

#### UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO

Centro de Ciências tecnológicas

Curso de Engenharia Mecânica

Francisco Monteiro Filho

## Processamento e Caracterização Elétrica da

## Hexaferrita de Estrôncio

SÃO LUIS/MA

i

ii



Francisco Monteiro Filho

# PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

Monografia de graduação apresentada ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título Bacharel em Engenharia Mecânica.

ORIENTADOR: Prof°Dr. Jean Robert Pereira Rodrigues

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA MONOGRAFIA DEFENDIDA PELO ALUNO FRANCISCO MONTEIRO FILHO, E ORIENTADA PELO PROF Dr. JEAN ROBERT PEREIRA RODRIGUES.

.....

SÃO LUIS

2017

iii

Monteiro Filho, Francisco.

Processamento e Caracterização elétrica de hexaferrita de estrôncio. /

Francisco Monteiro Filho. - São Luís, 2017.

63 f.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica,

Universidade Estadual do Maranhão, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Jean Robert Pereira Rodrigues.

Hexaferrita de estrôncio.
 Espectroscopia de impedância.
 Moagem.
 Ferrita.
 I. Título.

CDU 620.1

#### TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

## PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

## DA

## HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

## FRANCISCO MONTEIRO FILHO DEPARTAMENTO DE ENGEHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Monografia

.....

Orientador: Dr. Jean Robert Pereira Rodrigues Prof<sup>o</sup> do Curso de Eng<sup>a</sup> Mec. DEMA/UEMA

.....

Dr. José Roberto Pereira Rodrigues Prof<sup>o</sup> do Curso de Eng<sup>a</sup> Química.- COEQ/UFMA UFMA-MA

.....

Dr. Adilto Pereira Andrade Cunha Prof<sup>o</sup> do Curso de Eng<sup>a</sup> Mec. DEMA/UEMA

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

São Luís/MA,23 de Junho de 2017.

vi

#### AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha mãe Dalva, ao meu pai Monteiro e aos meus irmãos pelo apoio à distância na realização do trabalho.

Ao Professor Orientador Doutor Jean Robert P. Rodrigues pela orientação dedicada ao longo do desenvolvimento do trabalho.

A Rafael Mendonça Almeida do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho da UFMA pelo auxílio nas medidas de espectroscopia de Impedância.

A amiga Mírzia, e a quem possa ter esquecido, pela amizade e apoio recebido.

A Universidade Estadual do Maranhão(UEMA).

viii

Ao Senhor nosso Deus e Pai doador e mantenedor da vida. À meus filhos Stefanny, Felipe e Matheus. х

#### **RESUMO**

xi

Neste trabalho foram caracterizadas as propriedades de densidade e elétricas de hexaferitas de estrôncio sintetizadas pelo método cerâmico. Para tanto a hexaferrita de estrôncio  $(SrFe_{12}O_{19})$  foi processada por moagem de baixa energia seguida de tratamento térmico. Posteriormente fez-se a caracterização da densidade pelo método de imersão; e a elétrica por espectroscopia de impedância. Foi observado que as amostras que apresentaram maior densidade aparente e menor porosidade, tanto para poder de moagem (PM) 4:1 e 10:1, foram as que sofreram moagem por tempo (TM) igual a 10 h. Constatou-se também que a amostra de maior densidade aparente entre os dois PM diferentes (4:1 e 10:1) foi a processada com PM = 4:1. Os resultados de espectroscopia de impedância mostraram que as propriedades elétricas, tais como freqüência de relaxação, constante dielétrica, resistividade e energias de ativação são fortemente influenciadas pelo processamento.

Palavras-chave: ferrita, hexaferrita de estrôncio, impedância, moagem, espectroscopia de impedância.

xii

#### ELETRICAL MAKING UP AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM HEXAFERRITE

#### ABSTRACT

In this work, the density and electrical properties of strontium hexaferites synthesized by the ceramic method were characterized. For this purpose the strontium hexaferrite ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) was processed by low energy grinding followed by heat treatment. Subsequently, the density was characterized by the immersion method; and the electrical for impedance spectroscopy. It was observed that the samples that presented higher bulk density and lower porosity, for both 4: 1 and 10: 1 milling power (PM), were those that underwent milling by time (TM) equal to 10 h. It was also found that the sample with the highest apparent density between the two different PMs (4: 1 and 10: 1) was processed with PM = 4: 1. The impedance spectroscopy results showed that the electrical properties, such as relaxation frequency, dielectric constant, resistivity and activation energies, are strongly influenced by the processing.

Key Words: ferrite, strontium hexaferrite, milling, impedance spectroscopy.

xiv

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Mercado mundial dos materiais magnéticos duros em 1994[32]
Figura 2.2 Diagrama de composição das hexaferritas [10]4
Figura 2.3 Célula unitária da hexaferrita tipo M (M <sup>2+</sup> Fe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ) [36]5
Figura 2.4 Ilustração da fragmentação (1, 2 e 4) e mecanismo de decomposição (3) ocorrendo
durante moagem de ferrita [28]10
Figura 2.5 Deformação na rede versus tamanho de grão no TiNi [30]1
Figura 2.6 Representação da impedância no plano complexo [12]12
Figura 2.7 Correlação entre circuitos elétricos e respostas de espectroscopia de impedância
[2,8,33,35]16
Figura 2.8 Exemplo de impedância para uma amostra policristalina. (a) Plano complexo para uma
amostra de Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (b)Gráfico de Ahrrenius mostrando as energias de ativação para grão e
contorno de grão[23]18
contorno de grão[23]18 Figura 2.9 Modelo de blocos para a impedância de uma amostra policristalina[23]20
contorno de grão[23]
<ul> <li>contorno de grão[23]18</li> <li>Figura 2.9 Modelo de blocos para a impedância de uma amostra policristalina[23]20</li> <li>Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental proposto para a obtenção e caracterização da hexaferrita de estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)23</li> </ul>
<ul> <li>contorno de grão[23]</li></ul>
<ul> <li>contorno de grão[23]18</li> <li>Figura 2.9 Modelo de blocos para a impedância de uma amostra policristalina[23]20</li> <li>Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental proposto para a obtenção e caracterização da hexaferrita de estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)</li></ul>
contorno de grão[23]

xvi

Figura 4.5	Planos complexos para a impedância da amostra de SrM moída na razão de 4:1 por
10h	
Figura 4.6 I	Depedência com a temperatura da freqüência de relaxação do bulk para as amostras de
SrM mo	pidas por 10h com os poderes de moagem de (a)10:1 e (b)4:1
Figura 4.7 I	Dependência da resistência do grão da amostra de SrM moída por 10 h com poder de
moagem de 4	4:140
Figura 4.8 I	Dependência característica da (a) constante dielétrica e (b) condutividade das amostras
de SrM	em função da temperatura41

xviii

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 2.I – Comparação entre processos de Obtenção de pós especiais[27,49]8
Tabela 2.II – Valores característicos de capacitâncias[24]20
Tabela 4.I Densidade a verde ( $\rho$ ), densidade relativa ( $\rho_R$ ), densidade aparente (D <sub>a</sub> ) e porosidade ( P <sub>a</sub> ) medidas para SrM com PM4:1
Tabela 4.II Densidade a verde ( $\rho$ ), densidade relativa ( $\rho_R$ ), densidade aparente (D_a ) e
porosidade ( P <sub>a</sub> ) medidas para SrM com PM 10:131

хх

#### SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$SrFe_{12}O_{19}$	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> Hexaferrita de estrôncio		
μm	Micrometro(10 <sup>-6</sup> m)		
CC	Corrente contínua		
CA	Correnre alternada		
Mec.Alloying	Formação de ligas mecanicamente		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro - hematita		
BaCO <sub>3</sub>	Carbonato de bário		
SrCO <sub>3</sub>	Carbonato de estrôncio		
PbCO <sub>3</sub>	Carbonato de Chumbo		
Ti	Titânio		
Ni	Níquel		
Ζ	Impedância		
EI	Espectroscopia de Impedância		
F	Freqüência de sinal		
Ω	Frequência angular		
Fcm <sup>-1</sup>	Faraday por centímetro		
DA	Densidade aparante		
РА	Porosidade aparente		
Та	Taxa de aquecimento		
Tr	Taxa de resfriamento		
SrM	Pastilha de hexaferrita de estrôncio		
Mec.Alloying	Formação de ligas mecanicamente		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro – hematita		
MFM	Microscopia de Força Magnética		

xxii

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
1.1 OBJETIVOS GERAIS	01
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	02
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 HEXAFERRITAS	03
2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS HEXAFERRITAS DO TIPO M	05
2.1.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE HEXAFERRITAS DO TIPO M	06
2.1.3 A HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIC·····	08
2.2 MOAGEM	09
2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS	13
2.3.1 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	14
2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	15
2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE MATERIAIS POLICRISTALINOS	17
2.3.4 CONDUÇÃO ELÉTRICA NAS HEXAFERRITAS	20
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	22
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	24
3.1.1 MATERIAIS DE PARTIDA	24
3.1.2 MOAGEM DE BAIXA ENERGIA DA HEXAFERRITA	25
3.1.3 CALCINAÇÃO	25
3.1.4 COMPACTAÇÃO DOS PÓS DE HEXAFERRITA	26
3.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS PÓS COMPACTADOS	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA HEXAFERRITA	27

xxiv

3.2.1 MEDIDAS DE DENSIDADE	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA HEXAFERRITA	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 DENSIDADE	29
4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	33
5. CONCLUSÕES	42
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

#### 1 INTRODUÇÃO

As hexaferritas são compostos de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com estrutura cristalina hexagonal. Estes materiais têm despertado interesse na sua comercialização por substituir matérias magnéticos duros como o NdBFe. Tal substituição justifica–se pelo fato das hexaferritas apresentarem vantagens como: baixo custo, alta resistência à corrosão e alta temperatura Curie. As hexaferritas mostram um grande potencial para aplicações: em gravação magnética avançada e microondas.

