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado.....	44
FIGURA 3.5	Experimento Mössbauer: fonte se movimentando, absorvedor e detector.....	44
FIGURA 3.6	Parâmetros hiperfinos da espectroscopia Mössbauer, (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento de quadrupolo e (c) campo hiperfino.....	46
FIGURA 3.7	Sistema TER.....	48
FIGURA 3.8	Esquema geral do MEV.....	48
FIGURA 3.9	Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante.....	51
FIGURA 3.10	Ciclo de histerese de um material.....	52
FIGURA 4.1	Difratograma de raios X do precursor BaO.....	54
FIGURA 4.2	Difratograma de raios X do precursor Fe ₂ O ₃	54
FIGURA 4.3	Difratograma de raios X do precursor BaCO ₃	55
FIGURA 4.4	Difratograma de raios X do BaO + Fe ₂ O ₃ , misturados manualmente...	55
FIGURA 4.5	Difratograma de raios X da amostra BaO + Fe ₂ O ₃ , moída 1h (a), 3h (b) e 6h (c).....	56
FIGURA 4.6	Difratogramas de raios X da amostra BaO + Fe ₂ O ₃ , moída 1h e tratada em 900°C(a), 950°C(b), 1000°C(a) e 1050°C(d).....	57

FIGURA 4.7	Difratogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, na razão 1:1 misturada manualmente.....	58
FIGURA 4.8	Difratogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, na razão 1:1 moída por 1h.....	59
FIGURA 4.9	Difratogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída por 1h e tratadas em 900°C por 2h, 1050°C por 2h e 1050°C por 12h.....	60
FIGURA 4.10	Padrões de DRX da mistura manual de BaCO_3 e $6\text{Fe}_2\text{O}_3$	61
FIGURA 4.11	Padrões de DRX da amostra $(\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3)$ moída por 1, 3 e 6h..	62
FIGURA 4.12	Padrões de DRX da amostra $(\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3)$ moída por 1h e tratada em diferentes temperaturas.....	63
FIGURA 4.13	Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra mista $(\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$	64
FIGURA 4.14	Espectros Mössbauer do BaFe_2O_4 em (a) temperatura ambiente, (b) 227K e (c) 81K	66
FIGURA 4.15	Espectro Mössbauer do BaFe_2O_4 em 4.2 K	66
FIGURA 4.16	Curva de magnetização como função do campo aplicado para a amostra $(\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$	68
FIGURA 4.17	Curva de magnetização como função do campo aplicado para a amostra BaFe_2O_4	69
FIGURA 4.18	Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 3h.....	70
FIGURA 4.19	Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 6h.....	70
FIGURA 4.20	Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada termicamente a 950°C durante 2h.....	71
FIGURA 4.21	Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada termicamente a 1050°C durante.....	71
FIGURA 4.22	Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h.....	72
FIGURA 4.23	Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 950°C durante 2h.....	72

FIGURA 4.24	Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 1000°C durante 2h.....	73
FIGURA 4.25	Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 1050°C durante 12h.....	73
FIGURA 4.26	Gráfico (R x T) da amostra BaFe_2O_4	74
FIGURA 4.27	Curva de sensibilidade da amostra BaFe_2O_4 em relação ao dióxido de carbono e o metano.....	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Porcentagem das fases monoferrita e hexaferrita de bário em diferentes temperaturas.....	27
TABELA 2.2	Parâmetros Mössbauer do BaFe ₂ O ₄ em 4.2 K.....	29
TABELA 2.3	Parâmetros Mössbauer do BaFe ₁₂ O ₁₉ em temperatura ambiente.....	33
TABELA 3.1	Fichas JCPDS, estruturas e grupos espaciais.....	42
TABELA 4.1	Parâmetros hiperfinos para o espectro Mössbauer da amostra mista em temperatura ambiente.....	65
TABELA 4.2	Parâmetros hiperfinos da fase BaFe ₂ O ₄ em diferentes temperaturas.....	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	FERRITAS	18
2.1.1	Definição	18
2.1.2	Estrutura Cristalina	18
2.1.3	Microestrutura	22
2.1.4	Propriedades e aplicações	23
2.1.5	Métodos de preparação	24
2.2	FERRITAS DE BÁRIO	24
2.2.1	Monoferrita de bário	25
2.2.2	Hexaferrita de bário	30
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	39
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
3.1.1	Moagem de alta energia	39
3.1.2	Tratamento térmico	40
3.1.3	Esquema de preparação das amostras	40
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	41
3.2.1	Difratometria de Raios X	41
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer	42
3.2.3	Termoeletoresistometria (TER)	47
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.2.5	Magnetização	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

4.1	O EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
4.1.1	BaO + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄	55
4.1.2	BaCO₃ + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄ + CO₂	58
4.1.3	BaCO₃ + 6Fe₂O₃ → BaFe₁₂O₁₉ + CO₂	60
4.2	CARACTERIZAÇÃO PELA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	64
4.2.1	BaO + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄	64
4.2.2	BaCO₃ + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄ + CO₂	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO POR MAGNETIZAÇÃO.....	68
4.3.1	BaO + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄	68
4.3.2	BaCO₃ + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄ + CO₂	68
4.4	CARACTERIZAÇÃO POR MEV.....	70
4.4.1	BaO + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄	70
4.4.2	BaCO₃ + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄ + CO₂	72
4.5	CARACTERIZAÇÃO POR TER.....	74
5	CONCLUSÕES.....	76
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Um dos campos mais férteis na física da matéria condensada é o magnetismo. As pesquisas sobre materiais magnéticos estão cada vez mais intensas, com grandes avanços nas duas últimas décadas, o que vem atraindo a atenção de físicos teóricos e experimentais [1].

Com o impressionante progresso no entendimento dos fenômenos magnéticos, as possibilidades de aplicações se multiplicaram e foram substancialmente aprimoradas. Mas apesar desses avanços, ainda há muitas coisas a serem investigadas.

A descoberta de novos materiais magnéticos tem sido de grande importância, pois desempenha um papel fundamental na tecnologia moderna, encontrando um grande número de aplicações em produtos e processos industriais dos mais variados setores [1]. As aplicações vão desde as tradicionais com funções muito simples, como transformadores e geradores, até componentes sofisticados na indústria eletroeletrônica, como dispositivos de gravação magnética. Nos carros fabricados atualmente existem cerca de 34 dispositivos magnéticos com as mais variadas funções [2].

A pesquisa em magnetismo evolui no intuito de desenvolver materiais com considerável diminuição de peso e tamanho, além do grande aumento na eficiência com baixas perdas. As partículas em escala nanométrica, mais conhecida como nanopartículas, têm despertado grande interesse nos últimos anos, devido à suas propriedades químicas e físicas únicas, bem como por seu grande potencial em aplicações tecnológicas, industriais, ambientais, biológicas e médicas [3]. Esse fato é devido às mudanças sofridas nas propriedades magnéticas físicas dos materiais, quando as dimensões típicas das estruturas envolvidas são da ordem de nanômetros. Dessa forma novas propriedades, com importantes aplicações tecnológicas, aparecem nesses materiais nanoestruturados [2].

Na área do magnetismo destacam-se a fabricação de estruturas magnéticas artificiais, tais como os filmes finos, multicamadas e nanoestruturas, levando ao surgimento de novas áreas de pesquisa básica em magnetismo. Os fenômenos, tais como magneto-resistência gigante, acoplamento entre camadas magnéticas separadas por camadas não magnéticas, efeitos uni- e

bidimensionais, entre outros têm atraído grande interesse de pesquisadores que procuram entender e modelar estes efeitos. Outra classe de materiais que tem despertado grande interesse é a das manganitas que apresentam magneto-resistência colossal. Esses materiais têm estrutura e algumas propriedades semelhantes aos supercondutores de alta temperatura, e ambas as classes apresentam, no momento, grandes desafios para a sua compreensão [1].

As propriedades magnéticas físicas dos materiais mudam quando as dimensões típicas das estruturas envolvidas são da ordem de nanômetros. Dessa forma novas propriedades, com importantes aplicações tecnológicas, aparecem nesses materiais nanoestruturados [2]. Em aplicações de dispositivos magnéticos de frequência acima de 10 kHz, as perdas por correntes parasitas não permitem o uso de aços e ligas metálicas, que são substituídos pelas diversas ferritas [1].

As ferritas, que fazem parte da classe de materiais magnéticos, são compostos magnéticos com um importante e principal componente, o óxido de ferro. Há três tipos importantes de ferritas, cada uma tendo uma estrutura cristalina, composição e aplicação específica: ferritas macias com estrutura do tipo espinélio cúbica; ferritas macias com estrutura granada; e ferritas duras com estrutura magnetoplumbita (hexagonal). Uma característica de destaque das ferritas é que elas apresentam uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e formam uma classe predominante entre as cerâmicas magnéticas. Estes materiais podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, desta forma pode-se relacionar o modo de preparação das ferritas com suas propriedades e aplicações. As principais aplicações desses materiais são em transformadores e indutores de alta frequência, utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, bem como em cabeças de gravação magnética [3].

As ferritas são extremamente sensíveis as condições de processamento e obtenção das mesmas e, portanto, suas propriedades magnéticas apresentam grande dependência com a microestrutura [4].

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das ferritas de bário. O que torna as ferritas de bário materiais especiais do ponto de vista magnético é o fato desses materiais possuírem um alto campo de anisotropia. O seu campo coercivo pode variar de 150 a 1000 kA/m, dependendo da composição química e do processo de fabricação, isso fez com que a ferrita de

bárium substitua a fase magnética do ímã conhecido como AlNiCo (liga formada pelo alumínio, níquel e cobalto, descoberta em 1920) [5].

Na literatura, o grande número de trabalhos encontrados sobre ferritas de bárium, está relacionado com a hexaferrita de bárium ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). A monoferrita de bárium (BaFe_2O_4) que constitui um dos focos aqui estudados é muito encontrada, porém como uma fase intermediária da hexaferrita e pouco vista como fase única. Foi encontrado apenas um trabalho na literatura que apresenta estudos de espectroscopia Mössbauer em BaFe_2O_4 . O que serviu de comparação com os resultados obtidos aqui.

A pesquisa com ferritas de bárium aqui descrita tem por finalidade estabilizar e aperfeiçoar suas propriedades físicas (magnéticas e elétricas). Em busca do composto monofásico, BaFe_2O_4 , usou-se para preparar as amostras a moagem de alta energia seguida de tratamento térmico. Em seguida, foram estudadas as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas da amostra. Para isso foram usadas técnicas como, a difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, magnetização, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termoeletroresistometria (TER).

No próximo capítulo é feita uma revisão bibliográfica, analisando os trabalhos mais significativos publicados sobre ferritas no geral e ferritas de bárium, destacando os tipos de ferritas, suas propriedades e aplicações, bem como as análises estruturais e magnéticas das ferritas de bárium, além dos métodos de preparação.

No capítulo 3 é feito um detalhamento sobre o procedimento experimental e as técnicas de caracterização, relacionando as mesmas, à produção e a caracterização das amostras.

O quarto capítulo é destinado à exposição dos resultados experimentais e discussão dos resultados obtidos, incluindo a aplicação como sensores de gás.

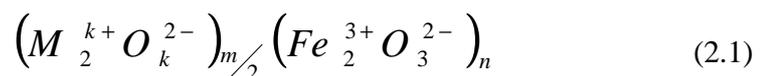
O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas neste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERRITAS

2.1.1 Definição

Ferritas são compostos magnéticos que contêm ferro, com estruturas cristalinas e composições químicas variadas. Genericamente, podem ser consideradas como produtos da reação entre hematita (Fe_2O_3) e outros óxidos metálicos. A composição química geral pode ser representada pela fórmula:



onde que M é um cátion metálico de valência k ; m e n são números inteiros [6].

2.1.2 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina de uma ferrita pode ser considerada uma rede intercalada de íons metálicos positivamente carregados (Fe^{2+}, M^{2+}) e íons de oxigênio divalente negativamente carregados (O^{2-}). É o arranjo dos íons ou a estrutura cristalina das ferritas que determinam as interações magnéticas e conseqüentemente as propriedades magnéticas. As várias estruturas cristalinas das ferritas começam pelo arranjo dos íons de oxigênio. O tipo de estrutura cristalina é determinado pelo tamanho e a carga dos íons metálicos que equilibram as cargas e as quantidades relativas dos íons de oxigênio [7].

As ferritas são representadas pela formula química $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ou $MO \cdot Fe_2O_3$, onde M é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ($Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+}). Os íons metálicos ocupam dois intertícios formados pelos íons de oxigênio, um denominado sítio A, que tem simetria tetraédrica e um

segundo, sítio B, onde os oxigênios ocupam os vértices de um octaedro. Uma célula unitária possui 8 fórmula química, possuindo então 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos parcialmente ocupados por cátions metálicos, $1/8$ dos sítios A e $1/2$ dos sítios B. O espinélio mais conhecido é a magnetita (Fe_3O_4). Este material na realidade tem composição $FeO \cdot Fe_2O_3$, onde o Fe^{2+} está no lugar do Mg^{2+} e Fe^{3+} ocupa a posição do Al^{3+} na estrutura cristalina do espinélio [8]. Além dos espinélios, as ferritas podem ser classificadas em hexagonais, granadas e ortoferritas ou perovskitas. Embora a maioria das ferritas contenha óxido de ferro como o próprio nome insinua, há algumas “ferritas” baseadas em Cr, Mn, e outros elementos [7]. A representação de uma célula unitária da estrutura do espinélio pode ser representada pela figura 2.1.

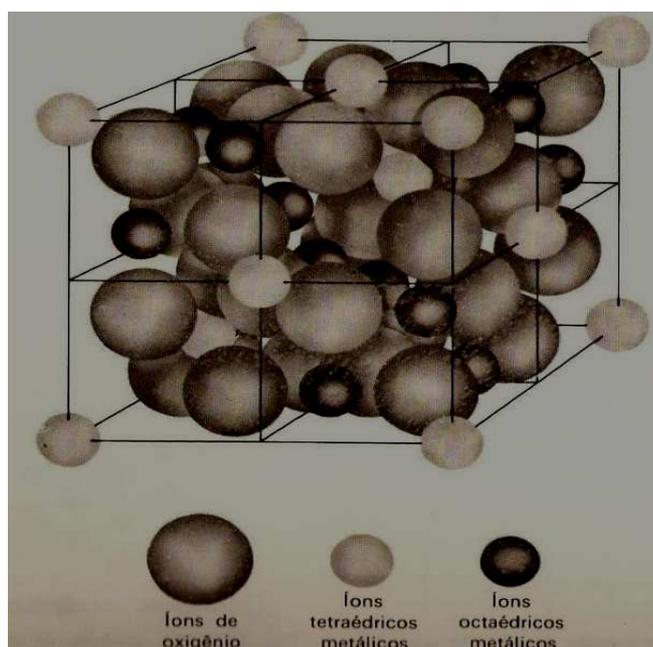


Figura 2.1 A célula unitária da ferrita [8].

Uma representação mais detalhada pode ser feita através da fórmula cristalográfica $(M_{\delta}^{2+} Fe_{1-\delta}^{3+}) [M_{1-\delta}^{2+} Fe_{1+\delta}^{3+}] O_4$, onde () representam o sítio A, [] o sítio B e δ é parâmetro de inversão.

Se $\delta=1$, temos uma ferrita do tipo normal, onde todos os 8 íons metálicos bivalente de uma fórmula ocupam o sítio A e os 16 íons de ferro trivalente, ocupam o sítio B, como é o caso

da ferrita de zinco, $ZnFe_2O_4$. Em outro caso extremo, temos $\delta=0$, em que 8 íons metálicos bivalente ocupam o sítio B e os 16 íons de ferro trivalente, 8 ocupam o sítio A, 8 o sítio B, este é o caso da ferrita inversa, como por exemplo Fe_3O_4 e $NiFe_2O_4$. [9].

Há espaços vazios entre os átomos em uma estrutura cristalina. Estes espaços são denominados sítios intersticiais, nos quais outros átomos podem ser acomodados. Dessa forma há dois tipos de interstícios nas camadas de oxigênio: Interstícios tetraédricos: O cátion que ocupa essa vaga é coordenado por quatro ânions vizinhos (figuras 2.2a e 2.2 b) e interstícios octaédricos: O cátion que ocupa essa vaga é coordenado por seis ânions vizinhos (figuras 2.2c e 2.2 d) [9].

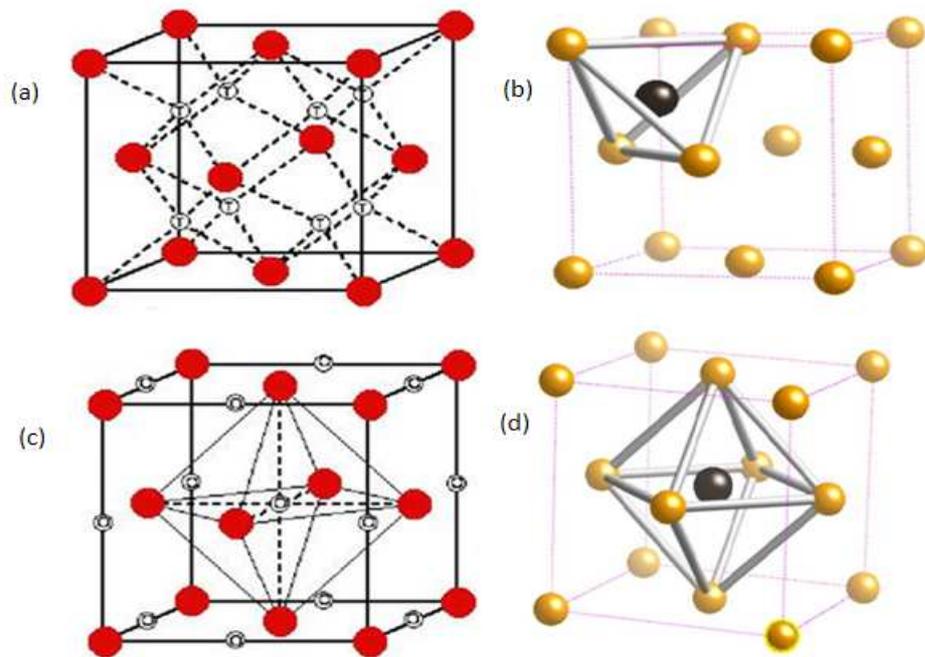


Figura 2.2 (a) e (b) Interstícios tetraédricos e (c) e (d) Interstícios octaédricos da estrutura cúbica da ferrita [9].

A estrutura do tipo hexagonal, ou também chamada de estrutura de “magnetoplumbita”, possui fórmula $MFe_{12}O_{19}$ ou $MO \cdot 6Fe_2O_3$ onde M pode ser Ba, Sr, ou Pb. Os íons de oxigênio estão acumulados próximos, semelhante à estrutura do espinélio, mas existem oxigênios que estão nas camadas que agora incluem os íons de Ba^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} , os quais têm o mesmo raio

iônico dos íons de oxigênio e então podem substituí-los na rede. Esse tipo de estrutura é usado como um material de ímã permanente devido a sua direção preferencial [7].

A célula unitária hexagonal (figura 2.3) contém moléculas que mostram simetria rotacional de 180° ao redor do eixo-c hexagonal. A camada O^{2-} contendo o íon Sr^{2+} espalha-se perpendicular ao eixo-c. Os íons de Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em diferentes sítios cristalográficos, i.e., tetraédrico, octaédrico e bipiramidal [10].

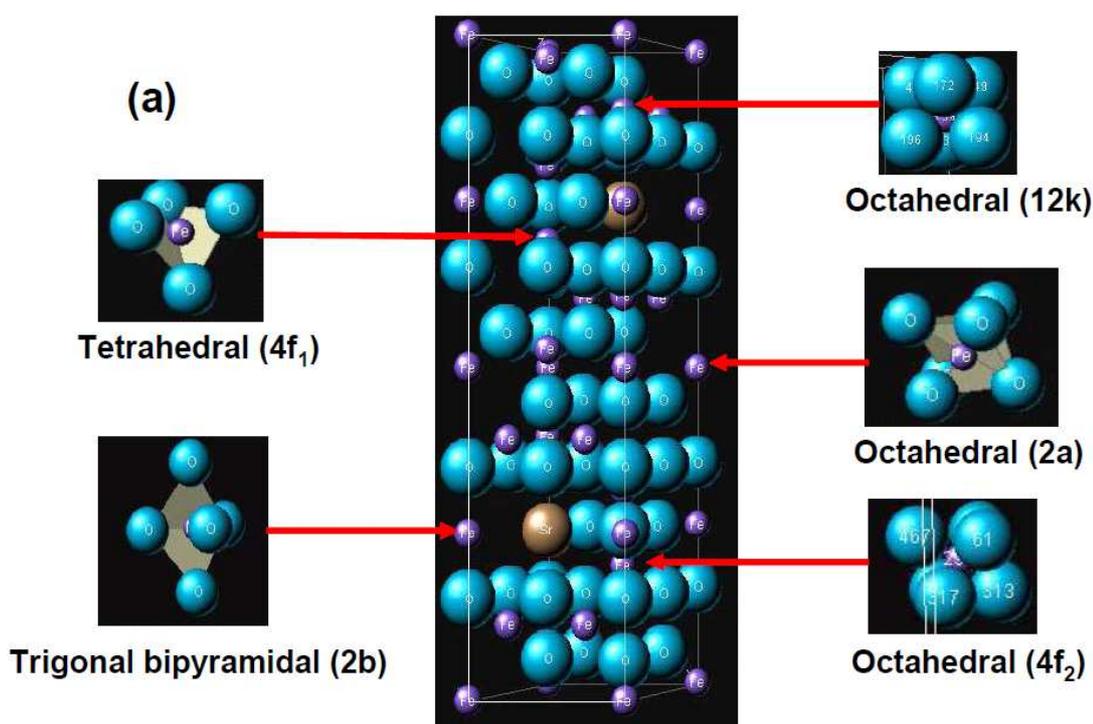


Figura 2.3 Célula unitária da ferrita de estrôncio do tipo $SrFe_{12}O_{19}$ [10].

As estruturas do tipo granada possuem uma estrutura dodecaedral, com fórmula geral $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ou $M_3Fe_5O_{12}$. Neste caso os íons metálicos são todos trivalentes em contraste com as outras duas classes (espinélio e hexagonal). Nas granadas magnéticas de importância, M é geralmente o ítrio ou um dos íons terras raras [7]. A estrutura cristalina das granadas é mostrada na figura 2.4.

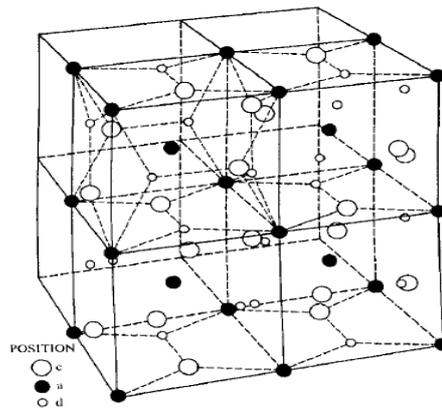


Figura 2.4 Célula unitária de uma granada terra rara [7].

As estruturas cristalinas ortoferritas ou perovskitas possuem fórmula do tipo $MFeO_3$, onde M é normalmente ítrio ou um terra rara e a simetria é ortorrômbica ao invés de cúbica [7]. A estrutura da ortoferrita é mostrada na figura 2.5.