A hexaferrita de estrôncio de composição SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> é pouco utilizada em relação a de bário, devido o custo do estrôncio ser maior que do bário, mas o pouco que se encontra na literatura e data handbook sobre suas propriedades indica, que a mesma possui propriedades magnéticas tão excelentes quanto a hexaferrita de bário, exibindo valor de coercividade maior. As hexaferritas têm sido usadas, recentemente, na forma nanoestrutural como um material de alta densidade obtido por moagem de alta energia. As propriedades magnéticas intrínsecas e elétricas deste material podem ser fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia. Pois, quando há diminuição no tamanho da partícula resulta em altos valores de coercividade e condução elétrica melhorada. Tudo isso, devido a alta percentagem de átomos deslocados com conseqüente ligações deformadas e volume em excesso existente na interface entre grãos.

Atualmente hexaferritas tipo Y, Z e W contendo bário têm sido obtidas por várias técnicas de processamento enquanto hexaferrita de estrôncio quase não são estudadas, são poucas as informações sobre as propriedades desta hexaferrita. Com a intenção de obter informações da microestrutura e propriedades elétricas da hexaferrita de estrôncio, obtida por moagem, preenchendo assim as lacunas de informações sobre esta hexaferrita, foi proposto este trabalho. A inovação neste trabalho está no tipo de hexaferrita estudada.

#### **1.1 OBJETIVO GERAL**

Síntese e caracterização física e elétrica da hexaferrita de estrôncio(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) utilizandose o método cerâmico.

#### 1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Processar a hexaferrita de estrôncio(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) por moagem de baixa energia;

Apresentar a variação da densidade aparente em função das variáveis de processamento(poder de moagem e tempo de moagem);

Relizar e avaliar medidas elétricas de impedância AC nas amostras de hexaferrita de estrôncio(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) a diferentes PM e TM, após tratamento tratamento térmico;

Comparar ou ajustar os dados de impedância "Z" a um circuito elétrico equivalente que representará o processo físico existente na amostra durante a passagem de uma corrente elétrica.

#### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o material em estudo e é apresentada também uma revisão sobre as principais técnicas utilizadas para a caracterização do mesmo.

#### 2.1 HEXAFERRITAS

As hexaferritas ou ferritas duras surgiram no final da década de 40, mas só começaram a despertar interesse no meio científico a partir da década de 90. As hexaferritas lideram o mercado mundial de materiais magnéticos, como mostrado na Figura 2.1, tanto em aplicações tradicionais, como imãs permanentes em motores, geradores e transformadores; como em novas tais como a gravação magnética avançada e microondas. A hexaferrita de estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) é um material magnético duro, usado como imã permanente, devido seu baixo custo, alta coercitividade, alta resistência à corrosão e estabilidade química [46].



Figura 2.1 - Mercado mundial dos materiais magnéticos duros em 1994 [32].

As hexaferritas classificam – se em M,W,Y,Z. A diferença entre os tipos está nas estruturas cristalinas e magnéticas resultantes de diferentes composições [48]. Diferentes hexaferritas estão relacionadas à razão entre material não-magnético e magnético (MeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que pode ser 1/6(M), 3/8(W), 4/6(Y) e 5/12(Z); Me = íon divalente.

A estequiometria para o processamento das hexaferritas obedece às razões das composições definidas no diagrama de fases da hexaferrita figura 2.2. As composições determinam a configuração de rede e o excesso de íons de ferro ou íons divalentes determinam as propriedades.



Figura 2.2 - Diagrama de composição das hexaferritas [10].

#### 2.1.1 ESTRTURA CRISTALINA DAS HEXAFERRITAS DO TIPO M

As hexaferritas tipo M têm estrutura cristalina hexagonal pertencente ao grupo espacial P63/mmc com duas moléculas por célula unitária, apresentando empacotamento fechado de íons de oxigênio e íons divalentes com íons de ferro nos interstícios. A ferrita tipo M cristaliza-se em uma estrutura hexagonal, conhecida como magnetoplumbita,com 64 íons por célula unitária em 11 diferentes sítios de simetria. Os 24 átomos de Fe<sup>3+</sup> são distribuídos ao final emcinco sítios distintos: três sítios octaedrais (12k, 2a e 4f<sub>2</sub>), um sítio tetraedral (4f<sub>1</sub>) e um sítio bipiramidal (2b).

A estrutura é mostrada na Figura 2.3 [36]. Pode-se observar que os vários poliedros de coordenação formam camadas conectadas pelos íons de oxigênio compartilhados pelos vértices e arestas dos poliedros. Vale ressaltar também que o íon M<sup>2+</sup>, apresenta coordenação dodecaédrica.



Figura 2.3 - Célula unitária da hexaferrita  $(M^{2+}Fe_{12}O_{19})$  [36].

#### 2.1.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DE HEXAFERRITAS DO TIPO M

Os fatores microestruturais são importantes para as propriedades dos materais, dentre os quais pode-se destacar o tamanho e forma das partículas, fração do volume da fase ferrita [31]. Tem sido feito um grande esforço para processar materias magnéticos duros com distribuição de tamanho de grãos homogênea e propriedades controladas. Diversos métodos foram desenvolvidos para preparar hexaferritas com estas características. O método de maior uso é o de síntese de estado sólido convencional (mistura de óxidos), devido seu baixo custo, sendo sua maior desvantagem a alta temperatura de queima necessária para formar a fase de hexaferrita.

Os sistemas BaCO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PbCO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm sido preparados por tal método(mistura de óxidos). Para estes sistemas tem sido visto que após moagem a fase presente é a hematita, a formação da fase hexaferrita foi observada após tratamento térmico em temperaturas acima de 750°C. A quantidade de hematita diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Para o sistema com estrôncio uma pequena quantidade de hematita ainda permanece após 900°C [37].

Outro método utilizado é o de sol-gel. Esse método é um método úmido de sintetizar estruturas poliméricas ou partículas através de soluções. Diferencia-se de outros métodos, como a precipitação, pela sua propriedade específica de estabilizar uma fase finamente dispersa em solução através da química de superfície [41]. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm ) estável em fluído, enquanto o termo gel pode ser visto como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos que aparece atualmente como a mais versátil. O método sol-gel envolve quatro etapas, a saber: hidrólisee condensação; gelificação; secagem; sinterização [3].No preparo de pós de hexaferrita de estrôncio usando-se o método sol-gel; uma solução de água, etanol, ácido cítrico, etilenoglicol e íons de estrôncio (Sr<sup>2+</sup>) e ferro (Fe<sup>2+</sup>), foram polimerizadosà temperatura ambiente pela eliminação do solvente. O precursor formado foi

calcinado há temperaturas entre 500 a 900°C em ar para a obtenção da fase de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Primeiramente um gel precursor foi preparado usando-se o método sol-gel. Em ordem quantidades apropriadas de nitrato de ferro nonihidratado [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O] e nitrato de estrôncio SrNO<sub>3</sub> foram dissolvidas em etanol e água(hidrólise), respectivamente, para obter-se a relação molar Fe/Sr=8. Posteriormente, adicionou-se ácido cítrico e etilenoglicol(agentes coordenantes/condensação); a solução foi então, lentamente evaporada à temperatura ambiente até um gel ser formado(gelificação). Este gel foi secado a 100°C por 3h e depois sinterizado em um forno de atmosfera a ar, em temperaturas entre 500 a 900°C por 2h. Deste procedimento obteve-se pós de hexaferrita de estrôncio(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) com sucesso[34].

A co-precipitação também é um método úmido, de baixo custo e partículas homogêneas. Ele consiste na precipitação na forma de hidróxido ou sal de um dos cátions em solução, o qual arrasta outros íons coprecipitando-os [11]. As amostras coprecipitadas foram preparadas pela lenta adição de um excesso de solução concentrada de carbonato de sódio(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a uma solução de cloretos de estequiometria Fe: Sr = 12, o precipitado formado é filtrado e depois secado numa estufa de um dia para outro. As hexaferritas co-precipitadas foram lavadas em água quente para remover o excesso de NaCl que em parte agia como dissolvente. Os pós formados depois foram calcinados a diferentes temperaturas de 800, 1000 e 1100°C por 15h. E obtiveram-se pós de hexaferrita de estrôncio com baixos valores de coercividade de até 1300 Oe. [7]

Outra "variante" do método de co-precipitação para obtenção de pós de hexaferrita de estrôncio, consiste em preparar uma solução aquosa de nitratos de ferro e estrôncio (com uma relação molar  $Fe^{3+}/Sr^{2+} = 8$ ), que coprecipita pela adição de hidróxido de sódio aquoso(NaOH)<sub>aq</sub> produzindo uma relação molar hidróxido/nitrato (OH<sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 2). Logo após, a solução precipitada é colocada num autoclave a 130°C por 1h . Os detalhes do procedimento de síntese foram previamente descritos; as amostras dos pós resultantes foram então calcinadas a diferentes temperaturas de 650 a 900°C por 45 minutos em forno mufla programado. [5]

Outro método empregado é a síntese hidrotérmica, a qual trabalha a baixas temperaturas de 100 a 300°C e intervalos de pressão da atmosférica até 15 MPa. Não há calcinação nem moagem; usa precursores baratos (óxidos,nitratos, hidróxidos e cloretos). Os pós são formados diretamente das soluções através de reações complexas a altas temperaturas.