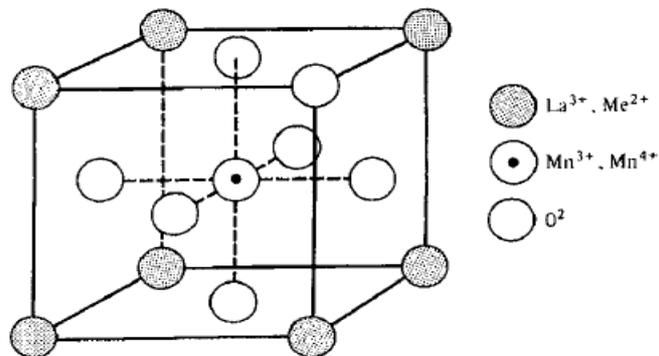


Figura 2.5 Célula unitária de uma perovskita [7].

2.1.3 Microestrutura

As propriedades magnéticas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente da sua microestrutura, ou seja, do contorno de grão, do seu tamanho médio e de sua porosidade. A microestrutura pode ser

controlada pela variação no processamento, que envolve a preparação do pó por calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera). A variação das propriedades das ferritas também tem forte ligação com a introdução de dopantes [11].

O conhecimento da identificação e formação de fases, bem como a presença de poros e de impurezas, é de grande importância para se entender e melhorar as propriedades magnéticas das ferritas cerâmicas nas regiões dos contornos de grãos. Essas regiões são de grande desordem atômica e de segregação de impurezas. A mobilidade das paredes dos domínios magnéticos sofre ali uma redução devido à ação de fixação desses contornos de grãos. Quando os poros são pequenos e discretos eles são menos efetivos nas regiões de contornos dos grãos. Poros pequenos e discretos dentro do grão, apesar de serem indesejáveis, não são de todo prejudiciais ao movimento dos domínios magnéticos [4].

2.1.4 Propriedades e Aplicações

As ferritas magnéticas têm sido extensivamente estudadas devido à crescente aplicação não só como irmãs permanentes tradicionais, mas também como materiais para dispositivos microondas, mídias gravadoras e ferrofluidos [12].

Suas propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, no lugar do Mg ou Al. Sua estrutura complexa origina a distribuição de spins opostos uns aos outros, mas várias de suas propriedades são semelhantes ao dos ferromagnetos. Duas propriedades importantes de alguns ferrites dão a eles grande importância tecnológica. São elas a rapidez da resposta da magnetização e a alta resistividade. Esta última permite que eles sejam usados em aplicações de altas frequências, inclusive na faixa de microondas, por que não desenvolvem correntes parasitas, ou de Foucault, que são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia nos metais ferromagnéticos [13].

Existe uma forte relação entre o modo de preparação das ferritas, suas propriedades e aplicações [4]. Uma propriedade muito importante das ferritas é que elas são combinações cerâmicas, normalmente não-condutivas, ferrimagnéticas. Em termos das propriedades magnéticas, as ferritas são classificadas frequentemente como “macias” e “duras”

correspondendo à baixa ou a alta coercividade do magnetismo, respectivamente [14]. O grande interesse nas ferritas deve-se, principalmente, a grande abundância dos reagentes e o baixo custo de produção [15].

Dentre as ferritas de bário, pode-se destacar a hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) também conhecida como ferrita do tipo M ou simplesmente BaM [16], que é um óxido ferrimagnético hexagonal que atrai grandes interesses científicos, tecnológicos e industriais como uso de ímã permanente [17] e também a monoferrita de bário (BaFe_2O_4) [18].

2.1.5 Métodos de preparação

As ferritas são preparadas por vários métodos químicos e físicos dentre eles destacam-se: método dos precursores organometálicos, método pyrosol, co-precipitação química, síntese sol-gel, síntese hidrotérmica, método Pechini, microemulsão, liofilização, síntese por reação de combustão, moagem de alta energia, entre outros. Esses métodos são os chamados não convencionais [19].

Usualmente, ferritas de espinélio têm sido preparadas pelo método padrão, que é a mistura dos óxidos precursores na forma de pó com posteriores etapas de compactação e de sinterização e agregação de partículas [4].

2.2 FERRITAS DE BÁRIO

As ferritas de bário pertencem à classe de materiais magnéticos “cerâmicos” [20]. Elas apresentam forças coercivas duas a oito vezes maiores e resistividade maior por um fator de cerca de 10^6 em comparação com o AlNiCo [21,5]. Estas ferritas são compostas pelos precursores BaO ou BaCO_3 e Fe_2O_3 . A estrutura da fase Fe_2O_3 é importante para a preparação da ferrita de bário: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) é mais fácil de ser convertida em hexaferrita de bário do que $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) [22], porém a grande parte das ferritas são obtidas com o precursor hematita, pela disponibilidade desse material.

A reação entre os precursores BaCO_3 e Fe_2O_3 , ou carbonato de bário com Fe^{3+} , forma vários compostos. Basicamente as principais combinações de bário e ferro com oxigênio são $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), BaFe_2O_4 ($\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a hexagonal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Misturas feitas com as composições estequiométricas de cada um desses compostos revelam produtos com padrões característicos virtualmente livres destas reações. Na ausência de um excesso de carbonato de bário ou óxido férreo, as ferritas $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ são estáveis em temperaturas de até 1000°C [23].

2.2.1 Monoferrita de bário

A monoferrita de Bário (BaFe_2O_4) é conhecida como uma fase intermediária na formação da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), e como um produto estável da reação $\text{BaCO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$. Em contraste com a maioria das outras ferritas de composição $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (M^{2+} íon metálico divalente), BaFe_2O_4 não cristaliza na estrutura do espinélio, mas em uma estrutura ortorrômbica bastante complicada [24].

Melzer & Martin [24] investigaram a formação da monoferrita de bário (BaFe_2O_4) e da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) por meio da Espectroscopia Mössbauer. Os precursores BaCO_3 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram misturados com alta homogeneidade, seguindo as proporções 1:1 e 1:6 e depois tratadas termicamente em diferentes temperaturas por 1h.

A figura 2.6 exibe os espectros Mössbauer em temperatura ambiente das amostras obtidas na razão 1:1. O tratamento térmico em 700°C mostra apenas a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($B_{\text{hf}}=51.76\text{T}$). A monoferrita de bário é completamente formada em 1200°C ($B_{\text{hf}}=47.59\text{T}$). Uma considerável quantidade de hexaferrita é formada entre 800 e 900°C . Acima dessa temperatura a hexaferrita é reduzida em favor da formação de uma quantidade de monoferrita. Até 1100°C a fase BaFeO_{3-x} aparece no centro do espectro Mössbauer.

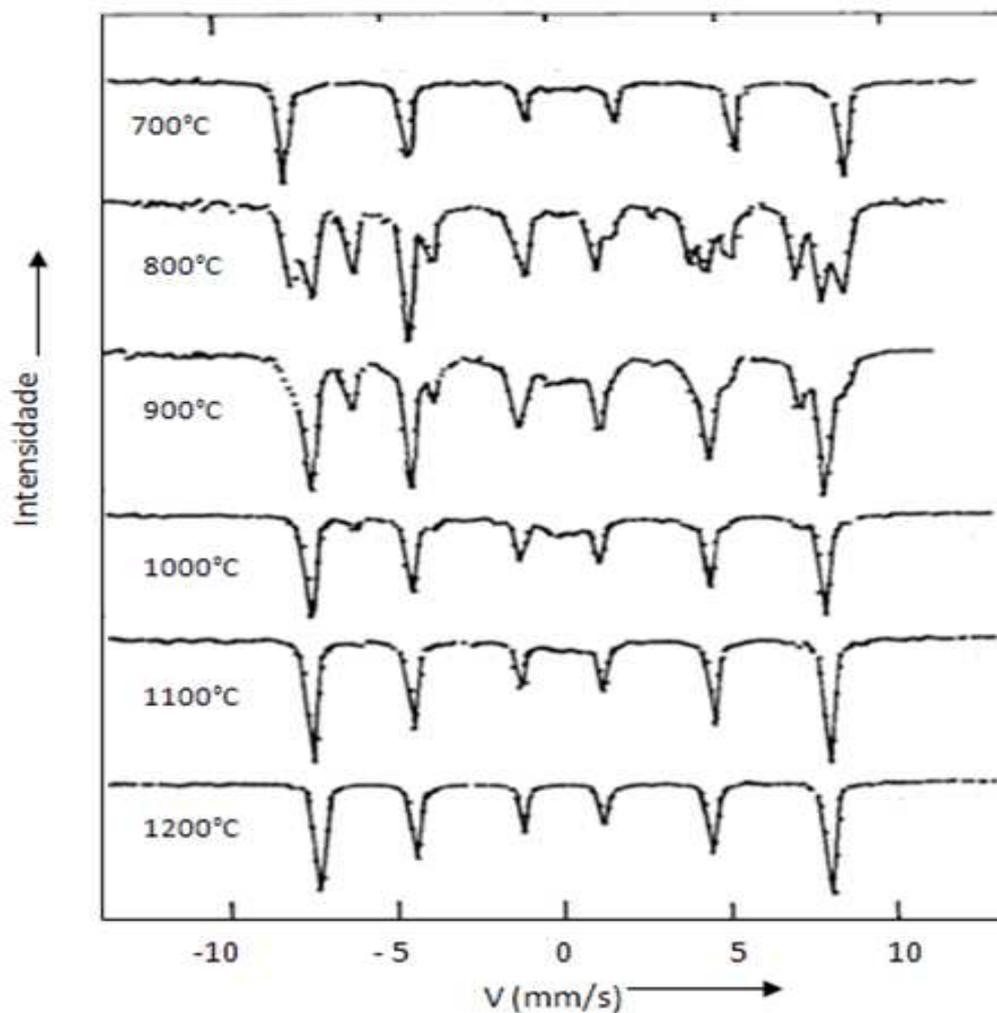


Figura 2.6 Espectros Mössbauer das reações da mistura dos precursores na razão de 1:1 tratadas termicamente em diferentes temperaturas [25].

A monoferrita de bário cristaliza com uma estrutura ortorrômbica e cada íon de Fe^{3+} está rodeado por quatro íons de oxigênio tetraédrico. O espectro Mössbauer registrado em temperatura ambiente (figura 2.5, 1200°C) é ajustado com um sexteto que possui os seguintes parâmetros: deslocamento isomérico $\delta = (0.200 \pm 0.005)$ mm/s, desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q = (0.356 + 0.03)$ mm/s e campo hiperfino $B_{\text{hf}} = (47.59 \pm 0.10)\text{T}$ [24].

A tabela 2.1 mostra as quantidades das fases monoferrita e da hexaferrita de bário formadas em diferentes temperaturas, com razão 1:1.

Tabela 2.1 Porcentagem das fases monoferrita e hexaferrita de bário em diferentes temperaturas [25].

T (°C)	α -Fe ₂ O ₃ (%)	BaFe ₂ O ₄ (%)	BaFe ₁₂ O ₁₉ (%)	BaFeO _{3-x} (%)
Mistura 1:1				
800	20	30	46	4
900	8	52	33	7
1000	-	80	8	12
1100	-	92	3	5
1200	-	100	-	-

Em outro trabalho de [25], a monoferrita de bário foi preparada da mesma forma que a anterior [24], entretanto, além dos parâmetros hiperfinos, as propriedades magnéticas foram investigadas.

As propriedades magnéticas foram estudadas através da suscetibilidade em função da temperatura (4.3K a 280K). A figura 2.7 mostra a dependência da suscetibilidade com a temperatura para a BaFe₂O₄.

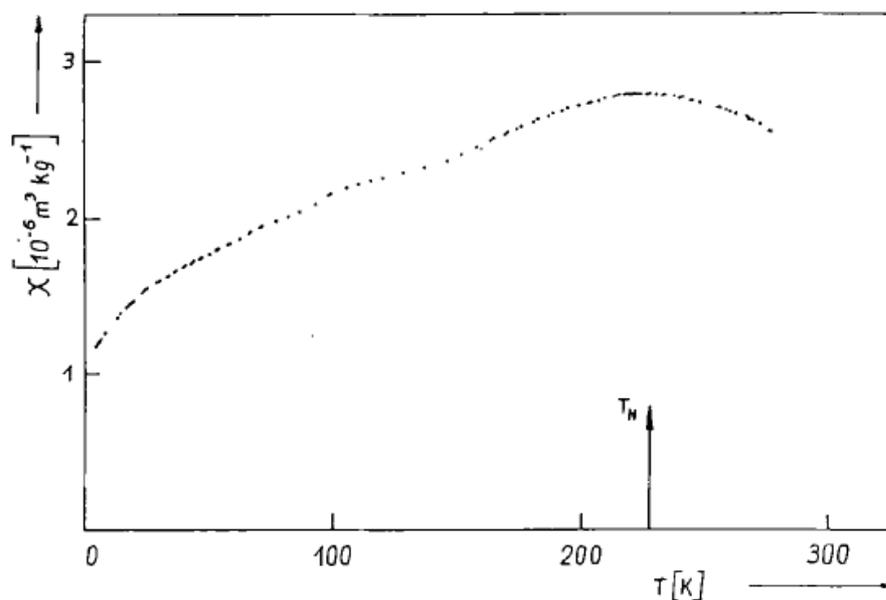


Figura 2.7 Dependência da temperatura com a suscetibilidade do BaFe₂O₄ [25].

Um máximo pode ser encontrado em cerca de $T_N = 227$ K. Abaixo de aproximadamente 30K a suscetibilidade diminui muito rapidamente. O resultado indica que o comportamento magnético do $BaFe_2O_4$ é similar a um antiferromagnético.

Medidas de espectroscopia Mössbauer em amostras de $BaFe_2O_4$ foram realizadas em 4.2K, com e sem a presença de um campo externo (B_{EXT}) de 6T aplicado paralelamente aos raios- γ (figura 2.8).

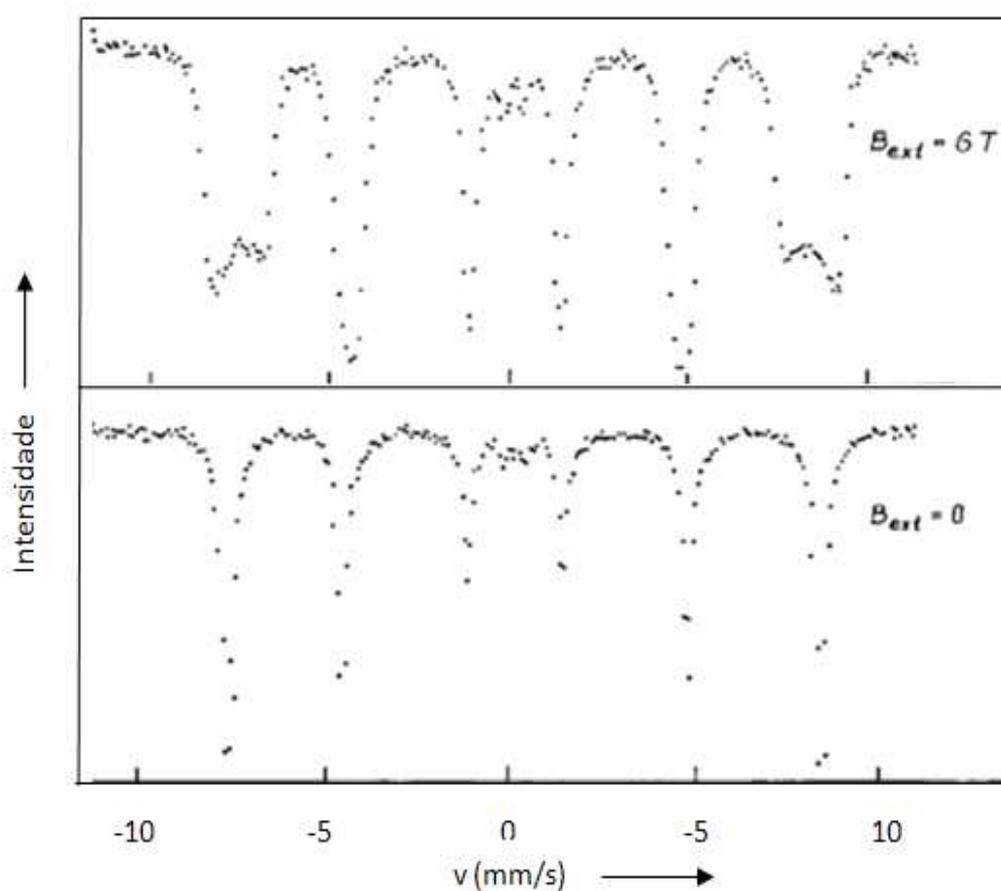


Figura 2.8 Espectros Mössbauer do $BaFe_2O_4$ em 4.2K, com e sem a presença de um campo magnético externo [25].

Na presença do campo externo os espectros Mössbauer estão ajustados com no mínimo dois sextetos, indicando um comportamento ferrimagnético nesta faixa de temperatura. Já sem o

campo externo no espectro Mössbauer do BaFe₂O₄ registrado em 4.2K mostra um alargamento entre as linhas e é ajustado com dois sextetos.

Os parâmetros hiperfinos relacionados aos espectros da figura 2.8 são mostrados na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Parâmetros Mössbauer do BaFe₂O₄ em 4.2 K [25].

B_{ext} (T)	Sub-espectro	Intensidade (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
0	1	50	0.29	0.112	50.24	0.31
	2	45	0.30	0.135	49.90	0.31
6	1	27	0.30	0.115	54.5	0.46
	2	22	0.30	0.110	51.45	0.42
	3	21	0.31	0.110	48.49	0.39
	4	27	0.31	0.109	45.54	0.52

Meriane, em 1972, realizou um estudo buscando averiguar a suspeita de polimorfismo da monoferrita de bário, observando os padrões dos pós desse material em altas temperaturas e em temperatura ambiente com a finalidade de obter os parâmetros de rede e simetrias das diferentes fases [26]. Os pós de monoferrita foram obtidos através da mistura de carbonato de bário e hematita e tratados termicamente.

Nas amostras obtidas por método químico e tratadas em 1200°C, duas transições foram detectadas em 800 e 1000°C, por medidas de difração de Raios X e confirmada por medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) [27]. Os resultados mostram que BaFe₂O₄ sofre um primeiro rearranjo estrutural em 800°C na forma δ-BaFe₂O₄, estável em temperatura ambiente e na forma β-BaFe₂O₄ estável em 1000°C. Aproximadamente nessa temperatura, a estrutura encontrada era similar a da BaAl₂O₄.

Mendoza- Suárez *et al.* prepararam ferrita de bário usando um moinho de bolas e depois trataram termicamente [28]. As amostras com diferentes razões de Fe/Ba (7-15) foram preparadas misturando BaCO₃ e α-Fe₂O₃ com 99% pureza.

Nas amostras com razão Fe/Ba maior que 10, houve uma melhoria na magnetização que poderia ser relacionada diretamente com a maior quantidade de BaFe₁₂O₁₉ ocasionada pelo

aumento da temperatura. Para baixas razões de Fe/Ba, a melhoria na magnetização se mostrou máxima devido à formação da $BaFe_2O_4$. A quantidade de $BaFe_2O_4$ mostrou-se dependente da quantidade de $BaCO_3$ livre e da temperatura de tratamento térmico.

A grande quantidade de $\alpha-Fe_2O_3$ melhora a coercividade. Porém, $\alpha-Fe_2O_3$ se mostrou mais prejudicial à magnetização do que a $BaFe_2O_4$, que aparece na estrutura quando há excesso de bário na estrutura.

Candeia *et al.* estudaram a monoferrita de bário ($BaFe_2O_4$) como pigmento cerâmico [29]. Para obter ferritas de bário, foram utilizados métodos químicos de Co-Precipitação, Aerosol ou Sol-Gel. A fase $BaFe_2O_4$ é apresentada como coexistente com $BaFe_{12}O_{19}$ e Fe_2O_3 .

Yang *et al.* obtiveram acidentalmente o composto $BaFe_2O_4$ através de métodos químicos, e os identificaram como um espinélio com a fórmula geral AB_2O_4 , com excelentes propriedades de fotocatalise [30].

Castro *et al.* em um de seus trabalhos, sintetizaram monoferrita de bário, usando um método de síntese por combustão adaptado para a preparação de ferritas de bário ($BaFe_2O_4$ e $BaFe_{12}O_{19}$) [19]. A partir de $700^\circ C$, $BaFe_2O_4$ torna-se a fase principal em todas as amostras, entretanto fases secundárias do tipo $BaCO_3$ e Fe_3O_4 , podem ser encontrados.

2.2.2 Hexaferrita de bário

Das ferritas de bário, as hexaferritas são as mais encontradas na literatura. As hexaferritas de bário do tipo $BaFe_{12}O_{19}$ são óxidos ferrimagnéticos hexagonais que atraem grandes interesses científicos, tecnológicos e industriais como uso de ímã permanente. Em qualquer dispositivo eletro-eletrônico que requeira em sua composição um ímã permanente, as hexaferritas de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) têm sido usadas por serem materiais que apresentam propriedades fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia, uma vez que a diminuição no tamanho da partícula resulta em vantagens tais como altos valores de coercividade, aplicabilidade em alta frequência, baixo custo, grande resistência ao calor, e alta resistência à corrosão, em comparação com outros materiais que desempenham a mesma função [17].

Sharma *et al.* prepararam pós de hexaferrita de bário a partir dos precursores BaCO_3 e Fe_2O_3 [31]. Foram utilizadas duas rotinas de preparação: Convencional (CR) e *Mechanical Alloying* (MA) com subsequente tratamento térmico. Os difratogramas para amostras obtidas via CR e tratadas termicamente são apresentadas na figura 2.9.

Na amostra tratada termicamente em 900°C , a fase BaFe_2O_4 aparece como fase intermediária e é totalmente extinta a partir de 950°C . Já em 1050°C , a fase de hexaferrita é majoritária.

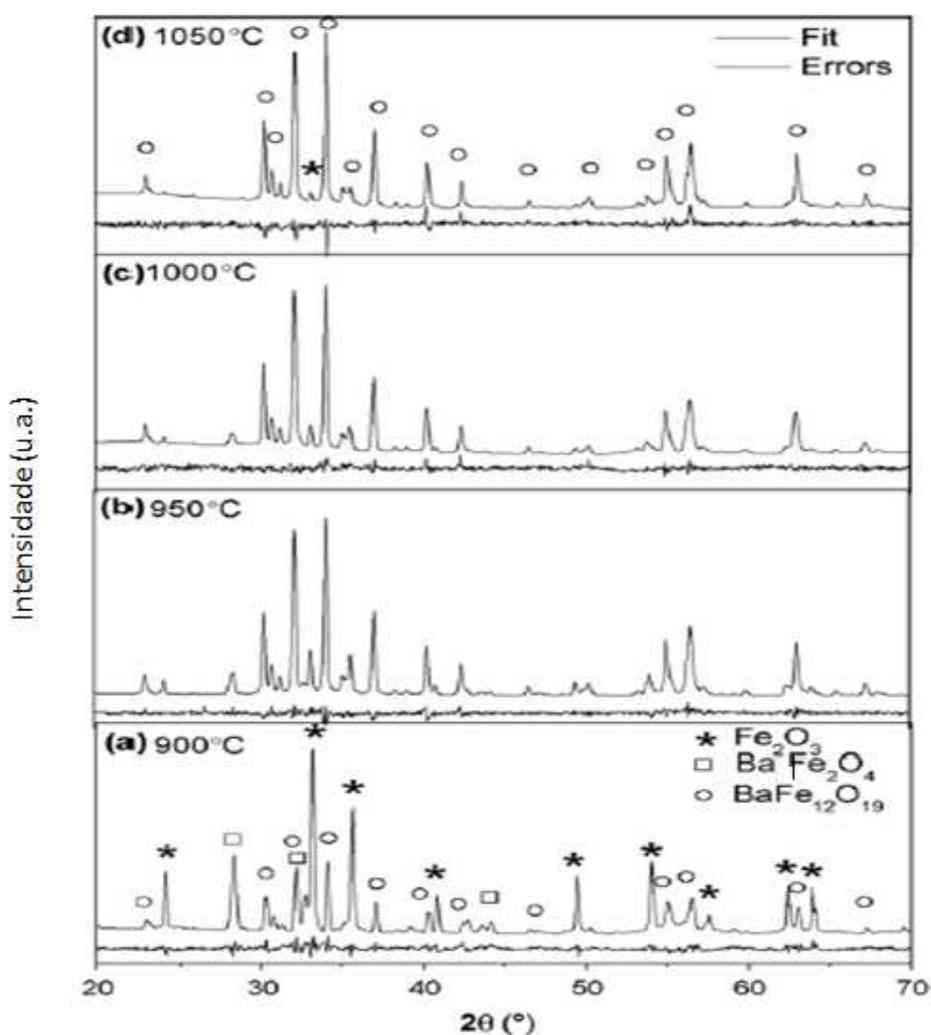


Figura 2.9 Difratogramas padrões das amostras preparadas via CR e tratadas termicamente em várias temperaturas [31].

Os difratogramas correspondentes às amostras preparadas via MA e tratadas entre 900°C e 1050°C mostraram apenas a fase hexaferrita com uma quantidade residual secundária de Fe₂O₃, que praticamente desaparece em 1050°C. A amostra foi então tratada até 1100°C, alcançando 98,7% da fase hexaferrita.

As amostras preparadas via CR e MA e tratadas em 1050 e 1100° C, respectivamente, foram analisadas pela espectroscopia Mössbauer (figura 2.10).

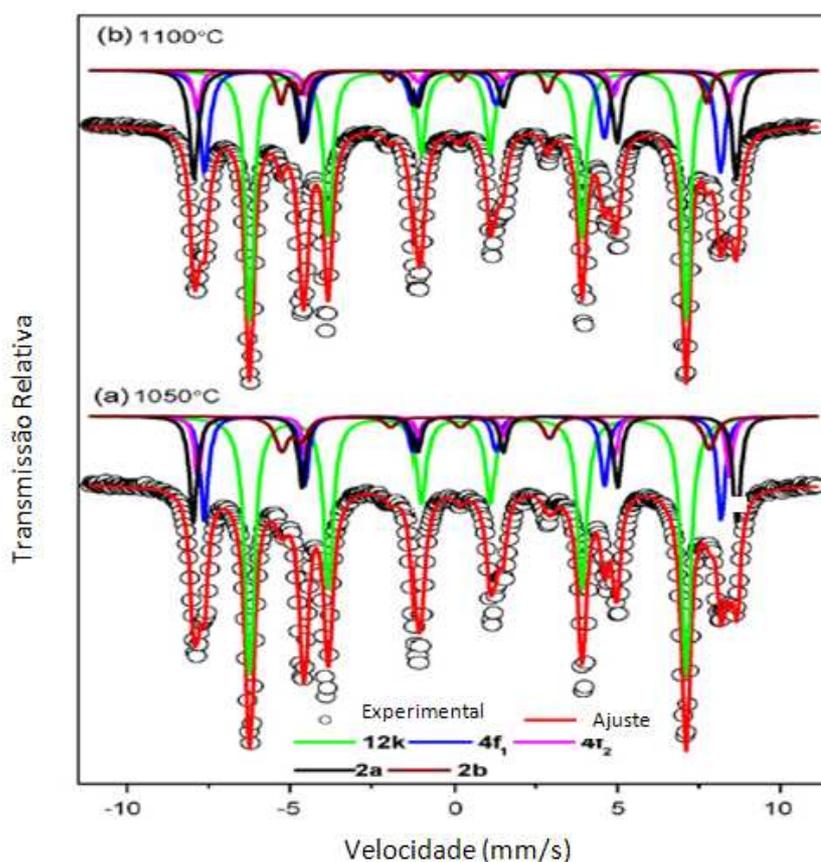


Figura 2.10 Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para a hexaferrita de bário presente nas amostras tratadas termicamente CR (a) e MA (b) [31].

Os espectros foram ajustados com cinco sextetos discretos, tabela 2.3, cada um correspondendo a cinco diferentes sítios cristalográficos. A relação de área subspectral foi de 6:2:2:1:1 para os sítios 12k, 4f₁, 4f₂, 2a e 2b respectivamente. Com o propósito de simplificação,

nenhuma componente da hematita foi considerada, apesar de sua ocorrência secundária nas amostras [32].

Tabela 2.3 Parâmetros Mössbauer do BaFe₁₂O₁₉ em temperatura ambiente [32].

Sítios	Área (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
12k	50	0,24	0,40	41,4	0,35
4f1	16,7	0,25	0,25	49,0	0,29
4f2	16,7	0,27	0,16	51,6	0,28
2a	8,3	0,25	0,09	50,6	0,25
2b	8,3	0,21	2,15	40,5	0,46

As curvas de magnetização para duas amostras selecionadas, como funções do campo aplicado, são mostradas na figura 2.11. Ambas as amostras revelam um ciclo de histerese que não satura quando se aplica o campo máximo e que são típicas hexaferritas compactadas.

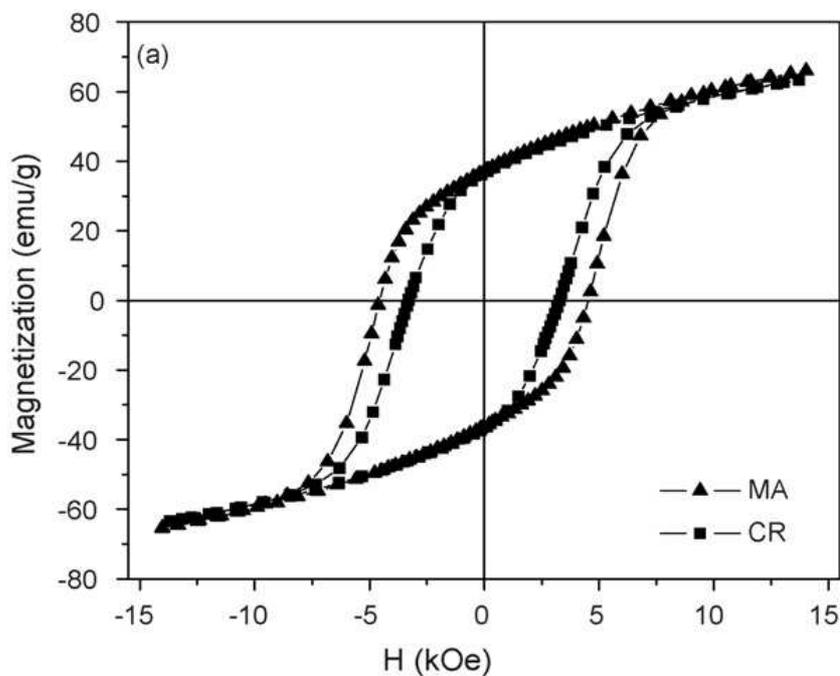


Figura 2.11 Curvas de magnetização como uma função do campo aplicado para as amostras CR e MA, tratadas termicamente em 1050°C [31].

Gheno *et al.* obtiveram pós de hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) por mistura de carbonato de bário e óxido de ferro, em proporções estequiométricas, por 10 min em moinho planetário e em seguida a mistura foi calcinada a 1000°C para obtenção da fase hexaferrita [17]. O material calcinado foi moído em um moinho de alta energia utilizando-se uma razão de 4:10.

Campos magnéticos de intensidade 2,80, 5,60 até no máximo 8,40 kOe, foram aplicados no material, o resultado está na figura 2.12.

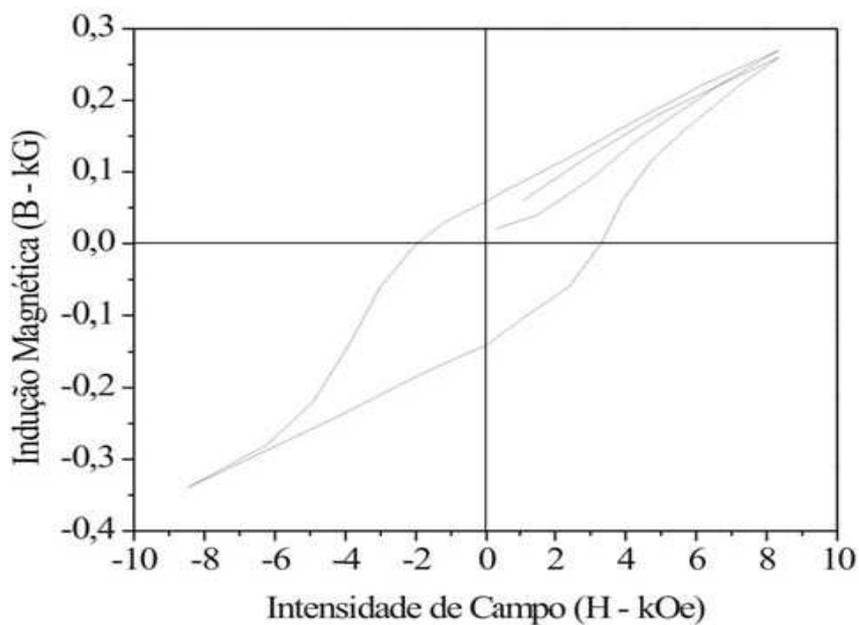


Figura 2.12 Curva de histerese da hexaferrita de bário [17].

De acordo o largo laço de histerese a sua permeabilidade magnética (μ) é igual a 0,03. O campo coercivo correspondente a figura 2.12, sugere a presença de grãos pequenos. Já que altos valores de campo coercivos são associados a partículas com tamanho de grão de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$.

Yasuda *et al.* estudaram o efeito da contribuição do excesso de bário no processamento e na formação da fase ferrita BaM por duas distintas rotas: moagem e reação de combustão (método químico) [33]. Duas relações de concentração entre bário e ferro foram utilizadas, $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} = 6$ e $n = 5,45$.

As melhores propriedades magnéticas das ferritas BaM foram obtidas para valores de $n = 5$ e $5,5$, para as diferentes técnicas de processamento. Estes valores encontram-se dentro da região de fase sólida de composição $BaFe_2O_4$ no diagrama de fases, figura 2.13.

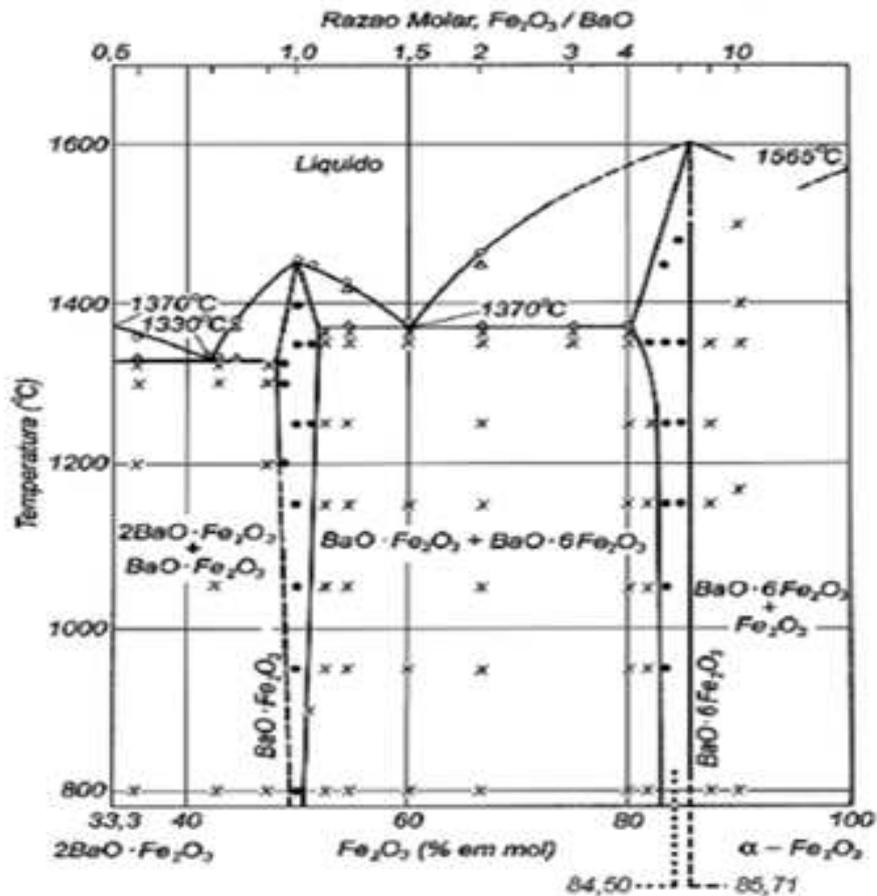


Figura 2.13 Diagrama de fases BaO- α - Fe_2O_3 , que apresenta as composições estequiométricas (---) (85,71%, $n=6$) e não estequiométrica (— · —) (84,50%, $n=5,45$) [33].

No diagrama, x apresenta uma região de duas fases sólidas, • uma região de fase sólida, Δ uma região de fases sólida e líquida coexistindo e ° uma região de fase líquida.

Castro *et al.*, obtiveram hexaferrita de bário misturando carbonato de bário com óxido de ferro, depois calcinaram até a obtenção da fase desejada e moeram para diminuição do tamanho de partículas em moinho planetário [34]. Dessa forma foi possível o estudo das propriedades

magnéticas e dielétricas obtidas com a variação dos parâmetros de moagem e temperatura de sinterização, que influenciaram a densidade, tamanho e forma das partículas.

A magnetização das amostras foi analisada através das curvas de histerese (figura 2.14).

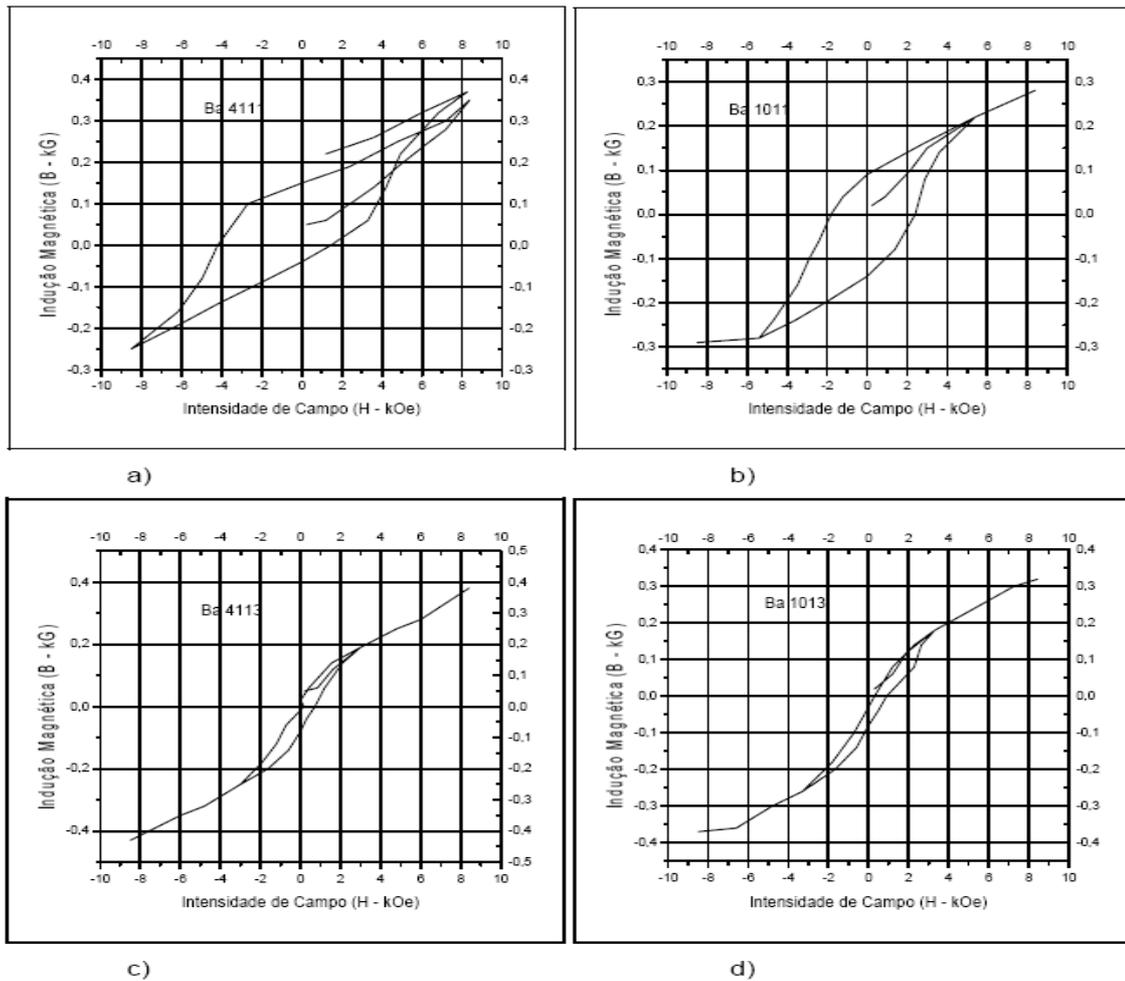


Figura 2.14 Curvas de histerese das amostras de hexaferrita de bário sinterizadas e obtidas com: a) razão de moagem 4:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1100°C, b) razão de moagem 10:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1100°C, c) razão de moagem 4:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1300°C, d) razão de moagem 10:1, tempo de moagem de 1h e sinterizada a 1300°C [34].

A partir desses gráficos observa-se que as amostras de hexaferrita de bário obtidas com poder de moagem 4:1 apresentam propriedades magnéticas melhores que as amostras da hexaferrita de bário obtidas com poder de moagem de 10:1. O aumento do tamanho de grão das

amostras resulta num estreitamento da curva de histerese, dessa forma, a coercividade e a remanência diminuem com o aumento do tamanho de grão.

Topal investigou a natureza das interações das partículas magnéticas em pós de ferrita de bário com composição de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizadas por método químico, tratadas em diferentes temperaturas entre 850°C e 1300°C [35]. A fase completa da hexaferrita de bário foi então obtida e algumas amostras ainda apresentaram impurezas do tipo BaFe_2O_4 e $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$. A presença de uma fase antiferromagnética de impurezas estabiliza e aumenta a remanescência.

Em outro trabalho de Castro *et al.*, partículas nanoestruturadas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ foram sintetizadas usando o método de combustão [36]. A figura 2.15 apresenta os difratogramas das amostras.

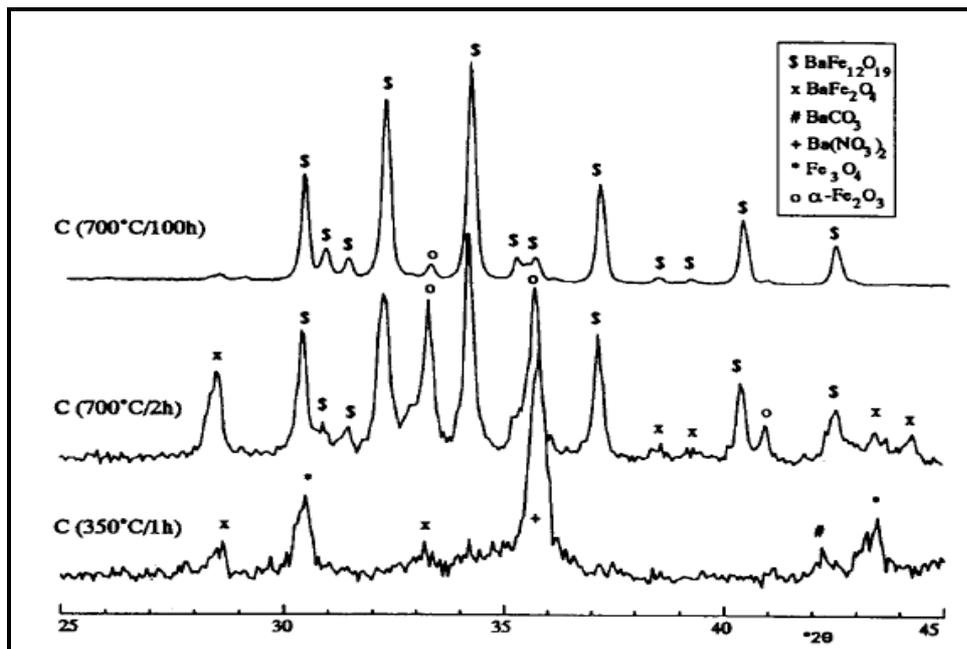


Figura 2.15 Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente [36].

Os Espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente são apresentados na figura 2.16. Os ajustes foram realizados assumindo a presença de cinco sítios para o ferro.

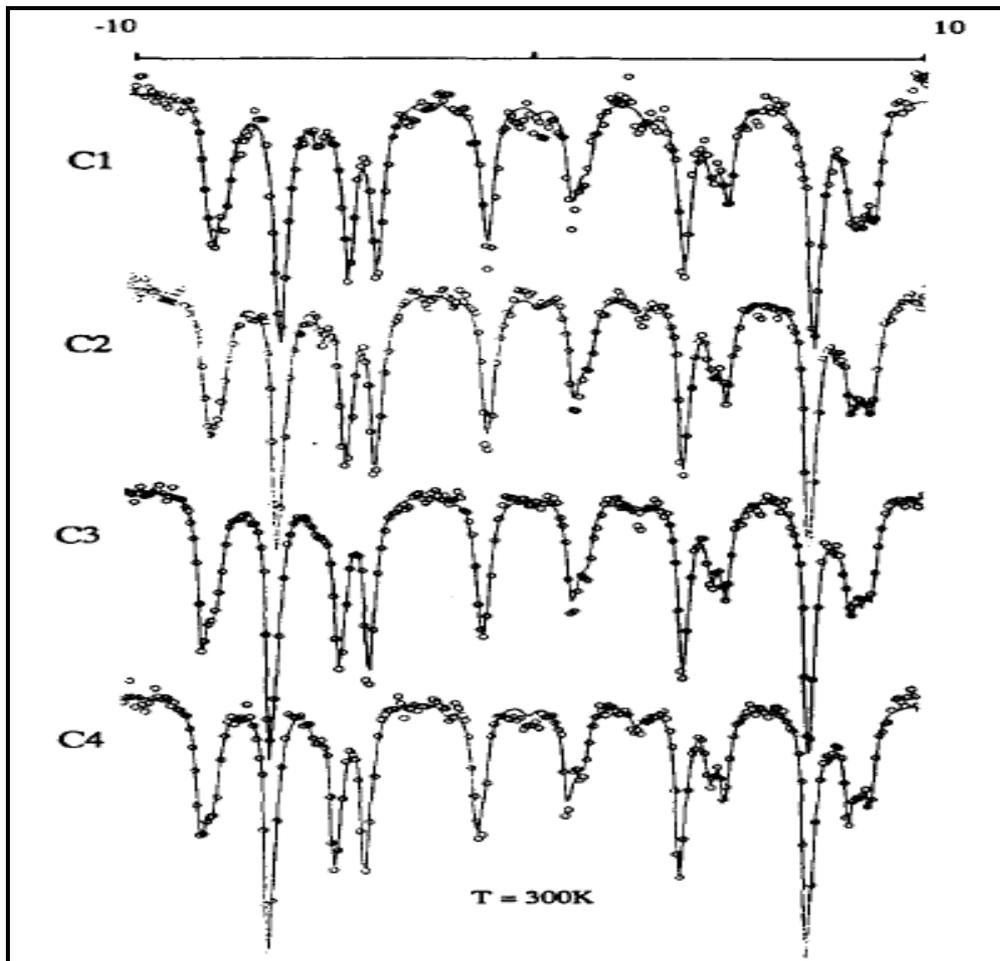


Figura 2.16 Espectro Mössbauer das amostras C1, C2, C3 e C4 [36].