O mecanismo básico para a formação hidrotérmica de partículas de óxidos é a dissolução/precipitação. A solubilidade dos precursores em água(óxidos, hidróxidos) aumenta com o aquecimento da água e pressão. [47]

A Tabela 2.I mostra um quadro comparativo entre os diversos processos para a obtenção de pós.

	Convencional	Sol - gel	Co- precipitação	Hidrotérmico
		8		
Custo	Baixo-moderado	Alto	Moderado	Moderado
Estado de desenvolvimento	Comercial	R &D	Moderado	Moderado
Controle de composição	Pobre	Excelente	Bom	Bom-Excelente

Tabela 2.II - Comparação entre processos de Obtenção de pós especiais[26,47].

#### 2.1.3 A HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

A SrM foi sintetizada pela primeira vez por Brixner em 1959 na forma de monocristais transparentes[9]. Depois, Routil em 1969 preparou cerâmicas de sem [43]. Logo após, em1973, Arendt obteve a SrM a partir de sais fundidos com a peculiaridade das amostras serem monodomínios [4]. Rao e colaboradores em 1979, descobriram os efeitos da substituição do ferro(Fe) por cobalto (Co)na estrutura da SrM por efeito Mössbauer [42]. A estrutura cristalina SrM foi melhor caracterizada em 1988 por Obradors e colaboradores [39].

No mesmo ano, os efeitos substitucionais de íons Fe por Co e bismuto (Bi) nas propriedades magnéticas da SrM foram determinados por Turilli e Licci[52].

Do ponto de vista de caracterização elétrica, as investigações na SrM são quase todas para altas freqüências [16,22,29,38]. Apenas uma investigação foi realizada por

Pereira e colaboradores em 2008, mas apenas para cerâmicas extremamente densas e à temperatura ambiente[40].

#### 2.2 MOAGEM

O método cerâmico tem como passo fundamental a moagem. Seu objetivo é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo durante a queima), misturar de um modo mais uniforme vários materiais (durante o processo de separação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (por exemplo nos corantes) [45].

Esse processo influencia diretamente nas propriedades dos materiais, uma vez que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabrico, como por exemplo: no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas características finais do produto [45].

De um modo geral, o rendimento da moagem é influenciado pelas características da própria matéria-prima, nomeadamente: dimensão e forma inicial das partículas, dureza do material(resistência à compressão, ao choque);estrutura homogênea ou heterogênea; umidade ou higroscopicidade; sensibilidade à variação da temperatura; tendência à aglomeração [45].

Durante a moagem as partículas do pó são repetidamente fraturadas e soldadas a frio. As forças de impacto deformam plasticamente as partículas do pó conduzindo a fratura.

Após moagem por certo tempo, o equilíbrio é estabelecido quando um balanço entre taxa de união e taxa de fratura é encontrado, os mecanismos presentes durante a moagem podem ser vistos na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Ilustração da fragmentação (1, 2 e 4) e mecanismo de decomposição (3) ocorrendo durante moagem de ferrita [28]

Por ser uma técnica de processamento simples e efetiva, a moagem tem sido aplicada a materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos [49]. O processamento com moagem, atualmente, consiste de uma mistura de pós em proporção correta e carregamento desta mistura em um vaso contendo esferas. A mistura é então moída em um moinho. O produto obtido é consolidado em uma forma desejada e, então tratado termicamente para obtenção de microestrutura e propriedades desejadas.

Os parâmetros importantes no processo de moagem são: a matéria prima, tipo de moinho e variáveis de processo (vaso de moagem, velocidade do moinho, tempo de moagem, poder de moagem, temperatura de moagem)[18]. A seguir discutiu-se cada um desses parâmetros.

#### Matéria prima:

A matéria-prima usada em moagem são pós puros cujo o tamanho das partículas do pó diminui exponencialmente com o tempo. Existem dois fatores principais que determinam o grau de moagem da matéria-prima: a dureza e a granulometria.

Tipos de moinhos:

Diferentes tipos de equipamentos de moagem são usados para produzir pós. Eles diferem na capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para resfriamento, aquecimento etc. Dependendo do tipo de pó, quantidade de pó e constituição final requerida um moinho adequado pode ser requerido. Um exemplo de moagens produzidas pode ser visto na figura 2.5, o moinho spex mais energético que o moinho vibratório fornece um alto nível de deformação na rede e refinamento rápido do tamanho de grão.



Figura 2.5 - Deformação na rede versus tamanho de grão no TiNi [30].

Variáveis de processo:

A moagem é um processo que envolve otimização de um número de variáveis para achar a fase produto ou microestrutura desejada. Alguns dos importantes parâmetros que tem um efeito na constituição final do pó são: vaso de moagem, velocidade do moinho, tempo de moagem, razão bolas/peso do pó, atmosfera de moagem, agente de controle do processo e temperatura de moagem.

Vaso de moagem:

O material usado para o vaso é importante devido ao fato do impacto das bolas nas paredes internas do vaso liberar material das paredes incorporando-o no pó. Isto pode
contaminar o pó ou alterar a sua composição. Se o material do vaso ou das bolas é diferente do material do pó, o pó pode ser contaminado.

#### Velocidade de moagem:

Existem certas limitações para a máxima velocidade que pode ser empregada. Acima de uma velocidade crítica as bolas se fixarão às paredes internas do vaso e não cairão para exercerem uma força de impacto. Outra limitação é que em altas velocidades a temperatura do vaso pode atingir altos valores, e aumento de temperatura pode acelerar o processo de transformação e resultar em decomposição de soluções sólidas ou outras fases metaestáveis formadas durante moagem.

#### Tempo de moagem:

O tempo de moagem é o mais importante parâmetro. O tempo é escolhido para achar um estado estável entre fratura e soldagem a frio das partículas. Os tempos requeridos dependem do tipo de moinho usado, intensidade de moagem, razão bolas/peso do pó e temperatura de moagem. O nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis podem ser formadas em tempos muito longos. O tempo específico requerido para desenvolver uma dada estrutura em algum sistema é função do tamanho de partícula inicial, razão bolas/peso do pó e características do equipamento usado para moagem de baixa energia.

Razão bolas/ peso do pó:

A razão entre o peso das bolas e o peso do pó (BRP), algumas vezes referida como razão de carga (CR), é uma variável importante no processo de moagem. A razão de 10:1 é muito usada quando um pó é moído em um moinho de pequena capacidade, mas quando moagem é conduzida em moinho de grande capacidade razões de 50:1 ou 100:1 são usadas.

A razão entre o peso das bolas e o peso do pó (BRP) tem um efeito significativo no tempo requerido para achar uma fase particular no pó moído. Quanto maior a razão menor o tempo requerido para encontrar a fase. Uma razão alta implica no aumento do número de colisões por unidade de tempo e conseqüentemente transferência de mais energia para as partículas do pó porque há um aumento na proporção do peso das bolas.

#### Atmosfera de moagem:

O maior efeito da atmosfera de moagem é na contaminação do pó. Os pós são moídos em vasos que têm o ar evacuado ou não, ou ocupados com um gás inerte como o argônio ou hélio.

Diferentes atmosferas têm sido usadas durante moagem para propósitos específicos. Atmosfera de nitrogênio ou amônia tem sido usada para produzir nitretos.

#### Agente de controle de processo:

As partículas do pó chegam a se unirem, especialmente se elas são dúcteis, devido à deformação plástica experimentadas por elas durante moagem. O agente controlador de processo (PCA) é adicionado à mistura de pós durante moagem para reduzir o efeito da soldagem a frio. O PCA é adsorvido na superfície das partículas do pó e inibe a aglomeração diminuindo a tensão superficial. A redução na energia superficial resulta no uso de tempos curtos ou geração de pós finos. Na prática, o PCA é usado no limite de 1%-5% do peso da carga total do pó, e os mais importantes PCA's incluem ácido esteárico, hexano, metanol e etanol.

#### Temperatura de moagem:

A temperatura de moagem é outro importante parâmetro que influencia na constituição do pó moído. Desde que processo de difusão é envolvido na formação de fases, é esperado que a temperatura tenha um efeito significante no sistema [40,45,51,52].

### 2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Além da dependência natural com a freqüência e intensidade do campo elétrico aplicado e da temperatura, as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos ou policristalinos são resultantes do tipo de microestrutura resultante das condições de processamento impostas na obtenção dos materiais, sendo o tamanho do grão e o contorno de grão dois dos principais componentes na determinam da microestrutura e, conseqüentemente, das propriedades elétricas [1].

### 2.3.1 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Impedância é um conceito análogo ao de resistência elétrica, porém mais abrangente, pois inclui valores além dos módulos da tensão e da corrente elétrica, mas também a diferença de fase entre a tensão alternada aplicada a um circuito e a corrente alternada que circula como resposta pelo mesmo. Assim, aplicando-se a um sistema uma tensão senoidal  $V_t$  de frequência angular $\omega$ , a corrente  $I_t$  que circula como resposta também será senoidal, como a excitação, com a mesma frequência angular, mas com amplitude e fase diferentes, dependendo do elemento de circuito apresentado [19].