Dois componentes aditivos correspondentes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e a BaFe_2O_4 , também foram introduzidas durante o processo de ajuste. A contribuição da fase hematita não é fácil de estimar, porque os valores dos seus parâmetros hiperfinos estão muito perto do sítio $4f_2$ do ferro.

Qiu e Gu sintetizaram ferrita de bário em baixas temperaturas, combinando dois processos, uma técnica *gel self-propagating combustion* (GSPC) e a moagem de alta energia. Com o aumento da temperatura de sinterização, o autor observou que a fase monoferrita desaparece e a fase hexaferrita é obtida pura [22].

3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas a preparação das amostras e as técnicas experimentais que foram utilizadas na investigação das propriedades estruturais e magnéticas das ferritas obtidas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia, internacionalmente conhecida como *high-energy ball milling* (HEBM) é uma técnica simples e de alto poder de síntese de materiais com propriedades únicas. Em particular, para obtenção de materiais que são difíceis de obter por técnicas tradicionais, como no caso das ligas de metais com pontos de fusão ou densidades muito distintos [37].

Um moinho do tipo vibratório (“shaker” – SPEX-8000M) foi usado no processamento das amostras. Este moinho é muito comum entre os moinhos usados em laboratórios (figura 3.1) e tem uma capacidade de moer aproximadamente 10 a 20 g de pó por vez- conferir. No processo de moagem utiliza-se um recipiente (vaso de moagem) de aço endurecido, onde são inseridos a amostras e as esferas (bolas) de aço endurecido (ou outro material de alta dureza). O vaso é preso por uma trava e vibra energeticamente para frente e para trás milhares de vezes por minuto. O movimento para frente e para trás do vaso é combinado com movimentos laterais, o que faz o vaso descrever o símbolo de infinito. Por causa da amplitude (~ 5 cm), da velocidade do vaso (~ 1200 rpm), das velocidades das bolas (~ 5 m/s) proporcionando altas forças de impacto, este moinho pode ser considerado de alta energia [38].

A técnica de moagem foi usada para diminuir o tamanho dos grãos das amostras até a faixa micro ou nanométrica, com o intuito de obter novas fases cristalinas e reduzir o tempo de tratamento térmico para a formação de novas fases.

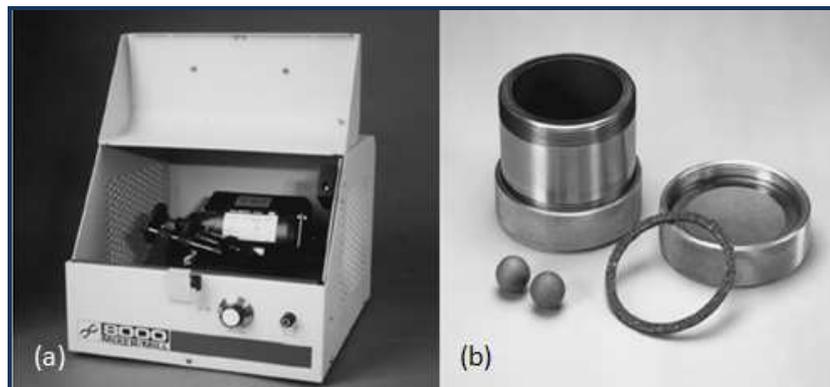


Figura 3.1 (a) Moinho vibratório SPEX; (b) frasco e acessórios de moagem [38].

3.1.2 Tratamento térmico

Depois de moídas, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico realizado em atmosfera livre, no intervalo de temperatura entre 900°C e 1050°C, durante tempos diferentes, em um forno de resistência. As amostras em forma de pó foram colocadas em recipientes denominados “barquinhas” feitas de alumina. Essas barquinhas foram pré-aquecidas a fim de evitar rachaduras ou alguma deformação durante o tratamento. Essas barquinhas, contendo as amostras, foram inseridas em um tubo de quartzo com extremidades abertas e colocadas no forno.

Todo o tempo de tratamento térmico foi programado com rampa, para aquecer no tempo de 2 horas, permanecer nessa temperatura durante mais 2 horas (apenas uma amostra foi aquecida durante 12 horas) e depois resfriar naturalmente.

3.1.3 Esquema de preparação das amostras

Na preparação das amostras foram usados os seguintes precursores: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com (99,95% de pureza), óxido de bário (BaO) (99,99% de pureza), e carbonato de bário (BaCO_3) (99% de pureza). Inicialmente os precursores foram “pesados” em uma balança analítica, de acordo com as relações estequiométricas pré-estabelecidas, e foram misturados manualmente.

Um diagrama de procedimentos utilizados na preparação das amostras é apresentado a seguir:

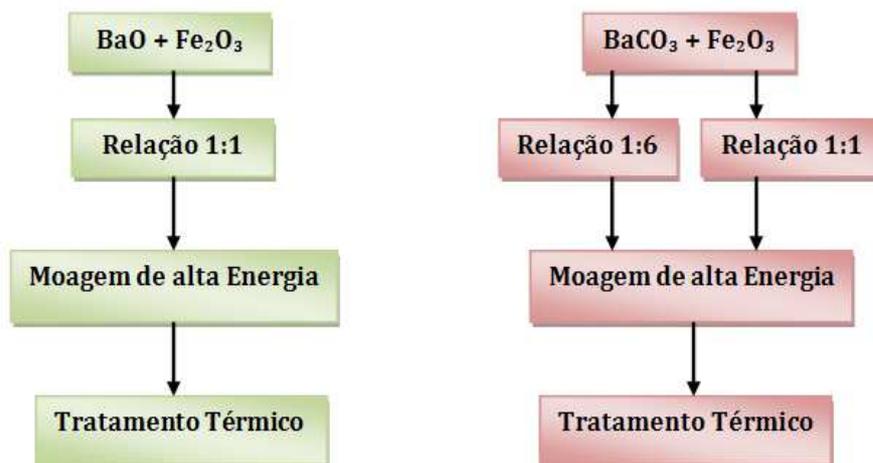


Figura 3.2 Diagrama dos procedimentos experimentais conduzidos neste trabalho.

A razão entre a massa das esferas e a massa das amostras foi de 1:10, usou-se 3 bolinhas (~ 4,0775g cada).

O tempo de moagem foi estabelecido em 1h, 3h e 6h. Todas as amostras foram moídas em atmosfera livre.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Difractometria de Raios X

A difração de raios X é um método de grande importância na análise estrutural de amostras, pois permite obter informações sobre o tipo da estrutura e os parâmetros de rede. Visto que os comprimentos de onda dos raios X são análogos às distâncias que separam os átomos em suas redes cristalinas.

As medidas aqui presentes foram realizadas em temperatura ambiente com o difratômetro operando na geometria convencional (θ - 2θ) usando a radiação $K\alpha$ do cobre. Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 20° a 80° , sob um passo de $0,02^\circ$, com um tempo de aquisição de 0.6 s por passo. Essas medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá.

A análise qualitativa das fases nos difratogramas das amostras foi efetuada através da comparação dos principais picos experimentais obtidos, com fichas do banco de dados do arquivo JCPDS [39] que possuem vários picos para o material padrão (puro), sendo possível determinar os compostos existentes nas amostras, a tabela 3.1 apresenta as fichas JCPDS usadas.

Tabela 3.1 Fichas JCPDS , estruturas e grupos espaciais.

Composto	BaO	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	BaFe ₂ O ₄	BaFe ₁₂ O ₁₉
Ficha	85-0418	33-0664	44-1487	20-0132	84-0757
Estrutura	Tetragonal	Romboedral	Ortorrômbica	Ortorrômbica	Hexagonal
G.Espacial	P4/nmn(129)	R3c(167)	Pmcn(62)	Bb21m(36)	P63/mmc(194)

O tamanho do cristalito pode ser calculado usando a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

onde $K= 0.9$, λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura máxima a meia altura e θ o ângulo de reflexão.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica experimental de alta resolução em energia ($1/10^{12}$), que faz uso das energias obtidas em transições de estados nucleares, quando de forma ressonante, raios γ são emitidos e absorvidos sem perdas de energia devido ao recuo [40] (figura 3.3), isso é possível se esse núcleo estiver incorporado a um sólido cristalino de forma que não

haja liberdade suficiente para recuar. Por esta razão, o efeito Mössbauer não pode ser observado em sistemas com movimento livre de átomos ou moléculas, isto é, no estado gasoso ou líquido [41].

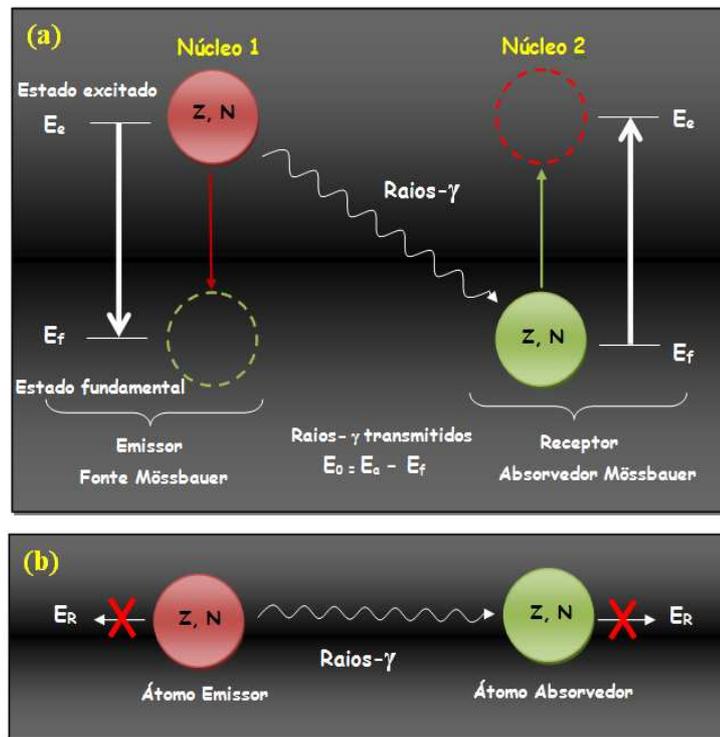


Figura 3.3 Emissão e absorção (a) e recuo (b) de um raio- γ no fenômeno da espectroscopia Mössbauer [41].

Para a fonte emissora, deve-se usar uma amostra contendo núcleos com grande probabilidade de decair. Na figura 3.4 é possível observar o decaimento nuclear que resulta em ^{57}Fe . A fonte emissora contém isótopos ^{57}Co , difundidos em metal nobre como o ródio-Rh, o qual decai em ^{57}Fe .

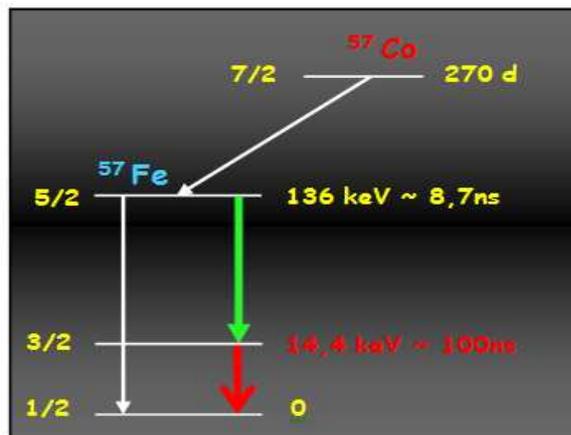


Figura 3.4 Esquema de decaimento nuclear para a ressonância Mössbauer em ^{57}Fe , indicando a meia vida, o spin e a diferença de energia para cada estado [41].

A fonte é de inteira importância neste fenômeno, pois a energia de emissão não pode ultrapassar algumas dezenas de keV. A condição ideal de ressonância seria energias entre o intervalo de 5keV e 180keV. Abaixo deste intervalo há uma completa absorção não ressonante e acima do mesmo a energia de recuo fica muito grande, destruindo a ressonância. No esquema do decaimento mostrado na figura 3.4, a energia emitida é de 14,4keV.

O movimento da fonte é relativo à amostra (figura 3.5) modulando a energia dos fótons através do efeito Doppler, para que haja ressonância e conseqüentemente absorção de energia, observada pelo detector [42].

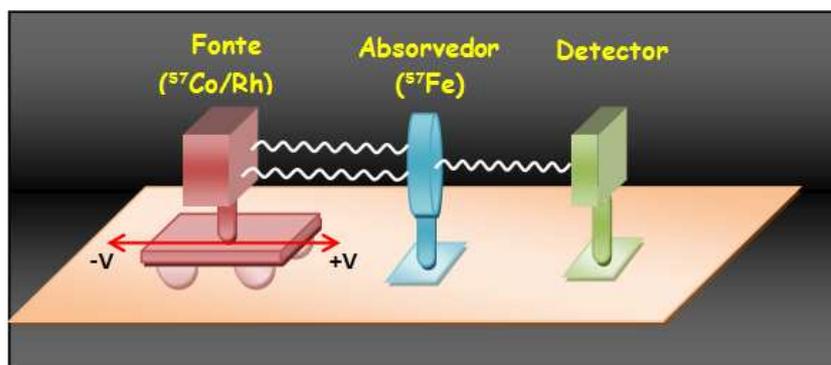


Figura 3.5 Experimento Mössbauer: fonte se movimentando, absorvedor e detector [41].

Assim, quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como geometria de transmissão e é a mais utilizada na obtenção dos espectros.

As interações hiperfinas elétricas e magnéticas entre núcleos são observadas no espectro Mössbauer. Essas interações, mostradas abaixo, são parâmetros de alta relevância no processo de ajuste dos espectros:

- **Deslocamento isomérico** ($\delta \rightarrow \text{mm/s}$): Interação elétrica monopolar entre os núcleos (prótons) e elétrons penetrando no campo nuclear. O δ fornece valores sobre o estado de oxidação, o estado do spin, e das propriedades de interação como covalência e eletronegatividade (figuras 3.6a-b).
- **Desdobramento de quadrupolo** ($\Delta Q_E \rightarrow \text{mm/s}$): Interação elétrica quadrupolar entre o momento nuclear de quadrupolo e o campo elétrico não-homogêneo no núcleo. Essa informação deriva do desdobramento quadrupolar referente ao estado de oxidação, do estado do spin e da simetria dos sítios (figura 3.6b);
- **Campo hiperfino** ($B_{\text{hf}} \rightarrow \text{T}$): Interação magnética dipolar entre o momento magnético dipolar e o campo magnético no núcleo. O B_{hf} fornece a informação sobre as propriedades magnéticas do material estudado (figura 3.6c);

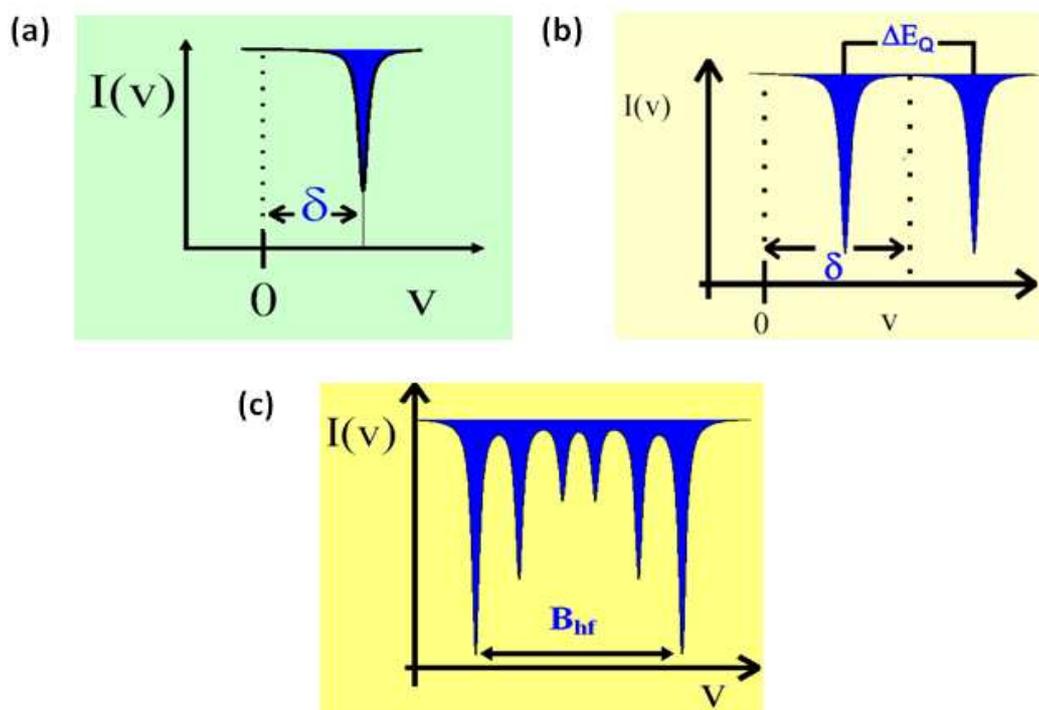


Figura 3.6 Parâmetros hiperfinos da espectroscopia Mössbauer, (a) deslocamento isomérico, (b) desdobramento de quadrupolo e (c) campo hiperfino [41].

Essa técnica foi usada nas amostras descritas nesse trabalho, com o objetivo de determinar a relação entre as estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos e também obter informações sobre a localização dos sítios cristalinos.

As amostras caracterizadas por esta técnica foram “pesadas” e encapsuladas em recipientes de acrílico circular ($\sim 22 \text{ mg/cm}^2$). A massa da amostra usada é calculada para aperfeiçoar a medida, visando uma forma delgada o suficiente para que a radiação possa atravessá-la sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção da matéria. Só foi possível usar a espectroscopia Mössbauer nas amostras de ferrita de bário porque elas contêm núcleos de ferro potencialmente absorvedores em seu estado fundamental à radiação γ dos mesmos tipos emitidos pela fonte em seus estados excitados [41]. Para ajustar os espectros experimentais foi usado o programa comercial NORMOS. Este programa é orientado para o ajuste dos dados da espectroscopia Mössbauer e permite o ajuste de linhas lorentzianas discretas e, também de

distribuições de campos hiperfinos. Também é possível graficar os subspectros individuais de todos os sítios os quais, quando somados representam todo o espectro teórico obtido.

3.2.3 Termoeletoresistometria (TER)

A caracterização pelo sistema de termoeletoresistometria consiste na medida da resistência elétrica de um material, em diversas atmosferas, em função da sua temperatura. Dessa forma é possível desenvolver sensores de gás a partir do comportamento do material (variando ou não a sua resistência) com o aumento da temperatura.

O aquecimento do sistema é realizado utilizando uma resistência elétrica com potência de 400W e que pode alcançar a temperatura de 400°C. Esta resistência é revestida por um cilindro de cobre de aproximadamente 220mm de comprimento e 26 mm de diâmetro que é coberto por uma camada de material refratário evitando a perda de calor. Um termopar de boa sensibilidade do tipo K (Cromel/Alumel) é conectado ao cilindro de cobre, para realizar a leitura da temperatura.

A amostra a ser medida tem a forma de pastilha e é colocada sobre o cilindro de cobre onde fica presa a dois fios por contatos feitos com tinta de prata (excelente condutor elétrico) (figura 3.7). Entre o cilindro e a amostra há uma placa de mica para evitar o contato elétrico, já que a mica é um material que tem a propriedade de bom condutor térmico e mal condutor elétrico. Uma resistência de 50M Ω , com tolerância de 1%, é colocada em paralelo com a amostra a ser medida, pois o multímetro utilizado na leitura da resistência da mesma, não consegue detectar resistências a cima de 100M Ω . A resistência elétrica do elemento de aquecimento e o termopar são ligados ao controlador de temperatura e a ao multímetro digital que registra a resistência elétrica da amostra.

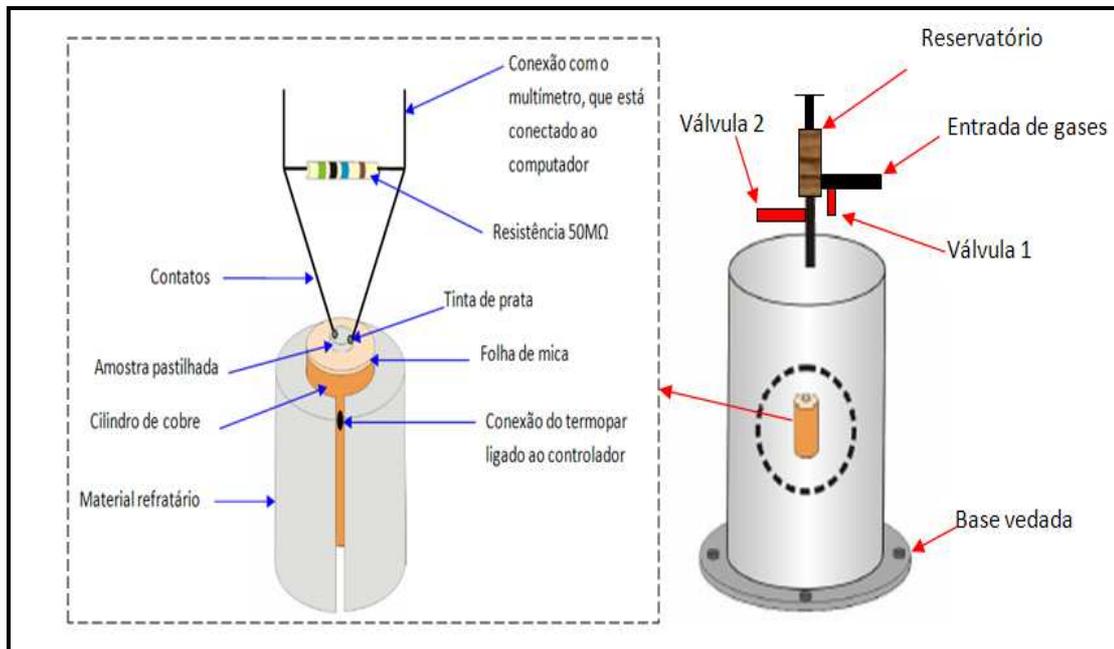


Figura 3.7 Sistema TER [42].