Assim, a impedância pode ser expressa como uma grandeza complexa em função de suas partes real Z'e imaginária Z", que dependem respectivamente da parte resistiva (R) e a reatância (X) do sistema, podendo a reatância ser capacitiva ou indutiva. Enquanto a resistência depende da natureza e dimensões do material as reatâncias dependem da geometria e da freqüência do sinal alternado que é aplicado ao material, conforme observado nas equações 1 e 2;

$$X_L = j\omega L$$
 (reatância indutiva) eq-1  
 $X_C = (j\omega C)^{-1}$  (reatância capacitiva) eq-2

onde L é a indutância, C é a capacitância e  $\omega = 2\pi f$  é freqüência angular do campo elétrico aplicado.

Pode ser observado na equação da reatância indutiva que quanto maior for a freqüência da corrente que circula pelo material maior será a oposição encontrada pela corrente ao passar pelo material. Em certos valores de freqüência o valor da resistência tornase pequeno comparado ao valor da reatância indutiva. A equação da reatância capacitiva mostra que quanto maior o valor da freqüência do sinal que circula pelo material menor o valor da reatância capacitiva, assim uma oposição menor a passagem da corrente será dada a altas freqüências.

A figura 2.6 mostra uma representação do vetor impedância em coordenadas polares e retangulares. Esse gráfico é conhecido como plano complexo ou diagrama de Nyquist.



Figura 2.6 - Representação da impedância no plano complexo ou diagrama de Nyquist [12].

### 2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A análise da impedância no domínio da freqüência do campo elétrico aplicado é conhecida como espectroscopia de impedância. Essa análise é normalmente feita na região das radiofreqüências.

Em materiais policristalinos a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranular e intergranular. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo a obtenção de informações sobre os efeitos do grão e contorno de grão na condutividade, nem sobre os efeitos do eletrodo. Com o intuito de superar estas limitações investigando a dinâmica de cargas ligadas ou cargas móveis no grão e no limite de grão realizam-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo, como mostrado na Figura 2.7. Processos de polarização e transferência de carga que ocorrem em sistemas eletrodo-material, sobre um intervalo de freqüência de medida, podem ser visualizados proporcionando à técnica de espectroscopia de impedância (EI) grande versatilidade no estudo das propriedades elétricas dos sistemas eletrodo-material [17,27,35]. Um dos estímulos elétricos em espectroscopia de impedância

consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal  $V(\omega)$  fornecendo como resposta a corrente I(t).

A impedância experimental  $Z(\omega)$  pode ser aproximada por uma impedância equivalente de um circuito composto de resistores(R), capacitores(C) e indutores(L) onde **R** representa o ramo condutivo, **C** e **L** representam polarização de carga espacial ou adsorção específica e eletrocristalização no eletrodo [8,40]. O circuito equivalente é conveniente porque seus parâmetros podem ser comparados àqueles obtidos empiricamente da espectroscopia de impedância. [2,8,35]

A Figura 2.7 mostra exemplos da correlação entre a representação complexa da impedância e alguns circuitos equivalentes.



Figura 2.7 - Correlação entre circuitos elétricos e respostas de espectroscopia de impedância.[2,8,33,35]

Observa-se para Figura 2.7 que na espectroscopia de impedância, sempre se ajustam os dados de impedância a um circuito equivalente, mas raramente estes circuitos são únicos. A escolha do circuito deve ser cuidadosa e baseada em algumas considerações físicas da amostra [35]. No exemplo 1 da Figura 2.7, a reta obtida no plano complexo mostra os valores

fixos de Z' que neste caso são iguais a R, e a diminuição de Z" com  $\omega$ . No exemplo 3 o semicírculo e a reta são representados pelos elementos C<sub>1</sub> em série com RC<sub>2</sub> em paralelo, respectivamente, o ponto de máximo da parte imaginária é dado pela relação  $\omega$ RC<sub>2</sub>, os valores de R são obtidos dos interceptos do semicírculo e da reta com o eixo dos reais. Cada ponto do semicírculo ou da reta corresponde a uma determinada freqüência. Na Figura 2.7 para cada circuito equivalente há uma equação correspondendo a impedância e à medida que o número de elementos do circuito aumenta, a equação representando a impedância torna-se mais complexa.

# 2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE MATERIAIS POLICRISTALINOS

Caracteriza-se diferentes regiões da amostra cerâmica pela resistência e a capacitância, posicionadas comumente em paralelo, uma em relação a outra. A característica do tempo de relaxação ou constante de tempo ( $\tau$ ), de cada elemento RC paralelo, é dado pelo produto de *R* e *C*, ou seja, equação 3

$$\tau = RC \quad eq-3$$

Além disso, o ponto para o qual a parte imaginária é máxima ocorre para uma freqüência conforme equação 4

$$\omega_{\text{max}} \tau = 1 \text{ eq-4}$$

No domínio de freqüência, elementos RC são separados devido relações mostradas na equação acima com perda de freqüência máxima,  $\omega_{máx}$ , no espectro de impedância, isto é usualmente possível para identificar diferentes elementos RC e determinar-lhes para regiões apropriadas da amostra. Os valores dos componentes individuais "R" e "C", logo depois poderão ser quantificados.

Mostrar-se-á agora alguns exemplos práticos de dados e suas interpretações. Um tipo comum de espectro de impedância para eletrocerâmicos mostra a presença de duas caracterizações distintas atribuídas ao volume e regiões de contorno de grão.

Um caso típico é mostrado na Figura 2.8 para o óxido Ca12Al14O33 [23].



Figura 2.8 - Exemplo de impedância para uma amostra policristalina. (a) Plano complexo para uma amostra de Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (b) Gráfico de Ahrrenius mostrando as energias de ativação para grão e contorno de grão [23].

Cada elemento paralelo RC, representa um semicírculo ideal; os valores das resistências são obtidos da interceptação com o do eixo **Z**' com o semicírculo, como mostrado; os valores de capacitância foram obtidos através do máximo dos semicírculos. Neste caso particular, os dois valores de capacitância são determinados e valem 1 x 10<sup>-12</sup> F a  $4 \times 10^{-9}$  F e as resistências correspondentes foram 0,45 MOhm e 1,15 MOhm.

Obtidos os valores para resistências e capacitores o próximo estágio é determinar as regiões da amostra. A determinação é baseada nas magnitudes das capacitâncias (Tabela 2.II). Para uma lâmina de capacitor paralelo com área A, separadas por uma distância entre lâminas  $\boldsymbol{\ell}$  e uma permissividade média  $\boldsymbol{\epsilon}$ ' entre as lâminas; a capacitância C é dada pela equação 5

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A/\ell \quad \text{eq-} 5$$

onde  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14}$ F cm<sup>-1</sup>. Para um material com uma célula unitária constante (isto é  $\ell/A = 1$  cm<sup>-1</sup>) e uma permissividade tipicamente de aproximadamente 10, um valor de capacitância de  $10^{-12}$  F é esperado. Assim este será um valor para a capacitância do volume da amostra. A alta freqüência do semicírculo na Figura 2.8 tem a capacitância desta ordem e portanto este semicírculo está associado à resistência que é atribuída para as propriedades de volume da amostra.

Considerando-se os fatores que controlam a magnitude da impedância do contorno de grão. A Figura 2.9, mostra o modelo de blocos, representado a composição cerâmica de grãos de formato cúbico de dimensões  $\ell_1$ , separados uns dos outros por um contorno de espessura  $\ell_2$ . Este modelo sugere capacitâncias da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-8}$  F. A Tabela 2.III mostra valores característicos de capacitâncias para cada processo que ocorre em materiais policristalinos.



Figura 2.9 – modelo de blocos para a impedância de uma amostra policristalina [23].

Tabela 2.1 v $-$ values calacterísticos de capacitalicias e tenomenos responsaveis [23	23].
--	------

CAPACITÂNCIA (F)	FENÔMENO RESPONSÀVEL
10 <sup>-12</sup>	Volume
10 <sup>-11</sup>	2 <sup>a</sup> Fase Menor
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de Grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Volume de Ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Área Superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface (Elétrodo-amostra)

### 2.3.4 CONDUÇÃO ELÉTRICA NAS HEXAFERRITAS

As hexaferritas são boas semicondutoras magnéticas com baixa condutividade elétrica e, baixas correntes parasitas. A condução nas hexaferritas é devido aos mecanismos de condução em função da temperatura. As propriedades elétricas das ferritas policristalinas também são sensíveis à microestrutura. O grão e o contorno de grão são os dois principais componentes que determinam a microestrutura e conseqüentemente, as propriedades elétricas [1]. Dado o comportamento semicondutor, a condutividade DC das hexaferritas aumenta quando a temperatura aumenta, sendo sua dependência com a temperatura dada pela equação 6 [19]:

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (\text{eq-6})$$

Onde  $\sigma$  é a condutividade;  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial que depende da mobilidade dos elétrons e buracos; **E** é a energia de ativação; **T** é temperatura em Kelvin e **K** é constante de Boltzmann, cujo valor é 8,62x10<sup>-5</sup> eV/K.

Nas hexaferritas observa-se que o mecanismo de condução por banda predomina em baixas temperaturas e é caracterizado por valores de condutividade elétrica baixa ( $6x10^{-4} - 2,5x10^{-3}\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) e baixos valores de energia de ativação (0,056-0,098 eV), nesta região a condução é atribuída a impurezas e defeitos. Os mecanismos de condução por bandas e por salto predominam em temperaturas intermediarias e são caracterizados por valores de condutividade ( $1,5x10^{-3} - 1,2x10^{-2}\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) e energia de ativação (0,32 - 0,67 eV) um pouco maiores. O mecanismo de condução por salto predomina em altas temperaturas e é caracterizado por alta condutividade ( $1,8x10^{-2} - 0,14 \Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup>) e baixa energia de ativação (0,048 - 0,086 eV)[14].

#### MATERIAIS E METODOLOGIA

Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho, foram preparados usando-se composição estequiométrica previamente determinada. Os pós de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) foram homogeneizados e moídos, em moinho de bolas; em duas etapas, uma antes(mistura por 10 min) e outra depois da calcinação(moagem propriamente dita). Posteriormente à moagem, adicionou-se álcool polivinílico (PVA), no limite de 2% do peso da quantidade de pós, para melhorar a energia de coesão das partículas. Os pós finamente secos, foram prensados uniaxialmente na forma de amostras cilíndricas. As amostras foram tratadas termicamente à temperatura de 750°C por 1 hora, logo após as mesmas terem atingido a referida temperatura. Posteriormente, foram feitas as caracterizações de densidade e elétricas, das amostras. O fluxograma mostrado na Figura 3.1 ilustra o procedimento utilizado para a obtenção e caracterização das amostras. A seguir, nesse capítulo, cada passo desse processamento é discutido, assim como métodos de caracterização.



Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental proposto para a obtenção e caracterização da hexaferrita de estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)

#### **3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### 3.1.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Os materiais de partida ideais devem ter atributos como pequeno tamanho de partículas, baixa aglomeração, distribuição de tamanho estreita e alta pureza. O tamanho de partículas define a energia superficial que o material possui. O uso de pós de baixa dimensão permite a sinterização em temperaturas mais baixas, resultando em uma melhor densificação. No entanto, pós excessivamente finos significam custos elevados, além de serem difíceis de serem manuseados, apresentam tendência à formação de aglomerados. Uma distribuição do tamanho de partículas larga é capaz de produzir alta densidade à verde e, conseqüentemente, pequena contração durante a queima. A presença de aglomerados nos pós dos materiais de partida pode se constituir em uma causa de não homogeneidade nos compactos à verde. Se estes aglomerados permanecem após a compactação, podem formar uma distribuição bimodal de poros exigindo temperaturas mais altas para eliminação dos poros dentro dos aglomerados [15,20]. O óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou hematita é um composto que geralmente é empregado no processamento das hexaferritas, tem peso molecular de 159,6922 e fornece o elemento químico magnético (Fe) de raio atômico 1,26Å e resistividade elétrica de 9,7 $\mu\Omega$ cm, que se transforma em íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  ocupando sítios tetraedrais e octaedrais na estrutura das hexaferritas. O carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) é o outro composto a ser utilizado no processamento da hexaferrita de estrôncio, tem peso molecular de 147,6292 e fornece o elemento químico não magnético (Sr) de raio atômico 2,15 Å e resistividade elétrica 23,0 $\mu\Omega$ cm, que se transforma em íon Sr<sup>2+</sup> ocupando alguns sítios octaedrais na estrutura da hexaferrita de estrôncio. A presença do elemento não magnético (Ba ou Sr) na composição das hexaferritas influencia na obtenção da hexaferrita em baixas temperaturas sem fases intermediárias [6]. Neste trabalho, para a obtenção da hexaferrita de estrôncio os materiais de partida utilizados foram a hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(trigonal romboédrica)com 98,1% de pureza fornecida pela J.T. BAKER e o carbonato de estrôncio, SrCO<sub>3</sub> (ortorômbico) com 97% da VETEC.

#### 3.1.2 MOAGEM DE BAIXA ENERGIA DA HEXAFERRITA

A moagem consiste no processamento mecânico de materiais através da energia transferida pelo impacto das bolas dentro de um recipiente (jarro) que gira. A escolha da síntese da hexaferrita por moagem deve-se ao fato de ser um processo econômico, haja visto, que os materiais de partida envolvidos são disponíveis e o manuseio dos materiais é relativamente simples. Além disso, o fato de ser um método de processamento que permite obter vantagens como refino do tamanho de grão, alta fração de átomos localizados no limite de grão, alta difusividade atômica e estabilidade em relação ao crescimento de grão, também contribui para a difusão do método.

Neste trabalho, o processo de moagem consistiu de duas etapas: antes da calcinação, com o propósito de estabelecer uma mistura homogênea, e após a calcinação, feita com o propósito de alterar a microestrutura da fase obtida. Em ambas as etapas, as moagens foram realizadas em um moinho de bolas de baixa energia.

Antes da calcinação foram feitas misturas de carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) e hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usando o moinho cuja composição estequiométrica da mistura foi como a dada na reação dada abaixo:

$$1SrCO_3 + 6Fe_2O_3 \rightarrow 1SrFe_{12}O_{19} + CO_2$$

A quantidade de cada material a ser moído foi definida em função do poder de moagem (PM), que afeta o tempo de moagem e a energia transferida para as partículas dos pós, e da massa das bolas (esferas) usadas para moagem. As variáveis do processo de moagens utilizadas antes da calcinação foram, portanto, os poderes de moagem (PM) 4:1 e 10:1, e o tempo de moagem (TM) de 10 min. Após a calcinação, e já com a fase de interesse, as variáveis do processo de moagem utilizadas foram os poderes de moagem de 4:1 e 10:1, e os tempos de moagem de 1, 5 e 10h.

#### 3.1.3 CALCINAÇÃO

A calcinação teve como objetivos eliminar os aditivos introduzidos no processamento e promover a transformação de fase através da decomposição de elementos presentes no sistema. A temperatura de calcinação melhora a manuseabilidade do pó, produzindo uma aglomeração das partículas muito finas, evitando laminação durante a prensagem, melhorando a reprodutibilidade. A calcinação oferece assim algum nível de

controle sobre o tamanho e distribuição das partículas, extensão da aglomeração e porosidade, do produto final.

Neste trabalho a calcinação foi utilizada para a obtenção da fase hexaferrita nas misturas obtidas a partir da moagem. Segundo a literatura, o carbonato de estrôncio SrCO<sub>3</sub> começa a se decompor a partir de 931°C; tomando isto como referência, a calcinação foi realizada a uma temperatura de 1000°C por 1h.

#### 3.1.4 COMPACTAÇÃO DOS PÓS DE HEXAFERRITA

A compactação foi realizada para dar forma aos pós, a fim de melhorar o manuseio dos mesmos. A técnica de compactação afeta a densidade aparente e a distribuição de tamanho de poros do pó compactado. A técnica utilizada neste trabalho foi a prensagem uniaxial, que consistiu em introduzir o pó seco em um molde metálico que em seguida foi prensado em uma única direção. Durante a prensagem uniaxial a tensão aplicada esteve na direção axial e foi paralela às paredes do molde. O ligante PVA (álcool polivinílico) foi adicionado ao pó obtido das moagens no limite de 2% do peso da quantidade de pó, para melhorar a resistência mecânica ou energia de coesão das partículas. Além disso, também foi feita a lubrificação das paredes do molde para reduzir o coeficiente de fricção minimizando a pressão e os gradientes de densidade no compacto obtido. Para a preparação das pastilhas uma quantidade de 0,4g do pó moído foi compactada dentro de um molde cilíndrico com uma carga de ½ tonelada em uma prensa hidráulica manual.

### 3.1.5 TRATAMENTO TÉRMICO DOS PÓS COMPACTADOS

O objetivo do tratamento térmico foi permitir o manuseio das amostras. O tratamento térmico nas pastilhas foi feito a uma temperatura de 750°C num forno-mufla; as pastilhas permaneceram no forno por 1h após a temperatura desejada ter sido atingida, sobre um suporte refratário com uma pequena quantidade de pó na superfície do mesmo para evitar contaminação. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min e taxa de resfriamento de 20°C/min.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA HEXAFERRITA

A finalidade da caracterização física consiste em relacionar a evolução das propriedades com as variações de densidades resultantes das condições de moagem e tratamentos térmicos. A caracterização consistiu em medidas de densidades.

#### **3.2.1 MEDIDAS DE DENSIDADE**

O fator responsável pela densidade em um material é o empacotamento de partículas. O empacotamento de partículas é alterado pela morfologia das partículas. Para se obter um empacotamento de máxima densidade é necessário que se utilizem partículas densas com menor porosidade possível. A densidade dos materiais é um fator que afeta as propriedades e pode levar a diferenças de desempenho, por isso deve ser observada.

A densidade aparente de um material em pó é afetada pela fricção entre as partículas que aumenta com o aumento da área, diminuindo a densidade aparente. Em um compacto calcinado a densidade aparente é influenciada pela presença de partículas de diferentes tamanhos que afetam o empacotamento. A densidade aparente (Da) das pastilhas calcinadas será medida pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes, que consiste na imersão do material em um volume de água tendo seu peso alterado pelo empuxo e porosidade presentes, utilizou-se a equação10;

$$D_a = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i}\right) \rho \; (\text{eq-10})$$

onde  $m_s$  é a massa (g) a seco das pastilhas,  $m_u$  é a massa úmida(g),  $m_i$  é a massa(g) da amostra imersa em água e é a densidade em g/cm<sup>3</sup> da água na temperatura da medida.

O procedimento para obtenção das massas referida na equação supracitada foram os seguintes:

• Massa seca:

As pastilhas foram deixadas 24h na estufa para eliminar umidade e em seguida foram pesadas.

• Massa úmida:

As pastilhas foram deixadas em repouso dentro de um Becker com água, por 24h. Ao serem retiradas e levemente enxutas foram pesadas.