Uma câmara cilíndrica, bem vedada em sua base, é usada para envolver todo o sistema, mostrado na figura 3.7, permitindo a realização de medidas em atmosfera específica com o monóxido de carbono (CO_2) e com metano (CH_4). Em sua parte superior há duas válvulas, um reservatório e um pistão. A válvula 1 permite a entrada de gás no reservatório, e o pistão impulsiona a entrada de gás na câmara quando a válvula 2 está aberta. O reservatório que tem um volume de aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{cm}^3$, também pode ser utilizado para mistura de gases.

As amostras usadas nas medidas de TER foram pastilhadas em forma circular com 10 mm de diâmetro e prensadas sob 3 toneladas. As medidas foram realizadas em atmosfera livre e em atmosfera controlada de CH_4 e CO_2 , com 99,9% de pureza cada. As amostras foram aquecidas até 400°C com uma taxa de aquecimento de $5^\circ/\text{min}$.

As sensibilidades das amostras foram determinadas usando a relação:

$$S = \frac{\Delta R}{R_A} = \frac{(|R_A - R_G|)}{R_A} \quad (3.2)$$

onde R_A é a resistência elétrica da amostra e R_G é a resistência elétrica do gás [42].

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural, que consiste na interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gerando uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como composição, superfície topográfica, cristalografia, com aumentos de até 300.000 vezes [43].

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios X característicos, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume. O esquema genérico de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na figura 3.8.

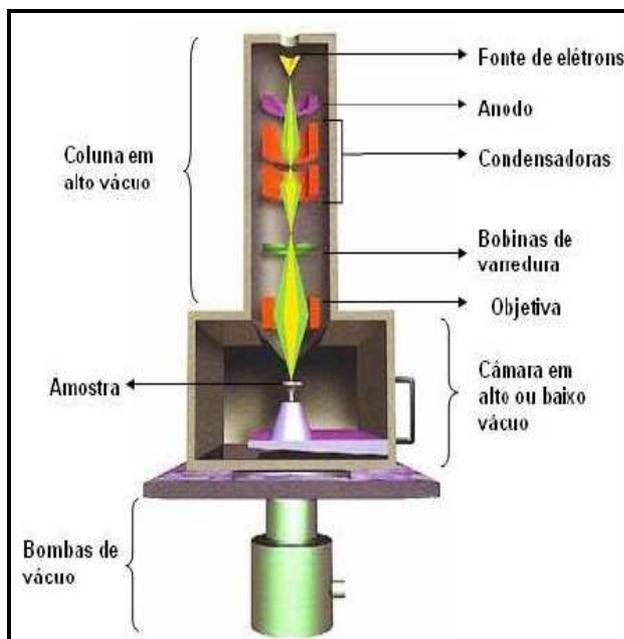


Figura 3.8 Esquema geral do MEV [44].

Basicamente o MEV pode se subdividir em duas partes principais: a coluna e a câmara de amostra. A coluna, mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, contém em sua porção superior um

canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra. A quantidade de corrente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra determina a intensidade dos sinais a serem emitidos, a qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, implicando no ajuste dos controles do microscópio para aperfeiçoar a condição de operação desejada. A fonte mais usual de elétrons corresponde à emissão termo-iônica, gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a 2700 K.

A câmara de amostras conta com diferentes tipos de detectores para captar os sinais gerados na interação elétrons-amostra e um suporte, motorizado ou não, que possibilita a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além de rotação e inclinação lateral.

Usou-se o MEV para examinar a morfologia dos pós obtidos, de forma que todas as imagens foram obtidas por elétrons secundários (possibilitam a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco). O objetivo desta análise consistiu no acompanhamento das mudanças morfológicas dos pós em diferentes tempos de moagem e de tratamento térmico. Para isto, as amostras medidas foram colocadas em suporte (porta-amostras), aderidas por uma fita de carbono de dupla face. O conjunto foi submetido à secagem em estufa e posteriormente metalizado com uma camada condutora de 10 μm de ouro [44].

3.2.5 Magnetização

As medidas de magnetização em temperatura ambiente foram realizadas através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante – MAV (Laboratório de Magnetismo IF-UFRGS) cuja função é determinar a magnetização dos materiais em função de um campo aplicado. Este campo de magnetização é gerado por um eletroímã capaz, nesse caso, de atingir campos magnéticos com intensidade de 15 kOe. O MAV é caracterizado pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. A figura 3.9 mostra o diagrama do MAV.

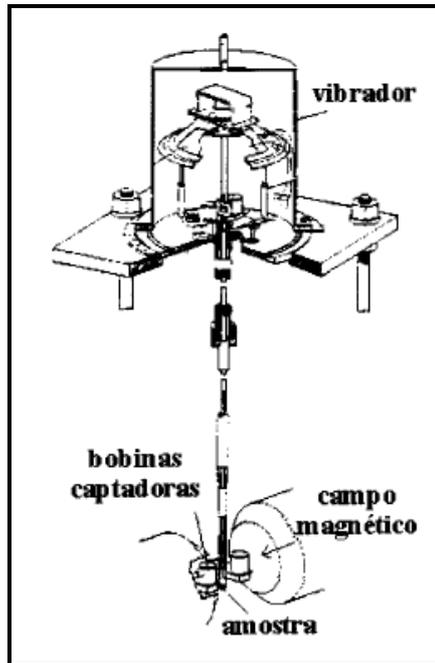


Figura 3.9 Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante [45].

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e vibra com frequência f , induzindo uma voltagem alternada nas bobinas de detecção. O campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante ou a um motor com sistema de polias ou engrenagens. Nesse método, dois pontos positivos podem ser citados: um deles é que a medida da magnetização feita com deslocamento da amostra permite eliminar contribuições indesejáveis e o segundo é que, a medida realizada com um amplificador aumenta a sensibilidade do equipamento [45].

As medidas realizadas pelo Magnetômetro são descritas por um ciclo de histerese, que é representado por um gráfico da magnetização M do material em função do campo magnético aplicado H (figura 3.10).

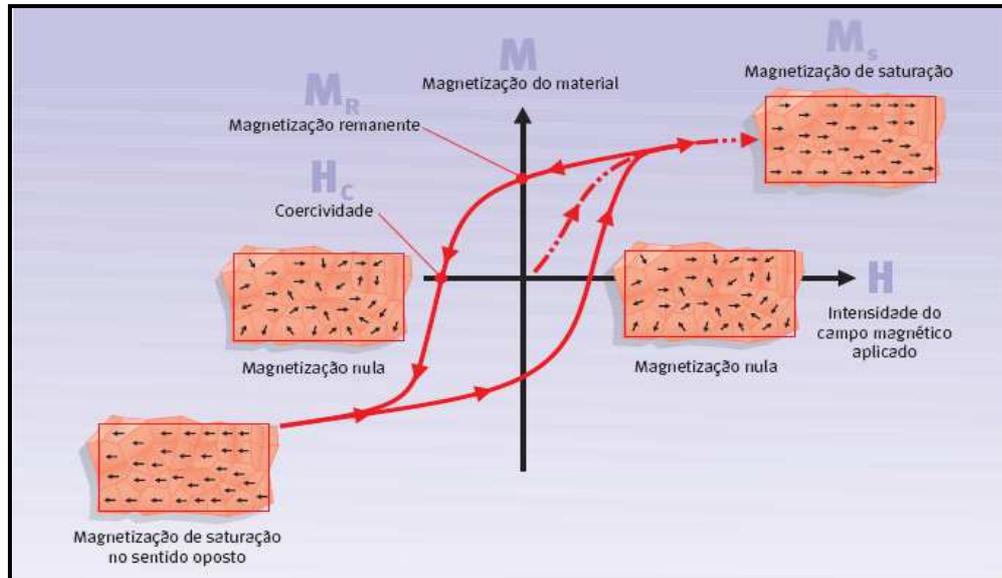


Figura 3.10 Ciclo de histerese de um material [2].

O ciclo de histerese mostra o quanto o material ferromagnético se magnetiza sob a influência de um campo magnético e o quanto de magnetização permanece nele depois que esse campo é desligado [2]. Através dele é possível identificar a magnetização de saturação (M_S), a magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 O EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com objetivo de se obter a monoferrita de bário (BaFe_2O_4) monofásica, duas rotinas foram seguidas, a primeira usando precursores BaO (óxido de bário) + Fe_2O_3 (hematita), com razão de 1:1 e a segunda usando $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ também na razão 1:1. Já para se obter a hexaferrita de bário foram usados os precursores $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ na razão 1:6.

As estequiometrias correspondentes a essas rotinas são as seguintes:

- i. $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$
- ii. $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$
- iii. $\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$

Os difratogramas de raios X dos precursores usados na preparação das amostras estão apresentados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

A figura 4.1, o difratograma de raios X do óxido de bário acusa carbonato de bário. Pressupõe-se que houve uma oxidação, já que a oxidação do bário ocorre muito facilmente e para permanecer puro, deve ser mantido imerso em líquidos derivados de petróleo (como o querosene) ou outros líquidos isentos de oxigênio e ar [46]. É importante salientar que todas as medidas foram feitas em atmosfera livre, o que favorece ainda mais a formação do carbonato de bário.

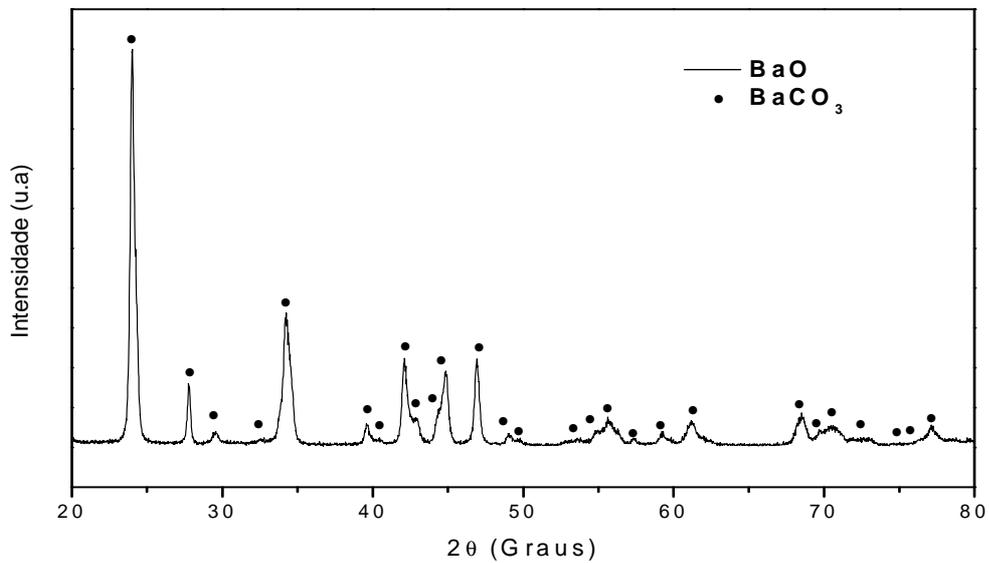


Figura 4.1 Difratoograma de raios X do precursor BaO.

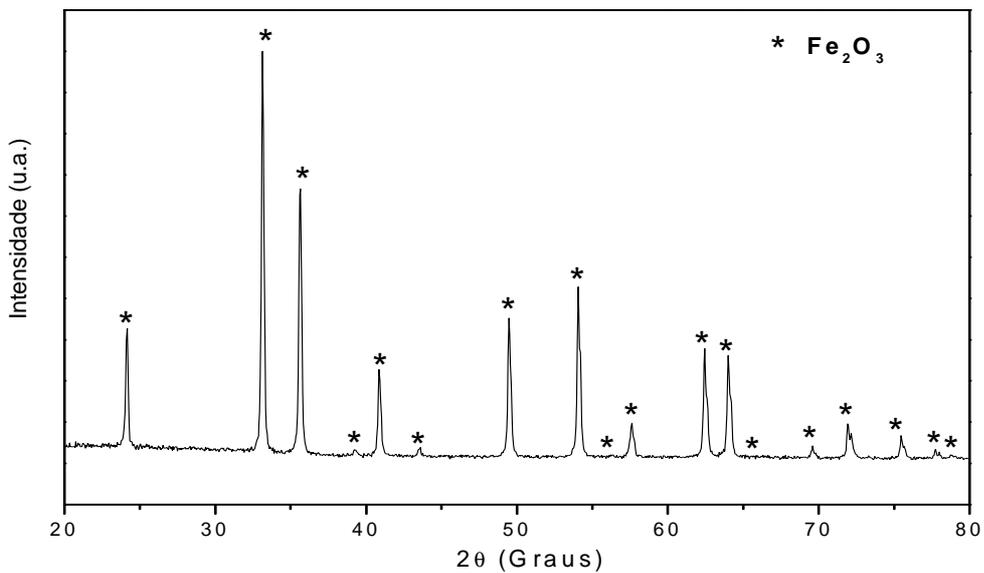


Figura 4.2 Difratoograma de raios X do precursor Fe₂O₃.

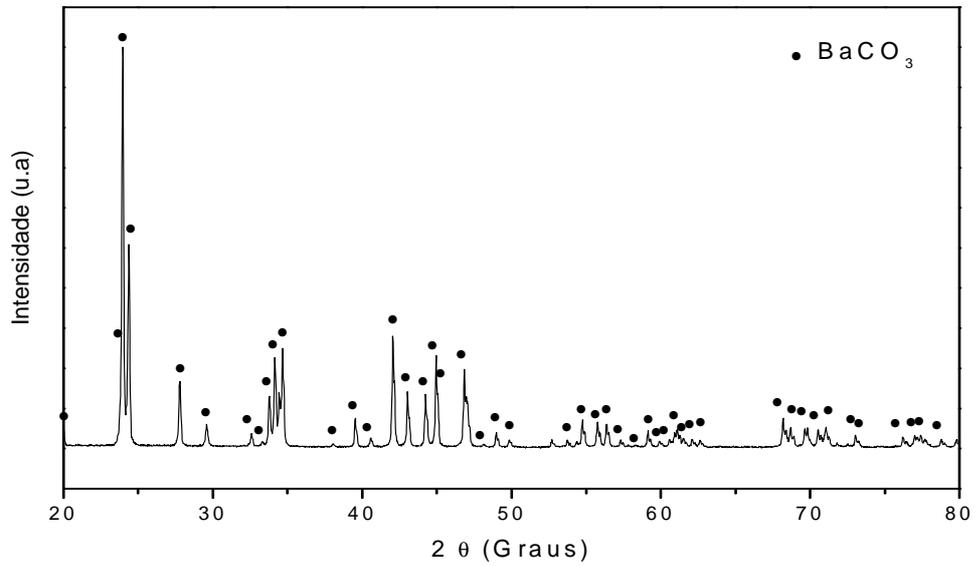


Figura 4.3 Difratoograma de raios X do precursor BaCO_3 .

4.1.1 $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$

Os precursores BaO e Fe_2O_3 foram misturados manualmente na proporção 1:1. A figura 4.4 mostra o difratograma de raios X correspondente a essa mistura.

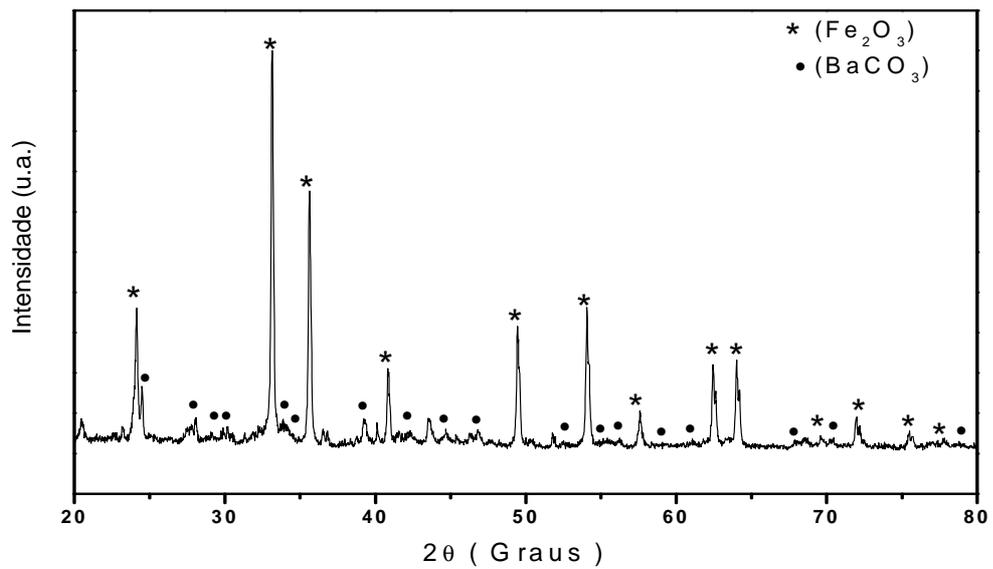


Figura 4.4 Difratoograma de raios X do $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, misturados manualmente.

Só misturando os precursores, não há formação de nenhuma nova fase. A mesma mistura foi então moída em 1h, 3h e 6h. Os resultados obtidos em diferentes estágios de moagem são mostrados na figura 4.5.

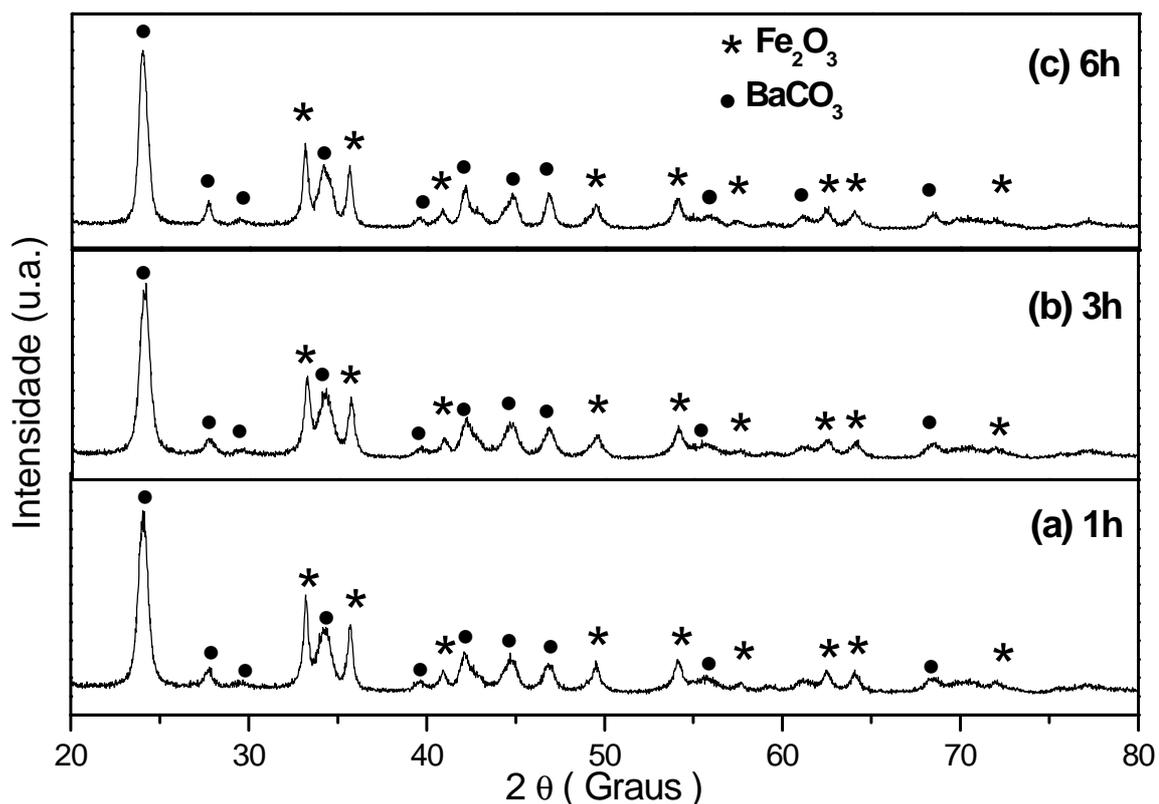


Figura 4.5 Difratoograma de raios X da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, moída 1h (a), 3h (b) e 6h (c).

As amostras moídas apresentaram um alargamento dos picos. Esse fato é devido à redução do tamanho das partículas e também ao aumento da tensão durante o processo de moagem, causando defeitos na rede.

O uso da moagem por si só, neste procedimento, não é suficiente para obter a fase completa da monoferrita de bário. No processo de formação de ferritas a moagem é usada também para reduzir a temperatura de tratamento térmico. Baseado nisso, as amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

A amostra ($\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) moída 1h, foi submetida a tratamento térmico em atmosfera livre, durante 2 horas em 900, 950, 1000 e 1050°C, figura 4.6.

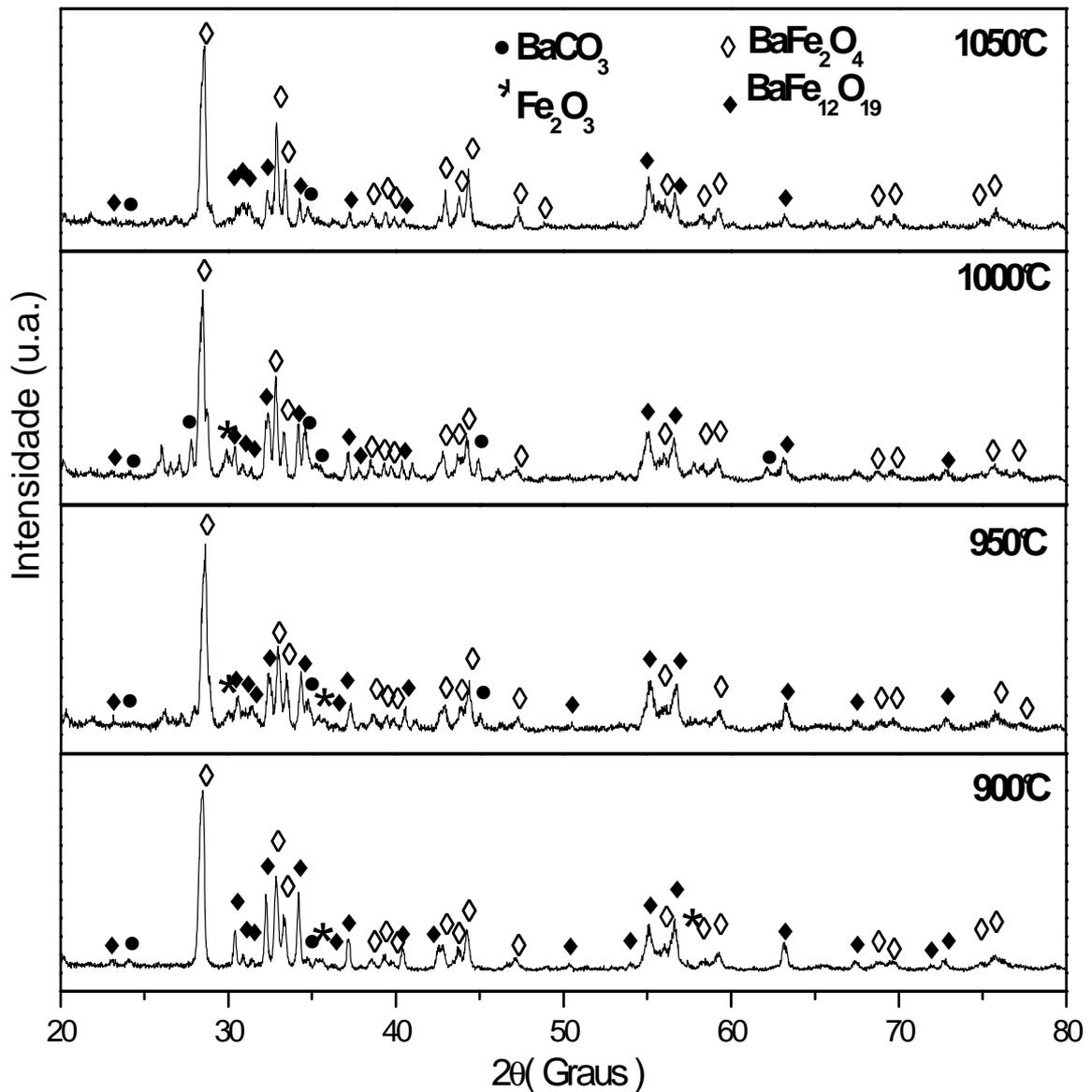


Figura 4.6 Difratogramas de raios X da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, moída 1h e tratada a 900°C(a), 950°C(b), 1000°C(c) e 1050°C(d).