#### • Massa imersa:

As pastilhas retiradas do Becker, enxutas e pesadas, foram colocadas em um suporte conectado a uma balança e imerso em água e foram pesadas. A medida da porosidade aparente (Pa) das pastilhas foi realizada de acordo com a equação 11. Onde os índices nos parâmetros  $P_{\rm u}$ ,  $P_{\rm i}e P_S$ são os mesmos referidos na equação da "Da".

$$P_a = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i}\right) \times 100\% \qquad (\text{eq-11})$$

#### **3.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA HEXAFERRITA**

As propriedades elétricas dos materiais cerâmicos estão relacionadas às respostas que estes materiais oferecem quando lhes é aplicado um campo elétrico. Para entendimento destas propriedades devem–se levar em consideração os efeitos da composição e estrutura. Para um grande número de aplicações dos materiais cerâmicos as propriedades elétricas importantes são a condução elétrica e a constante dielétrica. Em cerâmicos, medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações separadas da contribuição do grão e contorno de grão, nem sobre os efeitos de elétrodos. Neste trabalho, com o intuito de superar essas limitações, as medidas de impedância foram efetuadas em corrente alternada (AC), utilizando-se um impedancimetro SOLATRON MODELO 1260 ACOPLADO a uma interface dielétrica MODELO 1296 intervalo de freqüência 1 a 10<sup>6</sup> Hz, tensão aplicada 10 mV.A espectroscopia de impedância será usada para investigar a dinâmica das cargas móveis no volume ou nas regiões interfaciais entre grãos. Na análise foram comparados ou ajustados os dados de impedância das amostras a um circuito elétrico equivalente, o qual representará o processo físico existente nas amostras em investigação.

Para a simulação de circuitos equivalentes será utilizado o programa Zview com os modos de simulação ajuste de dados e ajuste instantâneo.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos na síntese e caracterizações das hexaferritas de estrôncio.

#### **4.1 DENSIDADE**

As densidades das amostras de hexaferrita de estrôcio(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) foram avaliadas com o propósito de observar a influência dos parâmetros de processamenro na microestrutura. A densidade a verde ( $\rho$ ), densidade relativa( $\rho_R$ ), densidade aparente ( $D_a$ ) e porosidade ( $P_a$ ) medidas são apresentadas nas tabelas 4.I e 4.II.

Amostras		N10		(h. (mm))	a (	a (mana = 3)				a (0/)	$D_{(\alpha,\alpha,\alpha,\alpha,\beta)}$	ר) ת
PM	TM	IN <sup>°</sup>	m(g)	Ø (mm)	e(mm)	$\rho(\text{gcm}^{\circ})$	$m_s(g)$	$m_u(g)$	$m_i(g)$	$\rho_R(\%)$	$D_a(\text{gcm}^{\circ})$	$P_a(\%)$
4:1	lh	1	0,3884	9,60	2,15	2,50	0,3826	0,4605	0,3123	48,83	2,58	52,56
		2	0,3938	9,80	2,00	2,61	0, 0,3938	0,4616	0,3115	50,98	2,59	49,10
		3	0,3932	9,82	2,03	2,56	0, 3873	0, 4629	0, 3145	50,00	2,61	50,94
		Valores Médios	0,3918	9,74	2,06	2,56	0, 3859	0,4617	0, 3128	49,94	2,65	50,87
	5h	1	0,3890	11,57	1,51	2,45	0, 3832	0, 4591	0,3104	47,85	2,58	51,04
		2	0,3867	11,56	1,46	2,52	0, 3809	0, 4579	0,3100	49,22	2,58	52,06
		Valores Médios	0,3879	11,57	1,49	2,49	0, 3821	0, 4585	0,3102	48,54	2,58	51,55
	10h	1	0,3909	9,75	1,95	2,69	0, 3850	0, 4465	0,3084	52,54	2,79	44,53
		2	0,3920	9,81	1,89	2,75	0, 3861	0, 4482	0,3101	53,71	2,80	44,97
		3	0,3930	9,78	1,89	2,77	0,3933	0, 4484	0,3100	54,10	2,84	39,81
		Valores Médios	0, 392	9,78	1,91	2,74	0, 3881	0, 4477	0, 3095	53,45	2,81	43,10

Tabela 4.I– Densidade a verde ( $\rho$ ), densidade relativa( $\rho_R$ ), densidade aparente ( $D_a$ ) e porosidade( $P_a$ ) medidas para a SrM PM=4:1.

Amostras		Nº	m(a)	Ø (mm)	e(mm)	$\rho(\alpha cm^{-3})$	m(a)	m(a)	m(a)	0 (%)	$D \left( \operatorname{gcm}^{-3} \right)$	P (%)
PM	ТМ	IN IN	m(g)	\$ (mm)	e(mm)	p(gcm)	$m_s(y)$	$m_u(g)$	$m_i(g)$	$P_R(70)$	$D_a(genn)$	<sup>1</sup> a(70)
10:1	1h	1	0,3874	9,75	1,95	2,66	0,3797	0,449	0,3055	51,95	2,65	48,29
		2	0,3877	9,78	1,93	2,68	0,3799	0,447	0,3048	52,34	2,66	47,19
		3	0,384	11,52	1,46	2,52	0,3763	0,445	0,3021	49,22	2,64	48,08
		Valores Médios	0,3864	10,35	1,78	2,62	0,3786	0,4470	0,3041	51,17	2,65	47,85
	5h	1	0,391	9,80	1,93	2,63	0,3832	0,4497	0,3078	51,37	2,70	46,86
		2	0,3809	9,79	1,89	2,68	0,3733	0,4387	0,2993	52,34	2,68	46,92
		Valores Médios	0,3860	9,80	1,91	2,66	0,3783	0,4442	0,3036	51,86	2,69	46,89
	10h	1	0,3897	9,80	1,90	2,72	0,3819	0,4464	0,3093	53,13	2,79	47,05
		2	0,3856	9,79	1,88	2,75	0,3779	0,4401	0,3033	53,71	2,77	45,47
		3	0,3899	9,78	1,90	2,73	0,3821	0,4458	0,3090	53,32	2,80	46,56
		Valores Médios	0,3884	9,79	1,89	2,73	0,3806	0,4441	0,3072	53,39	2,79	46,36

Tabela 4.II– Densidade a verde ( $\rho$ ), densidade relativa( $\rho_R$ ), densidade aparente ( $D_a$ ) e porosidade( $P_a$ ) medidas para a SrM PM=10:1.

#### **Densidade a verde (ρ)**

m(g) = massa em gramas da pastilha prensada ( a verde)  $\emptyset(mm) = diâmetro em mm da pastilha prensada ( a verde)$  E(mm) = espessura em mm da pastilha prensada ( a verde)  $\rho(g/cm^3) = densidade a verde da pastilha em g/cm^3$ Fórmula para cálculo da densidade a verde:  $\rho(g/cm^3) = \underline{m(g)}$ 

 $0,785. \ O^2 \ (cm^2).E \ (cm)$ 

#### Densidade Relativa [p(relativ)]: Após Tratamento Térmico (750°C/1h)

Mu(g) = massa da pastilha em gramas, após imersão por 24h em água. Mi(g) = massa da pastilha em gramas imersa em água.

 $\rho(H_2O) =$  densidade da água em (g/cm<sup>3</sup>) a uma dada temperatura, para o cálculo a H<sub>2</sub>O a 25,1°C será de 1,000958g/cm<sup>3</sup> (tabelado).

 $\rho$  (teórica da SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) =  $\rho$ (HFS) = 5,12 g/cm<sup>3</sup>

Fórmula para cálculo da  $\rho(\text{relativa}) = \rho(\text{rel}) = [(\rho : \rho(\text{HFS})] \times 100; \text{ dada em } (\%).$ 

Densidade Aparente (Da) e Porosidade Aparente (Pa): Após Tratamento Térmico(750°C/1h)

$$D_{a} = \text{densidade aparente}$$
$$D_{a} = \underbrace{Ms}_{(Mu - Mi)} x \rho(H_{2}O)$$

 $M_s$  = Massa a seco da pastilha em gramas após tratamento térmico (750°C /1h)

$$P_a = \underbrace{[Mu - Ms]}_{[Mu - Mi]} x 100$$

 $P_a$  = Porosidade aparente dada em %.

Conforme pode-se observar, a maior densidade aparente e menor porosidade entre as amostras obtidas com PM = 4:1 foi para o TM = 10h. Entre as amostras obtidas com PM = 10:1, observa-se que a amostra a apresentar a maior densidade aparente e menor porosidade foi também a obtida com TM = 10h.

Quando comparamos a densidade aparente e a porosidade levando-se em consideração o PM, observa-se que a amostra processada com PM = 4:1 e TM = 10h obteve maior densidade aparente e menor porosidade.

Pode-se observar também que quanto a densidade das amostras que o PM e o TM que possibilitaram o maior valor de densidade a verde foram PM = 4:1 e TM = 10h. Comparando-se a densidade obtida com a densidade teórica da hexaferrita de estrôncio, cujo valor é 5,12 gcm<sup>-3</sup>, observa-se que as amostras apresentaram densidade a verde " $\rho$ " a partir de 48% da densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) sendo o maior percentual obtido 53,52 da amostra PM 4:1 e TM=10h, indicando que essa amostra deve apresentar uma microestrutura com maior " $\rho$ " e menor porosidade "Pa".

### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 4.1 mostra o plano complexo para a impedância das amostras de hexaferrita de estrôncio após tratamento térmico (SrM) obtida a temperatura ambiente. Como podemos perceber, a alta impedância das amostras dificulta separar as partes oriundas do grão e do contorno de grão. Assim, foram necessárias medidas em função da temperatura para determinarmos as condutividades dos grãos. Para tanto, foram medidas em função da temperatura as amostras moídas por 10 h para ambos os poderes de moagem investigados(10:1 e 4:1).



Figura 4.1 -Plano complexo para a impedância da amostra de SrM obtida a temperatura ambiente.

Mostra-se-á agora a parte real da constante dielétrica e a perda dielétrica em função da freqüência para as amostras de SrM obtidas à temperatura ambiente, Figura 4.2.

A constante e a perda dielétrica da SrM apresentam um comportamento comum a todas hexaferritas, ou seja, diminuem rapidamente quando a freqüência cresce [24,25]. Esse comportamento indica que o hoping entre os íons  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  não consegue mais responder à troca de polaridade do campo [13]. Como pode-se observar Figura 4.2a, para as amostras obtidas com PM = 4:1, a constante dielétrica tem seu valor máximo para TM =10 h. Este efeito é oriundo da microestrutura da amostra, uma vez que esta amostra apresentou a maior densidade entre todas aquelas com PM = 4:1. De fato, esta amostra apresenta a maior constante dielétrica entre todas, o que deve-se ao fato dela ter a menor porosidade entre todas, como discutido nos resultados de MeV e densidade. Na Figura 4.2.b podemos observar nas perdas um pico para a maioria das amostras que ocorre

para freqüências da ordem de 100 kHz. Este pico está associado ao hoping de elétrons entre os ions  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}[13]$ .



Figura 4.2 - (a) Parte real da constante dieletrica e (b) Perda dieletrica em função da frequência para as amostras de SrM.

A Figura 4.3 mostra o plano complexo das amostras de SrM moida na razão de 10:1 por 10 h para vários valores de temperatura. Como podemos perceber, o arco de impedância é distorcido, ficando clara a presença de dois arcos quando a temperatura cresce. Esta observação ressalta as contribuições de grão e contorno de grão para a impedância da amostra. Também, ambos os arcos são deslocados ao longo do eixo de Z'', mostrando não-uniformidade. O ajuste de tal impedância pode ser feito através do modelo descrito na Figura 4.4. É interessante notar que o arco de alta frequência desloca-se muito quando a temperatura cresce, sendo quase imperceptível para altas temperaturas. A análise da dependência da frequência de relaxação desse processo associado ao grão e do de baixa freqüência, associado ao contorno de grão será discutida depois.





Figura 4.3 – Planos complexos para a impedância da amostra de SrM moída na razão de 10:1 por 10h.



Figura 4.4 - Circuito utilizado para modelar a impedância das amostras de SrM.

A figura 4.5 mostra o plano complexo das amostras de SrM moída na razão de 4:1 por 10 h para vários valores de temperatura. Como podemos perceber, para altas temperaturas, a divisão entre grão e contorno de grão no espectro é mais clara. Novamente, a relaxação devido ao grão tem a freqüência incrementada quando a temperatura cresce. Porém, agora ela não desaparece para altas freqüências como ocorria quando a razão de moagem era de 10:1.



Figura 4.5 - Planos complexos para a impedância da amostra de SrM moída na razão de 4:1 por 10h.

A análise do comportamento da freqüência de relaxação com a temperatura pode ser observado na Figura 4.6. Como podemos perceber a freqüência de relaxação do bulk cresce praticamente de forma exponencial com a temperatura. Para os comportamentos obtidos, tem-se que a energia de ativação é da ordem de 0,73 eV e 0,83 eV para as amostras moídas por 10 h com PM 10:1 e 4:1, respectivamente. Portanto a energia de ativação para o mecanismo de polarização no contorno de grão é ligeiramente maior para amostras com PM menor (4:1) para o mesmo TM, no caso TM=10 h.



Figura 4.6 – Dependência com a temperatura da freqüência de relaxação do bulk para as amostras de SrM moídas por 10h com os poderes de moagem de (a) 10:1 e (b) 4:1.

A resistividade do grão pode ser calculada a partir do ajuste das curvas de impedância pelo circuito descrito na figura 4.4. A dependência desse parâmetro com a temperatura é dada na Figura 4.7. Claramente, a resistência cai com a temperatura, praticamente de forma exponencial, com energia de ativação da ordem de 0.66 eV para a amostra moída com PM = 4:1 e TM = 10h, que é da ordem daquele valor obtido para o hoping na hexaferrita de estrôncio[21].



Figura 4.7 – Dependência da resistência do grão da amostra de SrM moída por 10 h com poder de moagem de 4:1.

De posse da impedância das amostras investigadas para altas temperaturas, podemos calcular a constante dielétrica e condutividade em função da temperatura para vários valores de freqüência. Um comportamento típico dessas amostras é mostrado na Figura 4.8. Como podemos perceber, a constante dielétrica da SrM apresenta um platô que separa dois processos (duas inclinações), semelhante ao resultado obtido por Huanostatera [21]. Para altas temperaturas o processo domina com energia de ativação da ordem de 0,4 V (calculada para freqüência de 10<sup>4</sup> Hz). Esta energia é mais alta que aquela obtida por Huanostatera [21] para a SrM. Acredita-se que tal efeito esteja associado a alta porosidade das amostras, uma vez que Huanostatera utilizou amostras extremamente densas no seu trabalho.



 $(1/T) 10^3 \text{ K}^{-1}$ 

Figura 4.8– Dependência característica da (a) constante dielétrica e (b) condutividade das amostras de SrM em função da temperatura.

#### 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de hexaferrita de estrôcio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) através da moagem de baixa energia a fim de verificar-se a influência do processamento nas propriedades da mesma, foram obtidas características como:a distribuição não uniforme de tamanho de partículas e elevada aglomeração, partículas de tamanho menor de 200 nm foram obtidas, sendo o maior valor de densidade a verde ( $\rho$ ) obtido com os parâmetros PM 4:1 e TM=10h.

Os pós produzidos pela mistura de óxidos apesar das desvantagens de: ser mais lento, não produzir partículas tão finas e puras, maior gasto de energia; possuem a vantagem da produção em quantidades maiores, sendo por isso usados industrialmente.

As amostras com PM 10:1 e 4:1 para TM = 10h foram as que apresentaram após processamento: maior densidade aparente, menos porosidade. Apresentando, como consequência, melhores medidas elétricas através da espectroscopia de impedância. Foram realizadas medidas em função da temperatura, figuras 5.3 e 5.5(gráfico Cole-Cole) para a impedância da amostra. Para altas temperaturas, a divisão entre grão e contorno de grão no espectro de impedância foi mais clara, devido o incremento sofrido pela freqüência de relaxação do grão em virtude do aumento de temperatura. A frequência de relaxação que crescia com o aumento de temperatura, desaparecia totalmente para altas frequências quando o PM era de 10:1. Para PM 4:1, o processo de relaxação não desapareceu totalmente, indicando que um menor poder de moagem deslocaria menos a relaxação do hoping entre os íons de ferro.

As propriedades dielétricas das amostras de SrM em função da frequência foram influenciadas pelos parâmetros: limite de freqüência e microestrutura. A constante dielétrica ( $\epsilon$ ') aumentou com o aumento do tamanho de grão e da densidade aparente. A perda dielétrica (tan  $\sigma$ ) também aumentou com o aumento da densidade aparente. As amostras de SrM que apresentaram maior constante dielétrica e perda dielétrica em função da freqüência , figuras 5.2, foram as processadas com PM 4:1 e TM = 10h.

A constante dielétrica ( $\epsilon$ ') da SrM variou proporcionalmente com a temperatura, Figura 5.8.a, para vários valores de freqüência; a exceção foi para a alta freqüência de  $10^{6}$ Hz, onde a constante dielétrica manteve-se praticamente constante até a temperatura de 200°C, quando então passou a apresentar um aumento com a temperatura crescente. As mudanças de inclinação em vários pontos da curva ɛ'xT, indicam provavelmente, mudanças no mecanismo de polarização. Os valores de constante dielétrica (ɛ') foram proporcionais à corrente de polarização. A constante dielétrica atingiu valores máximos para baixas freqüências e altas temperaturas; e valores mínimos para altas frequências e baixas temperaturas, conforme Figura 5.8.a, o quê permitiu-nos afirmar que o mecanismo de polarização da freqüência.

A perda dielétrtica (tan  $\sigma$ ) apresentou um incremento com a diminuição da freqüência de relaxação em função das condições de moagem, observou-se a 10 KHz que as amostras apresentavam valores de tan  $\sigma$  muito próximos e que a 100 KHz a tan  $\sigma$  sofreu um pico de relaxação para a maioria das amostras associado ao hopping(salto) de elétrons entre os íons Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup>. Esse pico de relaxação ocorre quando a frequência dos hopping dos portadores de carga coincide com a frequência do campo elétrico externo.

Considerando-se as propriedades obtidas, observou-se que o comportamento da SrM era o de um semicondutor, uma vez que a resistividade decrescia com o aumento da temperatura.

Do gráfico de Arrhenius, Figura 5.8.b para amostra com PM 4:1 e TM = 10h foi observado um aumento da condutividade real com o aumento gradual da temperatura para os vários valores de frequência com mudança de inclinação em vários pontos da curva, indicando, mecanismos de condução elétrica diferentes, ou seja, a presença de regiões com energias de ativação diferentes para a mobilidade dos portadores de carga.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Processamento da hexaferrita de estrôncio realizando-se a sinterização para avaliar o comportamento das propriedades elétricas.