Fases mistas foram encontradas (figura 4.6). Entre 900°C e 1000°C a hematita assim como o BaCO_3 ainda estão presentes. Já em 1050°C praticamente só existem as fases (BaFe_2O_4 e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

Uma vez que não houve a formação de uma fase única de BaFe_2O_4 , a rotina (ii) foi seguida usando o precursor BaCO_3 juntamente com Fe_2O_3 , já que em alguns trabalhos encontrados na literatura estes precursores são usados para obter a hexaferrita de bário na proporção de 1:6.

4.1.2 $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

A razão 1:1 foi estabelecida e a mistura manual dos precursores é apresentada na figura 4.7.

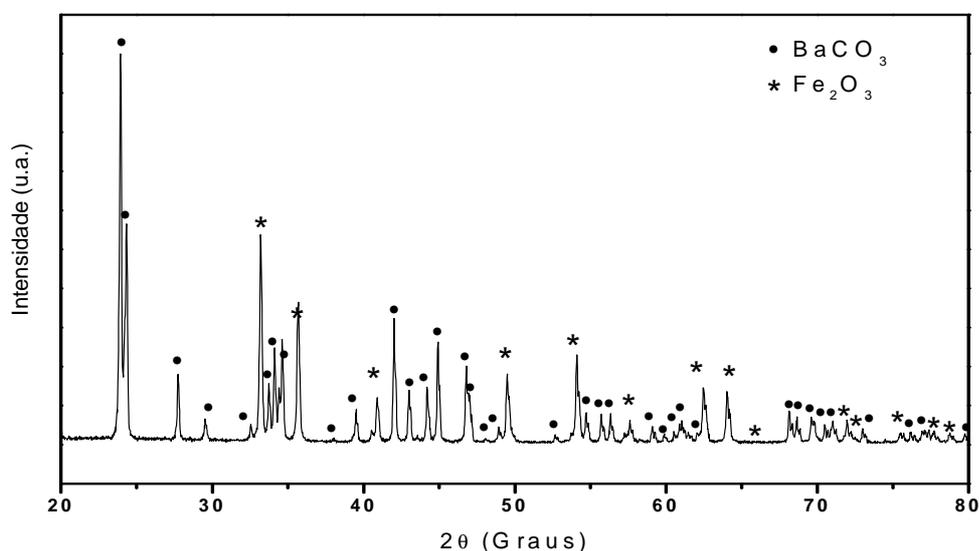


Figura 4.7 Difratomogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, na razão 1:1 misturada manualmente.

A amostra não moída (figura 4.7) apresenta apenas os precursores. Já o difratograma de raios X da amostra moída por 1h é apresentado na figura 4.8. Observa-se ainda somente a presença dos precursores.

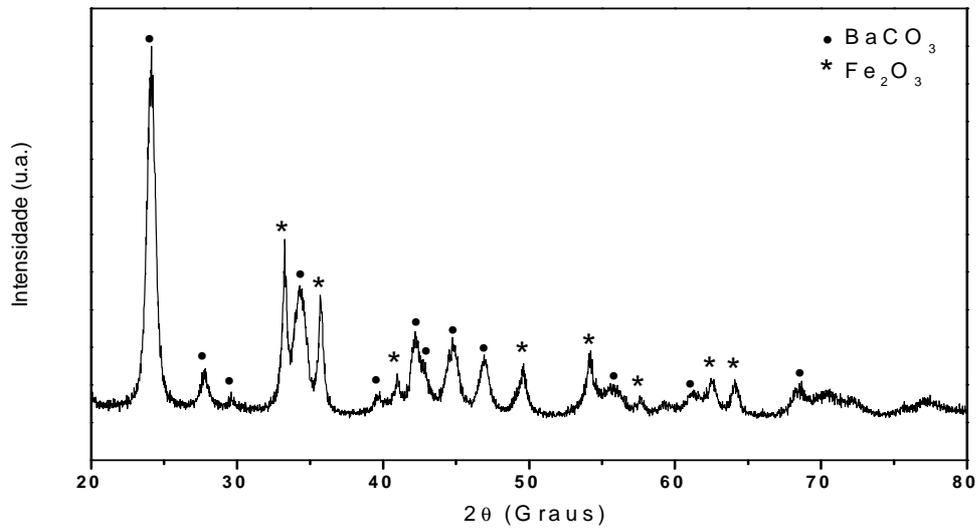


Figura 4.8 Difrátogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, na razão 1:1 moída por 1h.

A amostra moída por 1h foi então tratada termicamente entre 900°C e 1050°C . Os resultados são apresentados na figura 4.9.

Observa-se que a amostra moída por 1h e tratada por 2h já apresenta a fase única BaFe_2O_4 . O aumento da temperatura, bem como o tempo de tratamento térmico não é tão relevante nesse caso.

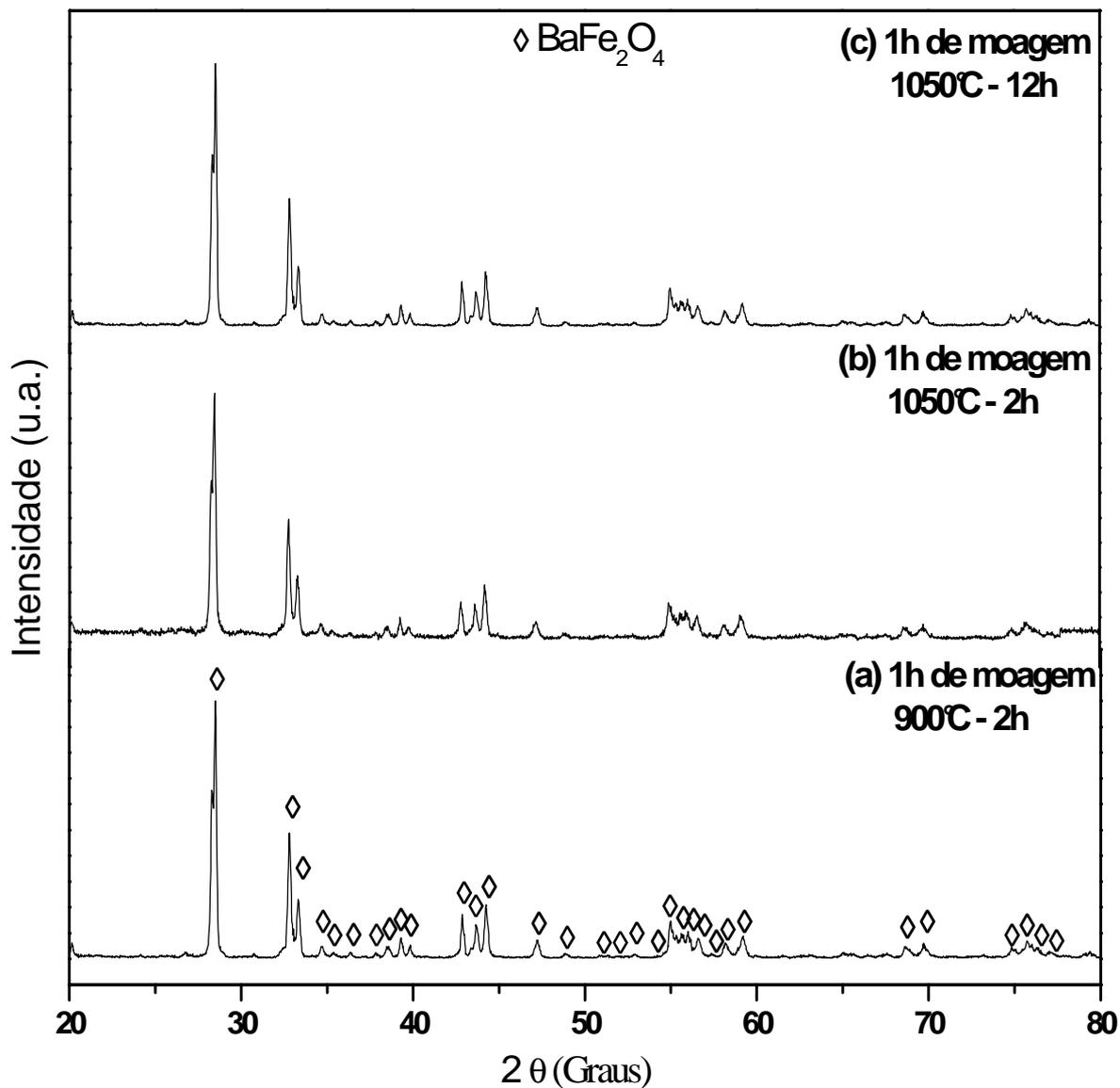


Figura 4.9 Difratogramas de raios X da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída por 1h e tratadas a 900°C por 2h, 1050°C por 2h e 1050°C por 12h.

4.1.3 $\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$

A razão 1:6 foi usada na mistura dos precursores BaCO_3 e Fe_2O_3 . A mistura manual é apresentada na figura 4.10.

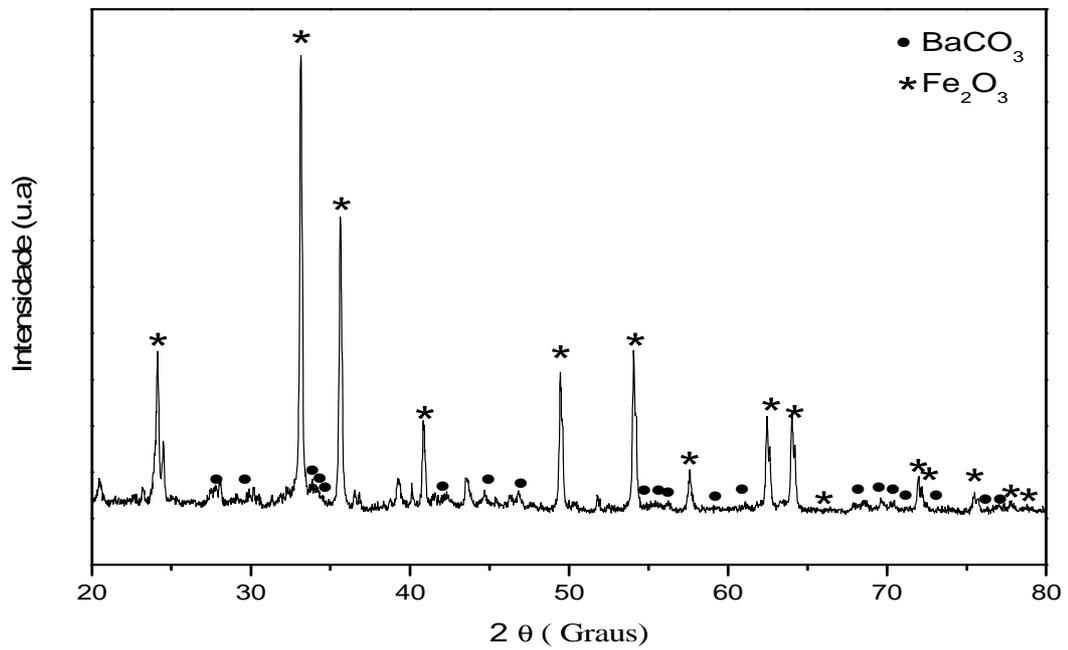


Figura 4.10 Padrões de DRX da mistura manual de BaCO_3 e $6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A fase dominante encontrada no difratograma (figura 4.10) é a hematita, alguns picos discretos de carbonato de bário são detectados. Essa amostra foi então moída durante 1, 3 e 6 h. Os resultados são mostrados na figura 4.11.

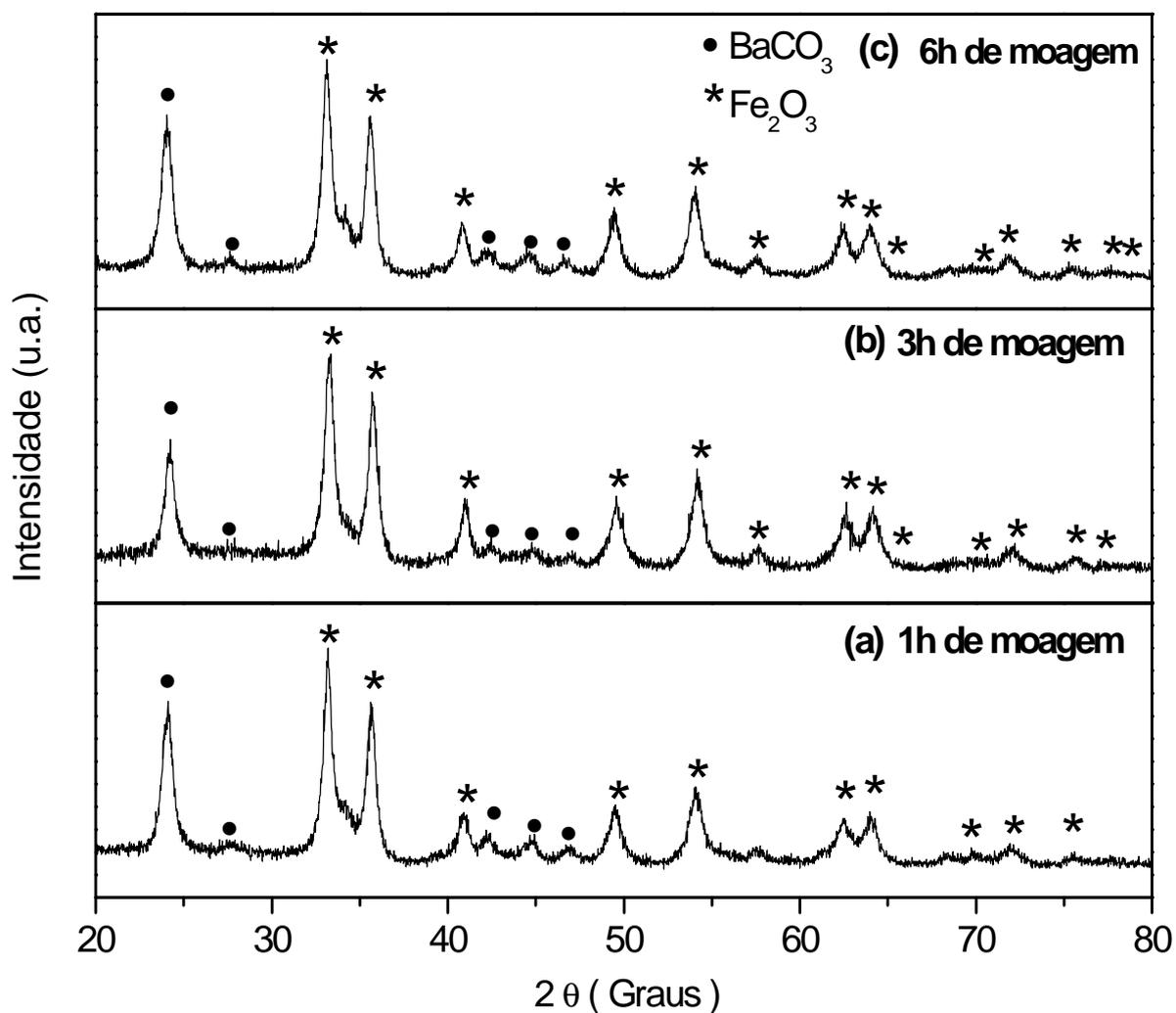


Figura 4.11- Padrões de DRX da amostra ($\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) moída por 1, 3 e 6h.

Praticamente não houve alteração nos DRX quando se variou o tempo de moagem, nenhuma nova fase foi obtida (figura 4.11). As amostras então foram submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas por duas horas, em atmosfera livre.

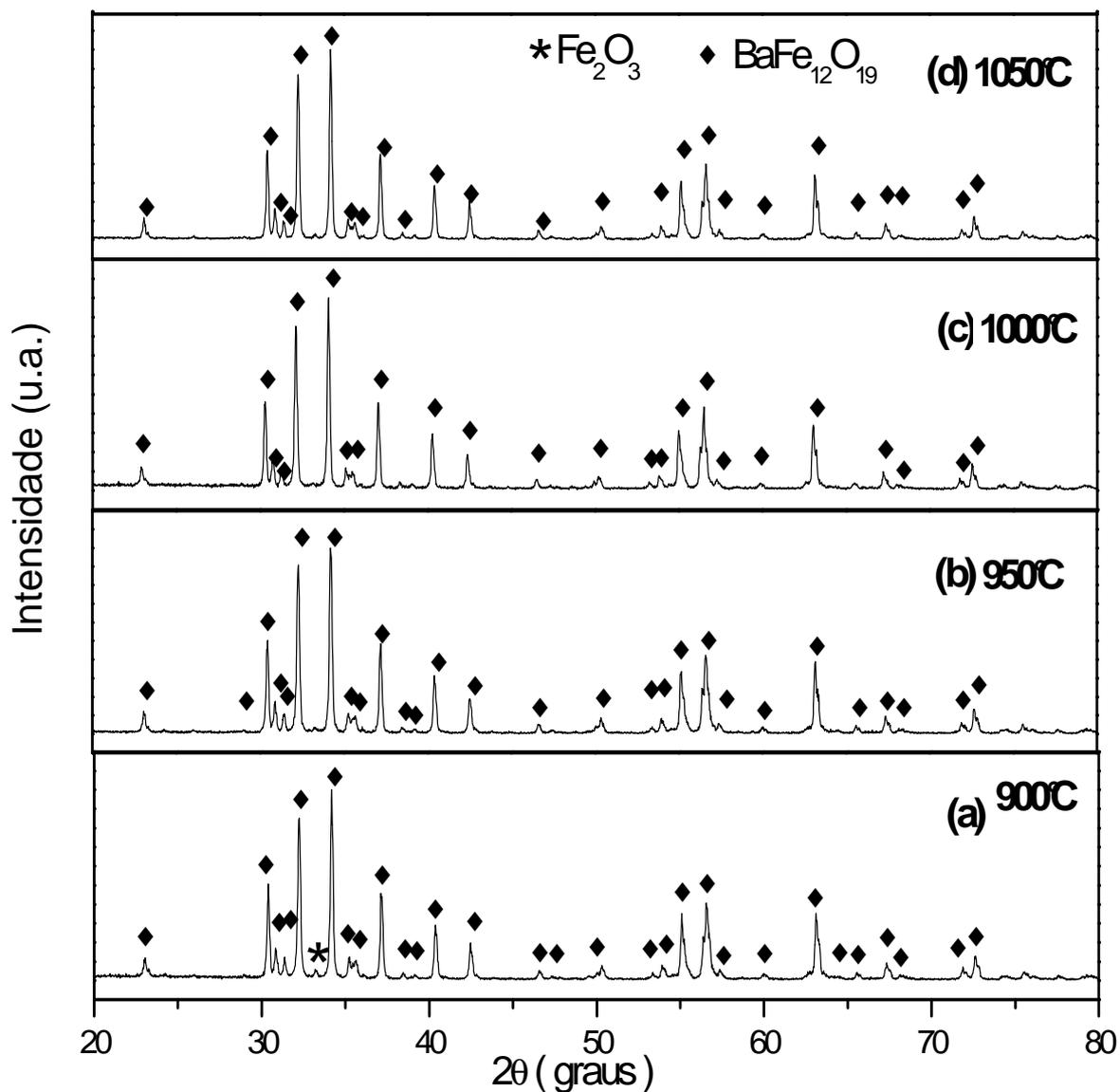


Figura 4.12 Padrões de DRX da amostra ($\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) moída por 1h e tratada a (a) 900°C, (b) 950°C, (c) 1000°C e (d) 1050°C.

Como já se esperava, a hexaferrita de bário foi encontrada após o tratamento térmico. A formação de hexaferrita é o resultado da decomposição da hematita, durante a moagem, que desaparece com o aumento da temperatura. Vários trabalhos sobre hexaferrita de bário foram encontrados na literatura, e em muitos desses trabalhos observa-se a formação da monoferrita de

bário como fase intermediária. Entretanto, nada foi observado nesse estudo. Em vista disso, optou-se por fazer um estudo mais minucioso da monoferrita de bário.

4.2 CARACTERIZAÇÃO PELA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

4.2.1 $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$

A mistura $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, na razão 1:1, da amostra obtida via moagem de alta energia durante 1h, tratada termicamente durante 2h a 1050°C , cujo difratograma de raios X revelou a presença das fases BaFe_2O_4 e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, foi caracterizada pela espectroscopia Mössbauer. O espectro obtido em temperatura ambiente pode ser observado na figura 4.13.

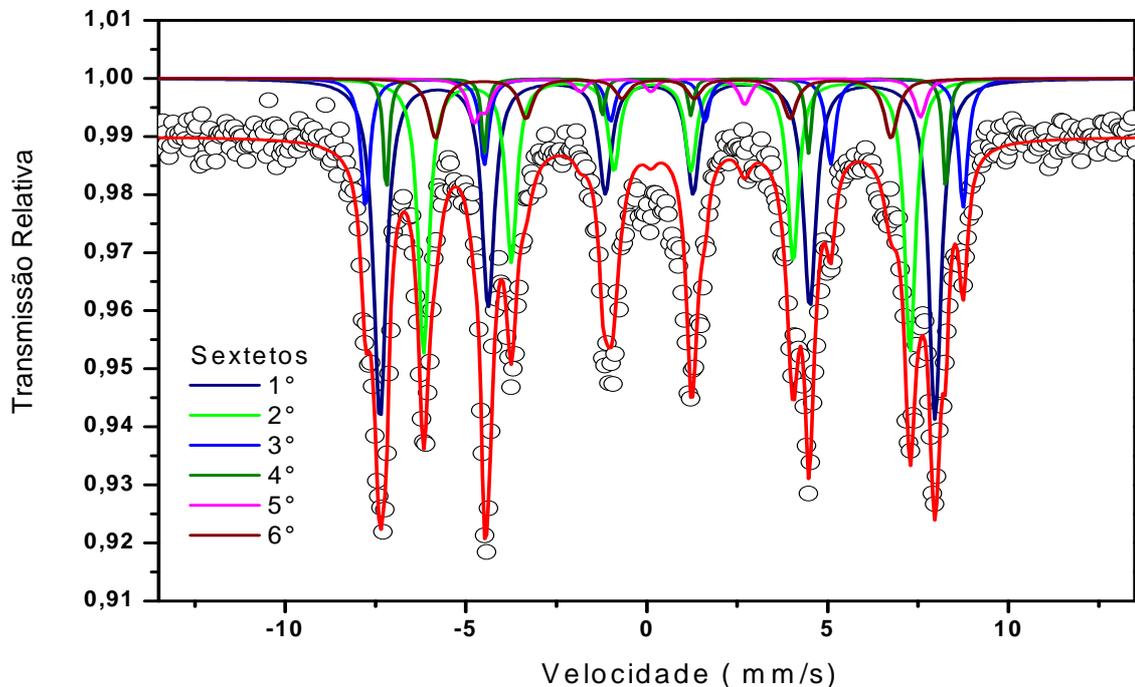


Figura 4.13 Espectro Mössbauer em temperatura ambiente da amostra mista ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

O espectro foi ajustado com seis sextetos discretos, cada um correspondendo a seis diferentes sítios cristalográficos. Sendo que cinco sextetos correspondem a fase BaFe₁₂O₁₉ e um sexteto corresponde a fase BaFe₂O₄. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos relativos ao espectro da figura 4.13.