Estudo das propriedades magnéticas e estrutura de domínios magnéticos magnetizando a amostra no MFM.

Processamento da hexaferrita de estrôncio com aditivos avaliando o impacto nas propriedades elétricas.

### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ABDULLAH, M.H. and YUSOFF, A.N. Complex impedance and syntheze properties of Mg-Zn ferrite. Journal of alloy and Compounds, 1996, vol. 233, pg129-135.

[2] ABRANTES, J.C.C. and FRADE, J.R. An alternative representation of impedance spectra of ceramic. Materials Research Bulletin, 2000, vol.35, pp. 727-740.

[3] ALFAYA, Antonio A. S e KUBOTA, Lauro T; A Utilização de Materiais obtidos pelo Processo de Sol-Gel na construção de Biosensores; Química Nova, Vol.25; No. 5; 835-841; 2002.

[4] ARENDT, R. H. The molten salt synthesis of single magnetic domain BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> crystals. Journal of Solid State Chemistry, Vol 18, Issues 4, December 1973, pp-339-347.

[5] Ataie, A, Harris, S, Heshmati. Sythesis of ultra-fine particles of strontium hexaferrite by a modified co-precipitation method. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, pp. 1951-1955.

[6] ATTIA, S.M. and EL KONY, D. Conduction mechanism of zinc-magnesium W type hexagonal ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, vol. 1, pp. 1-10.

[7] A. Calleja<sup>a</sup>, E. Tijero<sup>b</sup>, B. Martinez<sup>a</sup>, S. Piñol<sup>a</sup>, F. Sandiumenge<sup>a</sup>, X. Obradors<sup>a</sup>, Hexaferrite particles by coprecipitation and lypphilization. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197 (1999) 293-294.

[8] BATAINEH, M.M. and REINHARD, D.K. An impedance spectroscopy investigation of polycrystalline diamond from dc to 1GHz. Diamond and Related Materials, 1997, vol. 6, pp. 1689-1696.

[9] BRIXNER, L. H. X-ray study and electrical properties of the system  $SrMo_xZrt_{(1-x)}O_3$ . Journal of inorganic and Nuclear Chemistry. Vol 15, Issues 3-4, October 1960, pp 356-358.

[10] BUCHANAN, R.C. Ceramic Materials for Eletronics, Second Edition, University of Illinois, 1991, pp. 207-245.

[11] BUNKER, B. C., VOIGT, I. A., D. L. Mat. Res. Soc. Symp. Poc. 212 (1988) Materials Research Society.

[12] EDMINISTER, J.A. Circuitos elétricos. Editora Makron Books do Brasil, 2<sup>a</sup> edição, 1985, pp. 137-245.

[13] ELATA. David. Pure volumetric compaction of a prestressed nonlinear hyperelastic solid with reference to poroelastic materials. Mechanics of Materials, VOL 31, (1999), pp 141-147.

[14] EL HITI, M.A. and EL ATA, A.M. Semiconductivity in Ba<sub>2</sub>N<sub>i2-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> y type hexaferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, vol. 195, pp. 667-678.

[15] EL-KONY, D. and AL-HAMMADI, A.H. Conduction mechanism of BaCO<sub>2-</sub>xNi<sub>x</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, vol. 202, pp. 397-404.

[16] FENG, Mei Lai et al. Evolution of vortex states under external magnetic field. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 239,(2002), pp 1-4.

[17] FLEIG, J. and MAIER, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of brick layer model. Journal of the European Ceramic Society, 1999, vol. 19, pp. 693-696.

[18] GREER, A.L. Nanostructured materials from fundamental to application. Materials Science Forum, 1998, vols. 3-10, pp. 269-272.

[19] HAYT, W.H. Análise de circuitos em engenharia. Editora Mc. Graw-Hill do Brasil, 1973, pp. 251-255.

[20] HEMEDA, D.M. and BARAT, M.M. Effect of hopping rate and jump length of hopping electron on the conductivity and dielectric properties of Co-Cd ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, vol. 223, pp. 127-132.

[21] HUANOSTA-TERA. A et al. Eletric Characterization of (Sr, Sr-Ba, Ba) M-type ferrites by AC measurements, Vol 42, (2000), pp 603–607.

[22] IQBAL, Muhammad Javed et al. Synthesis, physical, magnetic and electrical properties of Al–Ga substituted co-precipitated nanocrystalline strontium hexaferrite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 320 (2008), pages 881–886.

[23]IRVINE, J.T.S et al. Electroceramics: Caracterization by Impedance Spectroscopy. Advanced Materials, 1990, vol.2, pp. 132-138.

[24] ISMAEL. H et al. Dielletric behavior hexaferrites  $BaCo_{2-x}Zn_xFe_{16}O_{27}$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 150, (1995), pages 403–408.

[25] IWAUCHI. Kozo et al. Reentrant spins glass behavior of BaTi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 59, Issues 1-2, May 1986, pages 73–80.

[26] J.H.Adair, R.P.Denkewicz, F.L.Arriagada, and K.Osseo Asare, 135-45 in Ceramics Transactions. Vol 1, Am.Ceram.Soc.(1988).

[27] JOSE, J. and KHADAR, M.A. Role of grain boundaries on the electrical properties of ZnO-Ag nanocomposite: an impedance spectroscopy study. Acta Materialia, 2001, vol. 49, pp. 729-735.

[28] KACZMAREK, W.A. Effect of gas superface layer during mechanical processing of complex magnetic oxide on structure, morphology, thermal and magnetic properties. Materials Science Forum, 1995, vols. 179-181, pp. 313-320.

[29] KAUR, Balwinder et al. Modifications in magnetic anisotropy of M—type strontium hexaferrite crystals by swift heavy ion irradiation. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 305, (2006), pages 392–402.
[30] KOCH, C.C. Amorphization of single composition powders by mechanical milling. Scripta Materialia, 1996, vol. 34, pp. 21-27.

[31] KOOLS, F. Ferrites hards. Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials. Publication of Jan Evetts, 1992, vol. 225, pp. 129-135.

[32] KRONMULLER, H. Recent developments in high-tech magnetic materials. Journal of Magnetism and Magnetics Materials, 1995, vols. 140-144, pp. 25-28

[33] LANFREDI, S. Síntese e caracterização por espectroscopia de impedância das cerâmicas de NaNbO<sub>3</sub> e das soluções sólidas Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> e Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>. Tese Apresentada no Departamento de Química-UFSCar, BC-UFSCar, 1998.

[34] L, A Garcia- Cerda et al, Study of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthesized by the sol-gel method, Journal of alloys and compounds 369, 2004, pp. 182-184.

[35] MACDONALD, J.R. Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems. John Wiley & Sons, 1987, pp. 1-346.

[36] MALLICK, Kajal K., SHEPHERD, Philip, GREEN, Roger J. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 2045-2052.

[37] MAURICE, D., MCCORMICK, P.G. and STREET, R. Hexaferrite magnetic material prepared by mechanical alloying. Journal of Magnetism and Magnetics Materials, 1995, vol. 150, p. 417-420.

[38] NARANG, S. Bindra et al. Complex permittivity and complex permeabili- ty of Sr ions substituted Ba ferrite at X-band. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 320, (2008), pages 1657–1665.

[39] OBRADORS, X et al. Neutron diffraction study of crystallographic and magnetic structures of the  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  m-type hexagonal ferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 69, Issues 3, November 1987, pages 317-324.

[40] PEREIRA, L.F.D et al. Magnetic field at <sup>140</sup>Ce in Dy sites in DyX (X=Cu, Ag) compounds studied by perturbed angular correlation spectroscopy. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 320, (2008), pp e478– e480.

[41] Ph.Colomban and M. Thi-Pham, Rev.Chimie Minerale, 22, 143-60, 1985.

[42] RAO, K. V et al. High pressure studies of invar-related systems. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 10, Issues 2-3, February-March 1979, pages 257-258.

[43] RAOUTIL, M. Rockwell et al. Strontium-based eletronic ceramics for high-temperature applications. Journal of Solid State Chemistry, Vol 12, Issues 3-4, 15 January 1975, pp-330.

[44] REED, J.S. Principles of ceramic processing. John Wiley & Sons, New York, 1995.

[45] RIBEIRO, Manuel Joaquim P. M. e ABRANTES, João Carlos Castro. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo. Cerâmica Industrial, 6 (2) Março/Abril, 2001.

[46] S. Alamolhoda <sup>a</sup>, S.A. Seyyed Ebrahi <sup>a</sup>, A. Badiei <sup>b</sup>; A stydy on the formation of strontium hexaferrite nanopowder by a sol-gel auto-combustion method in the presence of surfactant; Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 303; 2006; 69-72.

[47] E.P.Stambaugh, W.J.Dawson, J.H.Adair and BC.Kim, Batelle Handbook, Dec(1984).

[48] SURIG, C. and HERPEL, K. A. Influence of stoichiometry on hexaferrite structure. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, vols. 157-158, pp. 268-269.

[49] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001, vol. 46, pp. 1-184.

[50] TAKACS, L. Combustion phenomena by ball milling. Materials Science Forum, 1998, vols. 269-272, pp. 513-522.

[51] TOMASI, R., PALLONE, E.M.J.A. and BOTTA, F.W.J. Reactivity in high energy ball milling induced self – sustaining reactions. Material Science Forum, 1999, vols. 312-314, pp. 333-338.

[52] TURILLI, G and LICCI, F. Substitutional effects induced by Bi and Co in  $SrFe_{12}O_{19}$ . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 75, Issues 1-2, November 1988, pages 111-114