Tabela 4.1 Parâmetros hiperfinos para o espectro Mössbauer da amostra mista em temperatura ambiente.

Amostra	Sítios	B _{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE _Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
BaFe₂O₄+ BaFe₁₂O₁₉	Monoferrita	47,2	0,18	0,31	0,33	31,8
	12k	41,6	0,36	0,40	0,45	37,5
	4f1	48,6	0,2	0,33	0,23	15,1
	4f2	51,6	0,39	0,18	0,24	7,8
	2a	50,0	0,21	0,22	0,24	4,0
	2b	31,0	0,71	1,5	0,32	3,8

Os valores dos parâmetros hiperfinos (tabela 4.1), estão bem próximos aos usados para ajustar os espectros em temperatura ambiente da monoferrita [24] e da hexaferrita [31].

4.2.2 BaCO₃ + Fe₂O₃ → BaFe₂O₄ + CO₂

Os espectros Mössbauer obtidos em diferentes temperaturas para o BaFe₂O₄, correspondentes ao difratograma de raios X da amostra que foi moída por 1 h e tratada termicamente a 1050°C por 12h, são mostrados na figura 4.14 e 4.15.

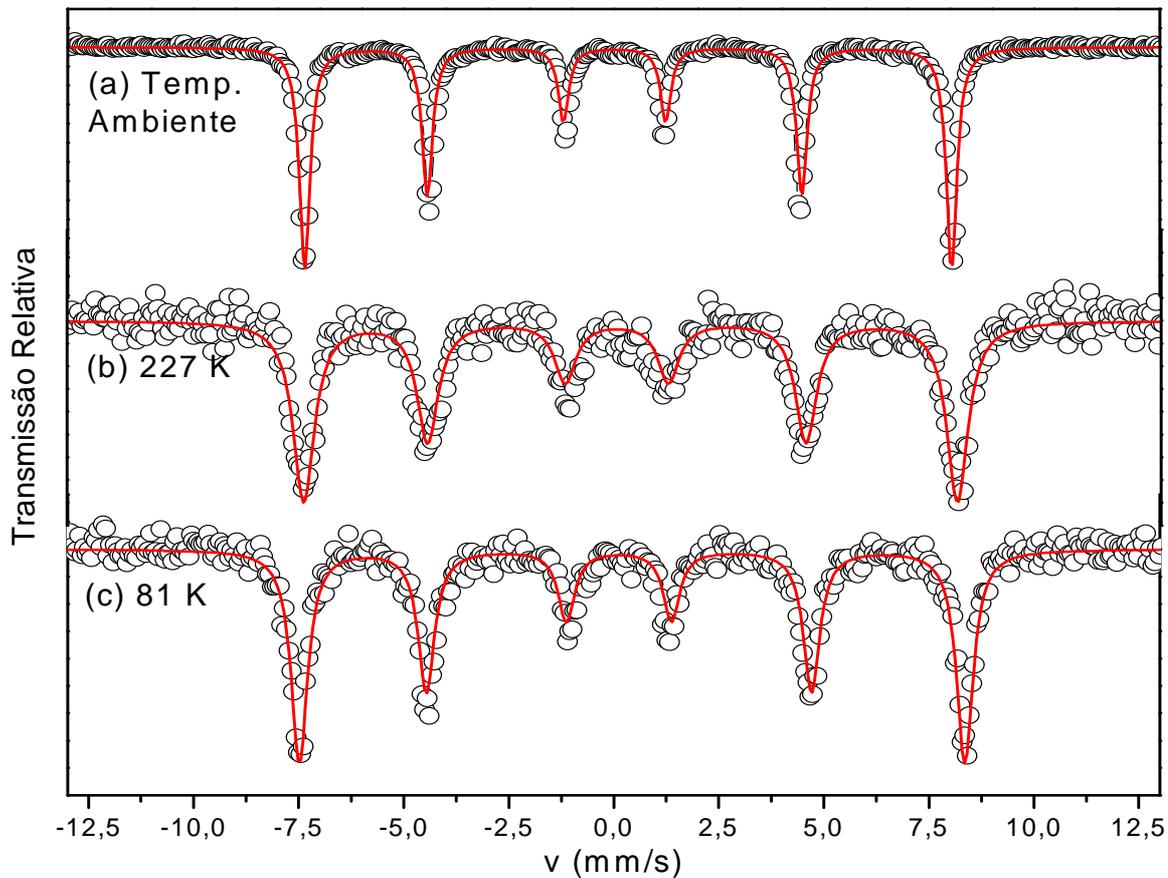


Figura 4.14 Espectros Mössbauer do BaFe_2O_4 a (a) temperatura ambiente, (b) 227K e (c) 81K.

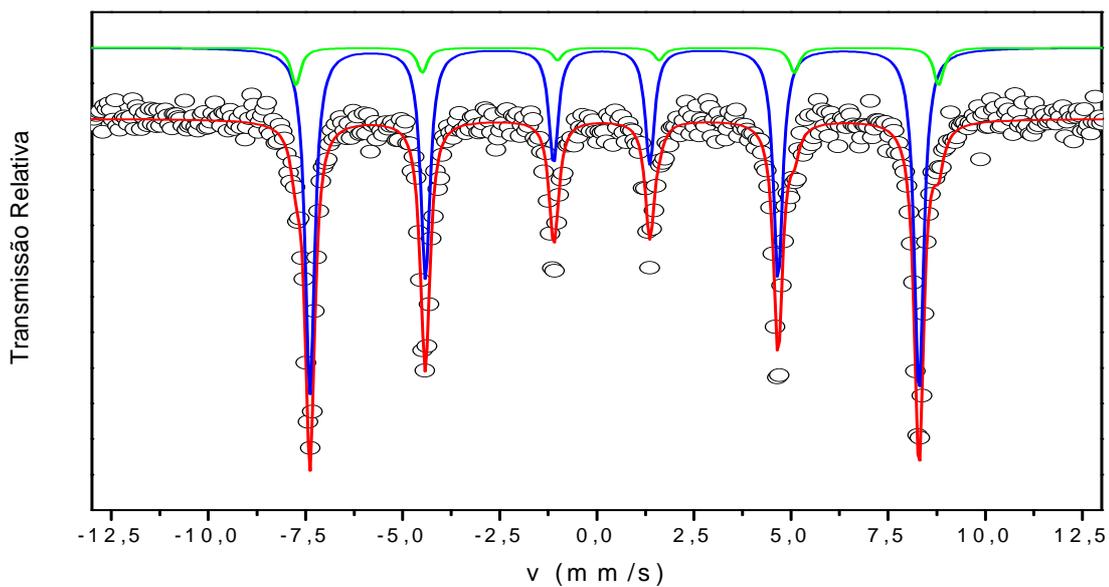


Figura 4.15 Espectro Mössbauer do BaFe_2O_4 em 4.2 K.

Como é observado, com exceção do espectro medido em 4.2 K, todos os outros espectros foram ajustados com apenas 1 sexteto, o que está de acordo a literatura. O espectro em 4.2K foi ajustado com 2 sextetos, isso se deve ao fato de que na estrutura da monoferrita de bário, todos os íons de Fe^{3+} são encontrados em pares $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ paralelos ao eixo c. Estes pares têm um íon de oxigênio intervindo e forma um ângulo 174° ou 158° . Pode ser concluído que a diferença entre os dois sextetos é causado pela diferente distribuição covalente do Fe^{3+} do campo hiperfino o qual depende do ângulo de laço. Por causa da dependência destas contribuições com a temperatura, em temperatura ambiente não é detectada essa diferença [25].

A tabela 4.2 apresenta os dados dos parâmetros hiperfino das amostras em diferentes temperaturas.

Tabela 4.2 Parâmetros hiperfinos da fase BaFe_2O_4 em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Área (%)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{HF} (T)
Ambiente	100	0,18	0,29	0,32	47,7
227	100	0,22	0,61	0,32	48,1
81	100	0,28	0,47	0,31	49,1
4.2	10,2	0,40	0,31	0,21	51,3
	89,8	0,29	0,29	0,32	48,7

O maior valor do deslocamento isomérico encontrado foi de 0,40, para o espectro Mössbauer medido em 4.2K. Isso indica a presença do Fe^{3+} na estrutura cristalina da monoferrita de bário.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR MAGNETIZAÇÃO

4.3.1 $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$

A curva de magnetização, para a amostra moída por 1h e tratada a 1050°C durante 2h que resultou na fase mista ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), como função do campo aplicado, é mostrada na figura 4.16.

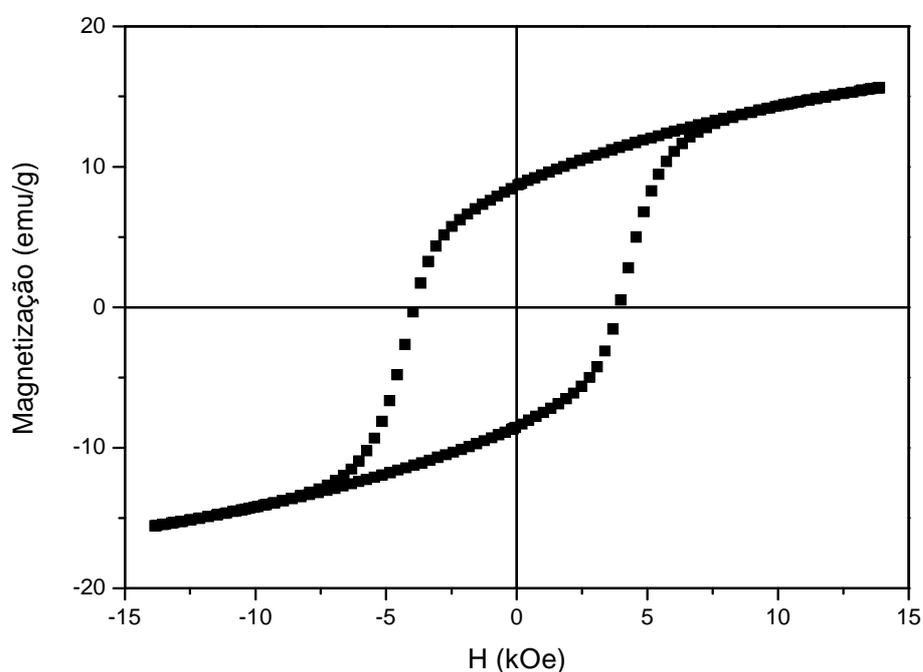


Figura 4.16 Curva de magnetização como função do campo aplicado para a amostra ($\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

Através da curva de histerese foi possível calcular a magnetização remanente ($M_r = 8,6$ emu/g), e o campo coercivo ($H_c \approx 4,0$ kOe).

4.3.2 $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

A curva de magnetização em função do campo aplicado para a amostra BaFe_2O_4 é mostrada na figura 4.17.

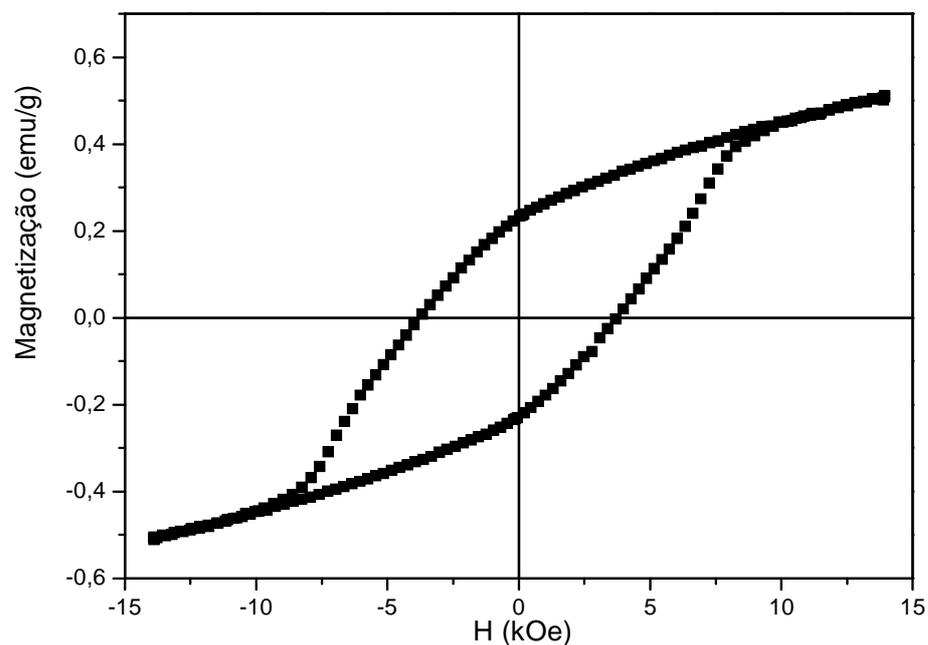


Figura 4.17 Curva de magnetização como função do campo aplicado para a amostra BaFe₂O₄.

Através da curva de histerese da monoferrita foi possível obter o valor do campo coercivo ou coercividade ($H_c = 3,8$ kOe) e a magnetização remanente ($M_R = 0,23$ emu/g).

As duas amostras apresentaram ciclos de histerese com características de materiais magnéticos “duros”, pois possuem área interna significativa, com campo coercivo também de valor considerável.

É importante notar que a magnetização remanente do BaFe₂O₄ é cerca de 37 vezes menor que a magnetização remanente da mistura de fases.

O campo magnético (H) limite aplicado nas duas amostras medidas é insuficiente para se alcançar a magnetização de saturação (M_S) das mesmas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR MEV

4.4.1 $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4$

A caracterização via microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ com estequiometria 1:1, moídas e moídas e tratadas termicamente. As várias imagens obtidas são apresentadas nas figuras 4.18-21.

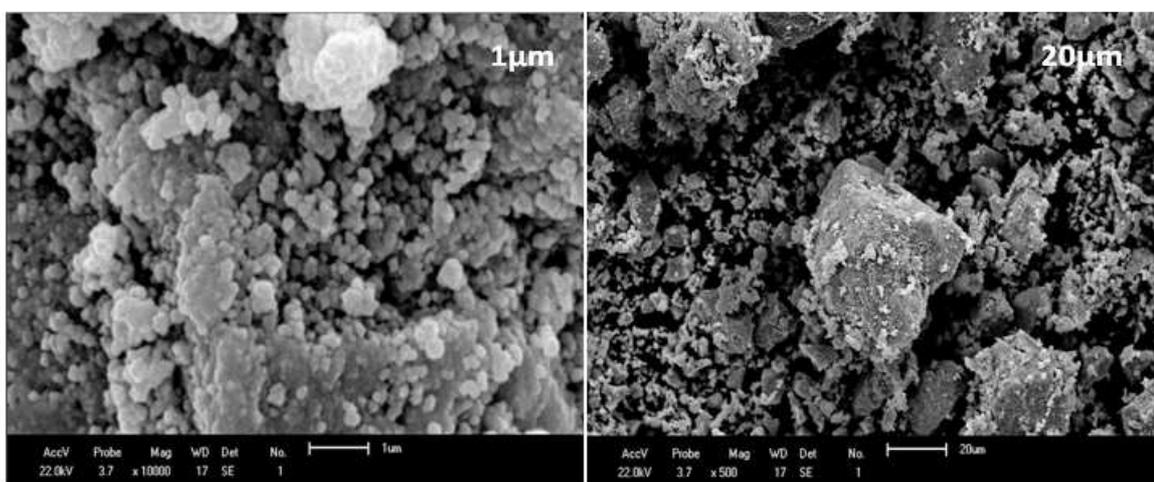


Figura 4.18 Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 3h.

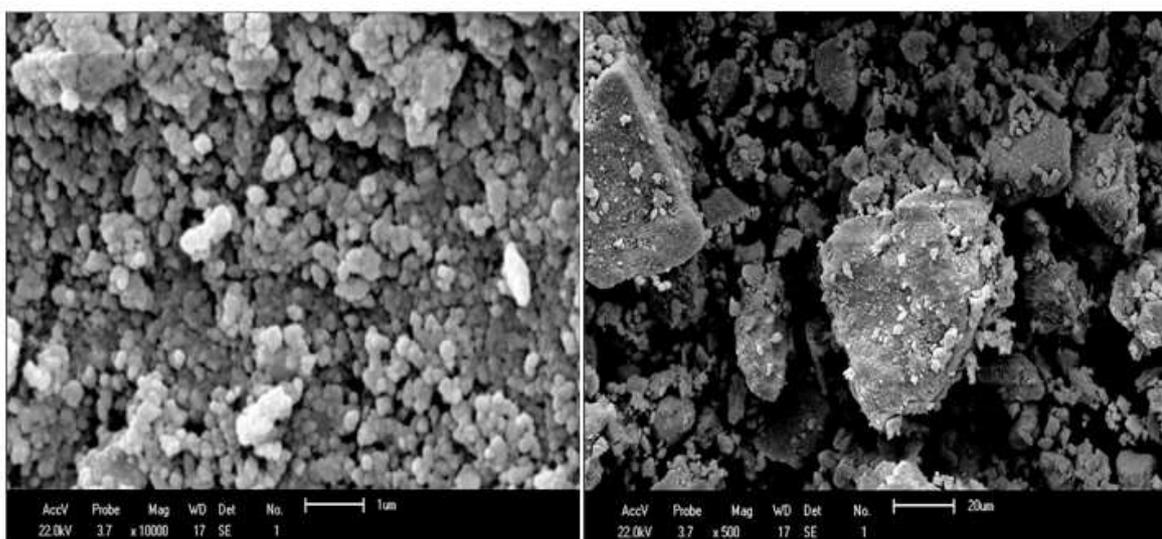


Figura 4.19 Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 6h.

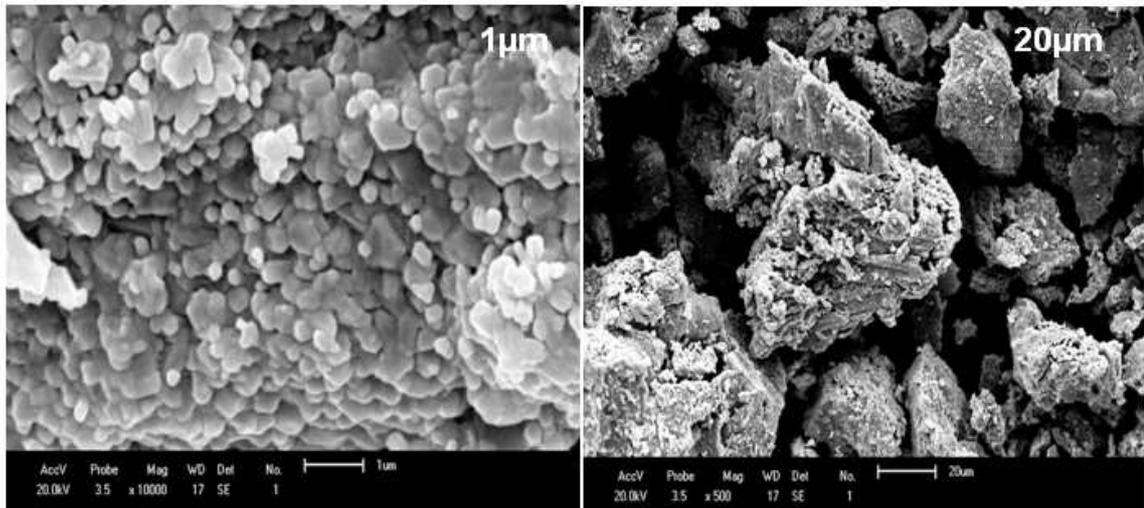


Figura 4.20 Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada termicamente a 950°C durante 2h.

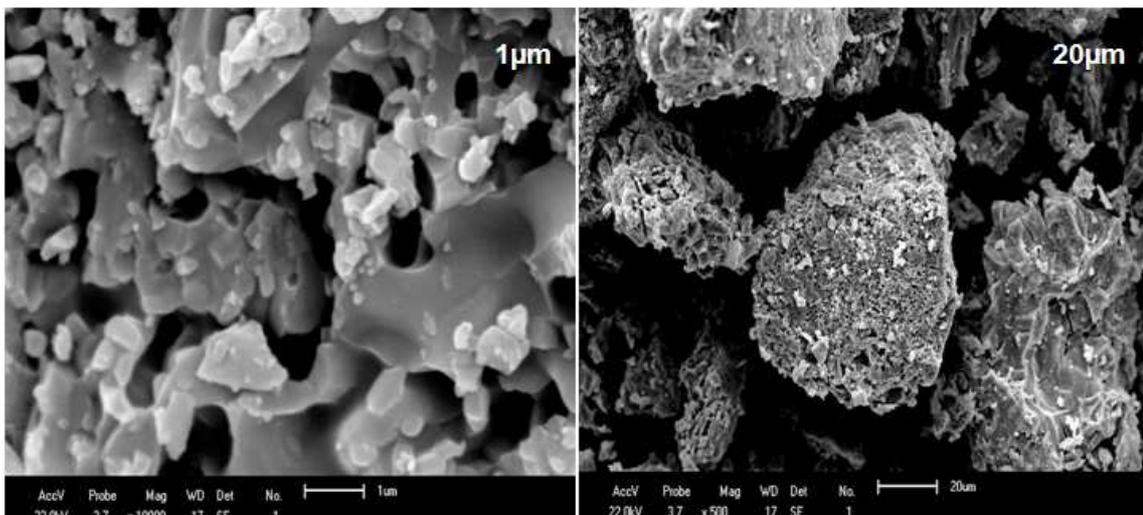


Figura 4.21 Imagens por MEV da amostra $\text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada termicamente a 1050°C durante.

As imagens obtidas por MEV mostram partículas aglomeradas em agregados de diferentes tamanhos. E com o tratamento térmico o tamanho dos agregados aumenta.

4.4.2 $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

A caracterização via microscopia eletrônica de varredura foi realizada na amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ com estequiometria 1:1, moída por 1h e tratada termicamente. As várias imagens obtidas são apresentadas nas figuras 4.22-25.

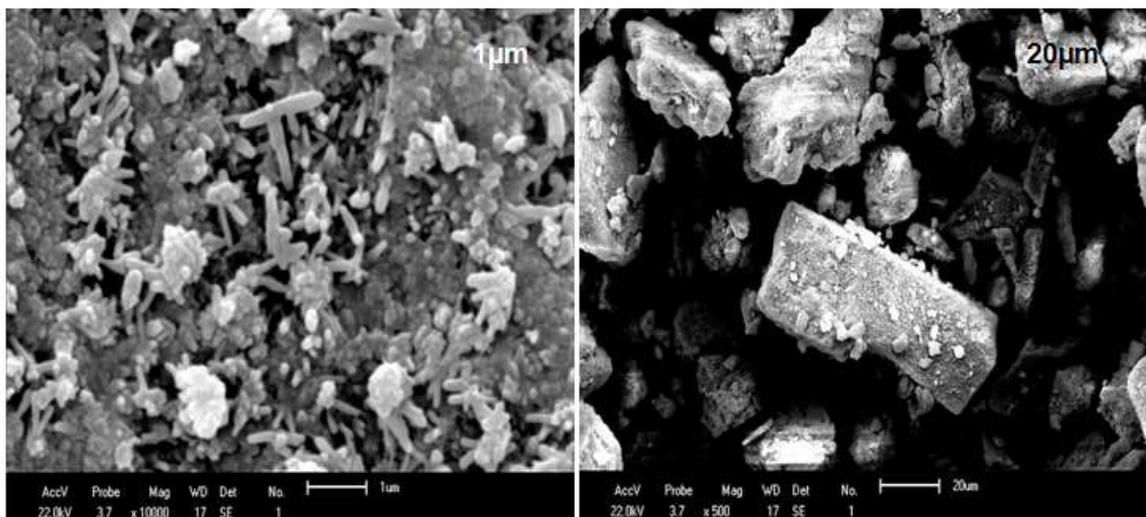


Figura 4.22 Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h.

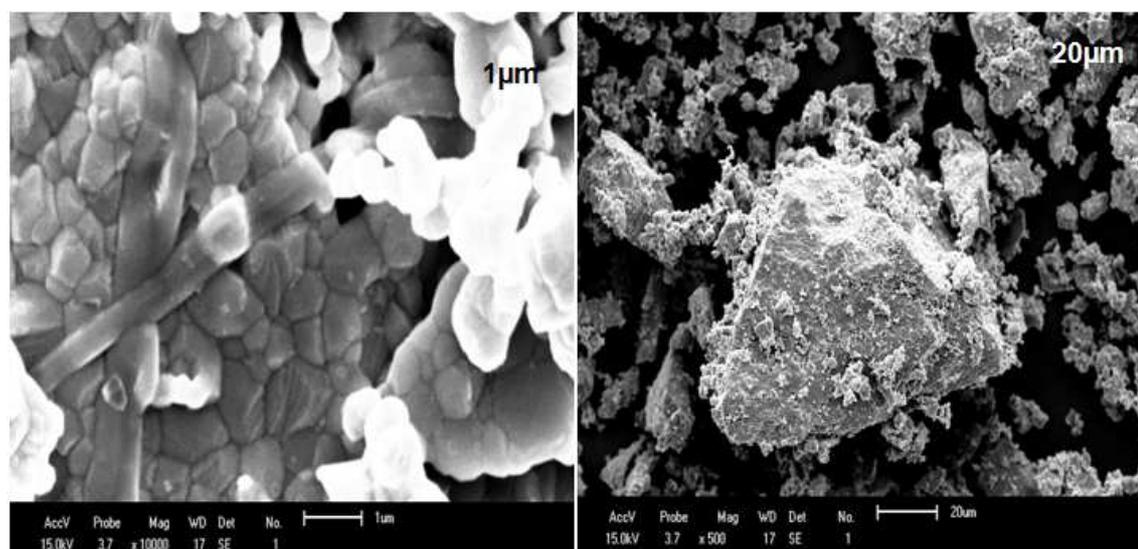


Figura 4.23 Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 950°C durante 2h.

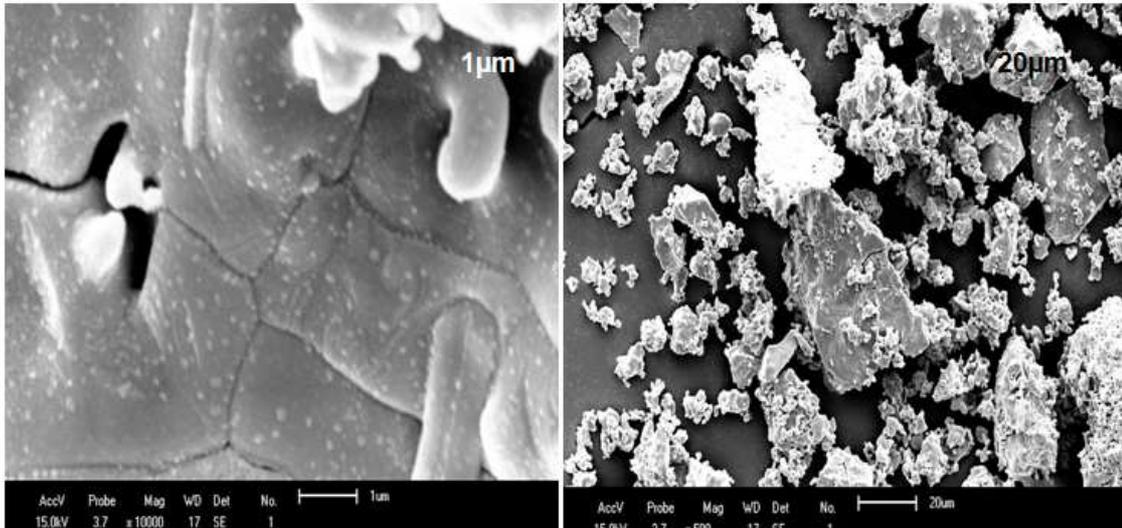


Figura 4.24 Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 1000°C durante 2h.

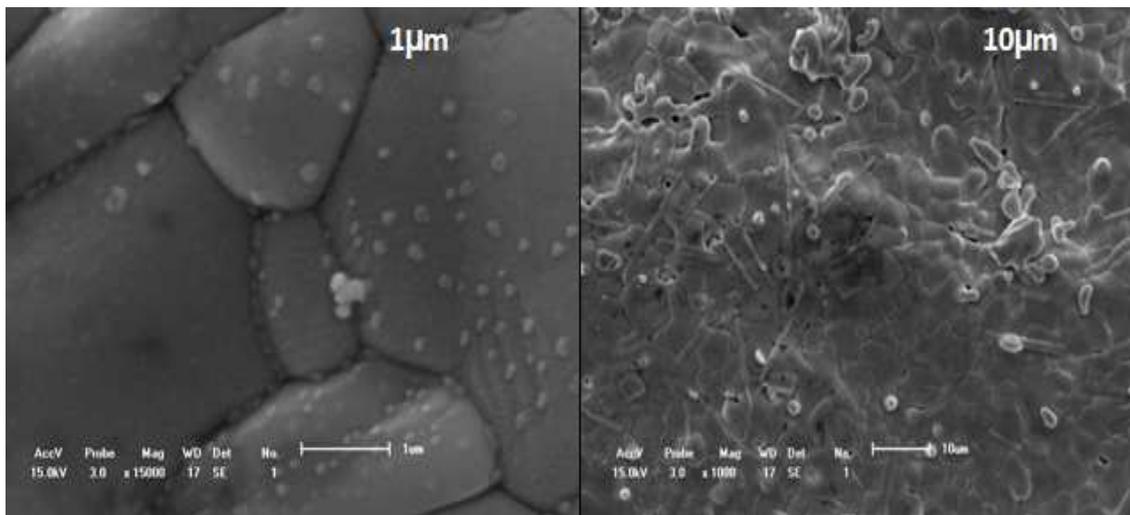


Figura 4.25 Imagens por MEV da amostra $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ moída 1h e tratada a 1050°C durante 12h.

É importante notar que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta a monoferrita de bário revela um aspecto denso e de baixa porosidade. O tamanho médio do cristalito para a monoferrita de bário foi calculado usando a equação 3.1, o valor estimado foi de 40nm.

4.5 CARACTERIZAÇÃO PELO SISTEMA TER

A amostra BaFe_2O_4 foi submetida a temperaturas de até 400°C , no sistema TER, para a verificação da variação da sua resistência. As medidas em TER, em atmosfera livre e em CO_2 e CH_4 , assim como a sua sensibilidade a estes gases, são mostradas na figura 4.26 e 4.27.

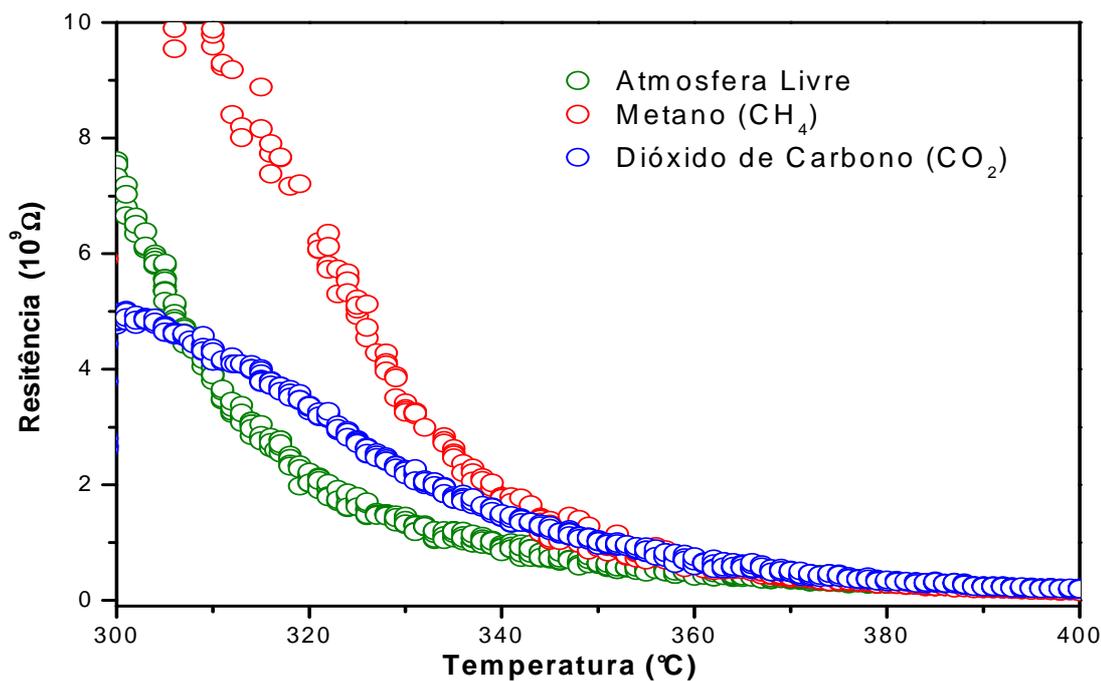


Figura 4.26 Gráfico (R x T) da amostra BaFe_2O_4 .

A amostra só obteve uma melhor resposta ao aquecimento a partir de 300°C , antes os pontos se apresentaram dispersos devido ao seu alto valor de resistência elétrica.

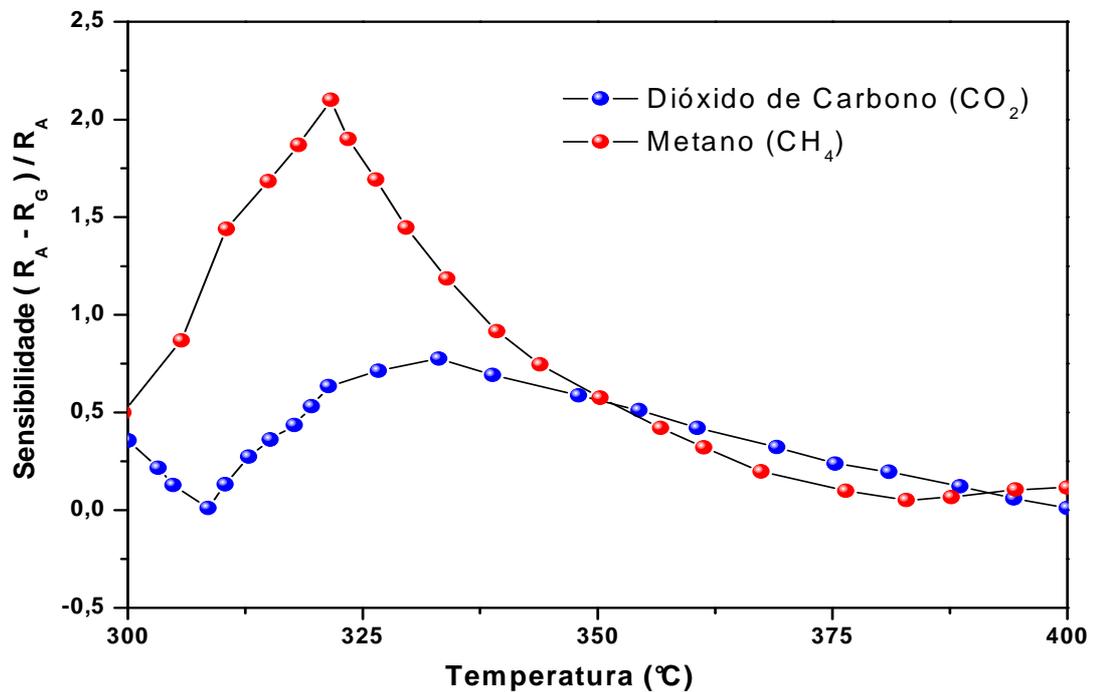
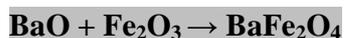


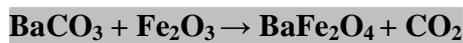
Figura 4.27 Curva de sensibilidade da amostra BaFe₂O₄ em relação ao dióxido de carbono e o metano.

A faixa de maior sensibilidade foi obtida entre 310 e 350°C, com um máximo de sensibilidade 2,2 em 320°C para o CH₄. A sensibilidade ao CH₄ se mostrou mais acentuada em comparação com o CO₂. Embora seja interessante medir para temperaturas mais altas, visando um melhor entendimento do sistema, o BaFe₂O₄ mostrou resultados satisfatórios para uso como sensor de gás, na faixa de temperatura estudada, para os gases CO₂ e CH₄.

5 CONCLUSÕES



- Amostras preparadas com os precursores BaO + Fe₂O₃ na razão de 1:1, apresentaram fases contendo monoferrita e hexaferrita de bário, após tratamento térmico;
- O uso do precursor óxido de bário (BaO), não é satisfatório, na estequiometria apresentada, para a formação da fase pura de monoferrita de bário (BaFe₂O₄);
- As amostras mistas caracterizadas pela espectroscopia Mössbauer apresentaram parâmetros hiperfinos da hexaferrita de bário (BaFe₁₂O₁₉) e também da monoferrita de bário, sendo ajustadas com os respectivos parâmetros;
- O valor encontrado para a magnetização remanente foi cerca de 37 vezes maior que o encontrado para a monoferrita.



- Amostras preparadas com os precursores BaCO₃ + Fe₂O₃ na razão de 1:1, apresentaram fase única de monoferrita de bário, após tratamento térmico;
- O espectro Mössbauer da monoferrita de bário obtido em temperatura de 4.2K foi ajustado com dois sextetos, indicando uma mudança na posição da estrutura cristalina da amostra;
- A magnetização da amostra pura de monoferrita revelou características de materiais do tipo ímãs permanentes.
- As medidas realizadas pela microscopia eletrônica de varredura mostram que a monoferrita de bário possui uma estrutura bastante densa, com poucos poros;
- A monoferrita de bário é sensível aos gases CH₄ e CO₂, numa faixa de temperatura entre 320 e 380°C;



- As amostras preparadas com os precursores BaCO₃ + Fe₂O₃ na razão de 1:6, após tratamento térmicos, revelaram a presença somente da hexaferrita.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rezende, S. M. Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil. Boletim da SBF, n. 3, set. 1998.
- [2] Knobel, M. Aplicações do Magnetismo. *Ciência Hoje*, v. 36, n. 215, p.18-26, 2005.
- [3] Diegues, T. G., Felinto, M. C. F. C., Camilo, R. L., Yamamura, M., Sampaio, L. C., Brito, G. E. S. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com Eu^{3+} . 17º CBECIMat - *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 3450-3461. 2006.
- [4] Lawrence J. Van Vlack. *Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais*. Editora Campus. 10ª edição. 1984.
- [5] Landgraf, F. J. G. Materiais magnéticos para a indústria automobilística. www.aea.org.br/twiki/pub/AEA/PAPERS/PAP0051-18.09-14h30-Sala1.pdf. Acesso em 21/01/2009.
- [6] Chermisinoff, N. P. *Handbook of Ceramics and Composites. Mechanical Properties and Specialty Applications*, v. 2, ed. 91, 1990.
- [7] GOLDMAN, Alex. Modern ferrite Technology. *Ferrite Technology*. 2 ed. Pittsburgh-USA: Springer, p. 52-70, 2005.
- [8] Nussbaum, A. *Comportamento eletrônico e magnético dos materiais*. Editora Edgard Blucher. 1973.
- [9] Louro, C. Estrutura e Propriedades da Matéria. Estrutura Cristalina. <https://woc.uc.pt/dem/getFile.do?tipo=2&id=3906>. Acesso em 28/01/2009.
- [10] Rocha, R. A. *Caracterização e sinterização de Nano-Pós de Hexaferrita de Estrôncio Produzidos por Moagem de Alta Energia*. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

- [11] Silva, V. J., Diniz, A. P. A., Santos, P. T. A., Vieira, D. A. A.; Costa, 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. 1,2 , p. 09-17, 2006.
- [12] Korolev, K. A., Subramanian, L., Afsar, M. N. Magnetic Properties of Diluted Ferrites Near Ferromagnetic Resonance in Millimeter Waves. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 42, n. 10, p. 2864-2866, 2006.
- [13] Rezende, S. M. Materiais e Dispositivos magnéticos, Editora Livraria da Física, 2ª Edição, 2004.
- [14] Cullitt, B D. Introduction to magnetic materials. Massachussts, Addison-Wesley, 1972.
- [15] Reis, I. G., Silva, J. B. da, Brito, W. e Mohallem, N. D. S. Síntese da ferrita de bário utilizando ultra-som. Anais do 30ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, p.1-1. 2002.
- [16] Pullar, R. C., Appleton, S. G., Brattacharya, A. K. The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.186, p. 326-332, 1998.
- [17] Gheno, S. M., Corrêa, R. R.; Filho, P. I. P.; Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente. *Cerâmica*, v. 51, p. 139-143, 2005.
- [18] Mitsuda, H., Mori, S., Okazaki, C. The Crystal Structure of Barium Monoferrite, BaFe₂O₄. *Acta Cryst.*, v. B27, p. 1263- 1269, 1971.
- [19] Castro, S., Gayaso, M., Rodríguez, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 134, p. 227-231, 1997.
- [20] Pollock, D. D. Physical Properties of Materials for Engineers, 2ª edição, 1993.
- [21] Chiaverini, V. Metalurgia do Pó: Técnica e Produtos, 4ª ed. *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM)*, 2004.
- [22] Qiu, J., Gu, M. Crystal structure and magnetic properties of barium ferrite synthesized using GSPC and HEBM. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 415, p. 209–212, 2006.

- [23] Berekta, J., Ridge, M. J. The Reaction Between Iron (III) Oxide and Barium Carbonate *in Vacuo*. *J. Chem. Soc. (A)*, p. 2463-2465, 1968.
- [24] Melzer, K.; Martin, A. A Mossbauer Study of the Reaction Between Barium Carbonate and Iron (III) Oxide. *Phys. Stat. Sol.* v. 107, p. K163-K168, 1988.
- [25] Melzer, K., Suwalski, J.; Lukasiak, M. *et al.* Hyperfine Fields and Magnetic Properties of Barium Monoferrite. *Hyperfine Interactions*, v. 54, p. 613-618, 1990.
- [26] Meriane, S. Polymorphism of Barium Monoferrite, BaFe₂O₄. *Acta Cryst*, v. B28, p. 1241-1243, 1972.
- [27] Mitchell, B. D., Knight, A. H. The Application of Differential Thermal Analysis to Plant Materials. *The Macaulay Institute for Soil Research, Crmgiebuckler, Aberdeen. P 1-15*. 1963.
- [28] Mendonza-Suárez, G., Matutes-Aquin, J. A., Escalante-García, J. I. *et al.* Magnetic properties and microstructure of Ba-ferrite powders prepared by ball milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 223, p. 55-62, 2001.
- [29] Candeia, R. A., Souza, M. A. F., Bernardi, M. I. B. Monoferrite BaFe₂O₄ applied as ceramic pigment. *Ceramics International*, v. 33, p. 521–525, 2007.
- [30] Yang, Y., Jiang, Y., Wang, Y. *et al.* Influences of Sintering atmosphere on the formation and photocatalytic property of BaFe₂O₄. *Materials Chemistry and Physics*, v. 105, p. 154–156, 2007.
- [31] Sharma, P., Rocha, R. A., Medeiros, S. N. de; Paesano Jr., A. Structural and magnetic studies on barium hexaferrites prepared by mechanical alloying and conventional route. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 443, p. 37–42, 2007.
- [32] Sharma, P. ; Rocha, R. A. ; Medeiros, S. N. ; Paesano Jr., A. ; Hallouche, B. Structural, Mössbauer and magnetic studies on Mn-substituted barium hexaferrites prepared by high energy ball milling. *Hyperfine Interactions*, v. 175, p. 77-84, 2007.
- [33] Yasuda, M. T., Hasegawa, H. L., Paulin F., P. I., Morelli, M. R. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. *Cerâmica*, v. 53, n.328, 2007.

- [34] Castro, W. S., Pires, D. S., Junior, A. A. C., Corrêa, R. R. Caracterização Magnética e Dielétrica da Hexaferrita de Bário. In: *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 1641-1648, 2006.
- [35] Topal, Ugur. Factors influencing the remanent properties of hard magnetic barium ferrites: Impurity phases and grain sizes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (2007), doi:10.1016/j.jmmm.2007.06.025.
- [36] Castro, S., Gayoso, M., Rivas, J. *et al.* Structural and magnetic properties of barium hexaferrita nanostructured particles prepared by the combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 152, p. 61-69, 1996.
- [37] Koch, C. C. Materials Synthesis by Mechanical Alloying. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 19, p. 121-43, 1989.
- [38] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [39] Arquivo JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Disponível em CDRom, 2000.
- [40] Rechenberg, H. R. Introdução à Espectroscopia Mössbauer (*Notas de curso*), IFUSP, 1995.
- [41] Gütlich, P. Mössbauer Spectroscopy- Principles and Applications. *Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie*. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2007.
- [42] Ponzoni, A. L. L. *Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases*. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- [43] Duarte, L. C., Juche, N. P. L., Pulz, G. M. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30(2), p. 3-15, 2003.
- [44] Goldstein, J. I. *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - A Textbook for Biologist. *Materials Scientists and Geologists*, 1992.

[45] Sampaio, L. C., Garcia, F., Cernicchiaro, G. R. C., *et al.* Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, n. 3, 2000.

[46] Valenzuela, R. Magnetic Ceramics. Edition: illustrated. Publicado por Cambridge University Press, 1994.