

Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm (*Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn-Sm ferrites*)

A. C. F. M. Costa¹, M. R. Morelli², R. H. G. A. Kiminami²

¹Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Campina Grande
Campina Grande, PB, 58109-970
anacristina@dema.ufpb.br

²Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa
Universidade Federal de S. Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905
ruth@power.ufscar.br

Resumo

Pós nanométricos de ferritas Ni-Zn-Sm foram sintetizados por reação de combustão usando a uréia como combustível. O efeito da substituição dos íons de Fe³⁺ por Sm³⁺ na microestrutura e parâmetros magnéticos do sistema Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ com x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol % de Sm³⁺ foi investigado. Os pós foram compactados uniaxialmente e sinterizados a 1200 °C/2 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade aparente, densidade relativa, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas B-H. Os resultados evidenciam que a substituição dos íons Fe³⁺ por Sm³⁺ aumentou a densidade relativa de 95,4% para 100,0% da densidade teórica, reduziu o tamanho de grão de 2,87 para 0,62 µm e resultou em propriedades magnéticas adequadas para magnetos intermediários, atuando com bons absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de microondas.

Palavras-chave: ferrita Ni-Zn-Sm, microestrutura, propriedades magnéticas, absorvedores de microondas.

Abstract

Nanosize powders of Ni-Zn-Sm ferrites were synthesized by combustion reaction using urea as fuel. The influence of the addition of the rare-earth ion samarium on the, microstructure, relative density and magnetic properties of the Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ ferrite with x = 0.0; 0.05; 0.075 and 0.1% mol of Sm³⁺ was studied. The samples were uniaxially compacted by dry pressing and sintered at 1200 °C for 2 h with heating rate of 5 °C/min. Apparent density, relative density, XRD, SEM and magnetic hysteresis loop tracer were used for analyzing the samples. The addition of Sm³⁺ altered the characteristics of the powders in an advantageous way and increased the relative density and decrease grain size of the of the samples after sintering at 1200 °C/2h. It was found that the samples have sintered density to about 95.4 – 100% of the corresponding theoretical density, microstructure with grain size to range of the 0.62 to 2.87 µm, flux density maximum in the range of the 0.28 to 0.35 T, field coercivity in the range of the 92.73 to 480.06 A/m, and loss hysteresis 41.67 to 87.54 W/kg. The Ni-Zn-Sm ferrites resulted with magnetic properties adequate to news applications like intermediary, actuate as good absorbers of electromagnetic energy.

Keywords: Ni-Zn-Sm ferrites, microstructure, magnetic properties, microwave absorbers.

INTRODUÇÃO

A ferrita Ni-Zn é uma das ferritas do tipo espinélio mais estudadas científica e tecnologicamente, principalmente devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Estes materiais apresentam configuração cúbica espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial Fd3m, e são materiais cerâmicos ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe₂O₃. O óxido de ferro na forma de hematita (α-Fe₂O₃) constitui em torno de 70% em peso de sua composição [1, 2].

A célula unitária é representada pela fórmula (Zn_xFe_{1-x}) [Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O₄ [1, 3]. Os íons oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos

(Fe³⁺) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetrias diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe³⁺ estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos se cancelam e a magnetização total, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni²⁺ (magnético), os quais se encontram nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa. Por outro lado, os íons de Fe³⁺ podem não estarem distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, e isso pode ocorrer por meio do aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, ZnFe₂O₄. Neste caso, os íons de Zn²⁺ vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe³⁺ a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, o que provoca um aumento adicional de magnetização nos

sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos [1].

As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como permeabilidade, coercividade, perdas magnéticas (perdas por histerese e corrente parasita), dependem fortemente de 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, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) [4].

A avaliação do contorno de grão nas ferritas é importante, pois é por meio do controle da espessura e tamanho de contornos de grãos que é possível controlar os mecanismos de perdas (perdas histerese e parasita) e a alta permeabilidade. O tamanho, a porosidade e a fase de fronteira do grão (contorno de grão) influenciam também a estrutura do domínio, largura da parede de domínios e mobilidades dessas paredes [2, 5].

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de investigar o efeito de vários dopantes na rede espinélio das ferritas. Isso se dá, em função de as propriedades desses materiais serem bastante sensíveis à presença de impurezas (dopantes). A adição de impurezas produz mudanças nas propriedades magnéticas e elétricas, e o conhecimento dessas mudanças fornece informações do tipo e quantidade de impurezas necessárias para se obter ferritas de alta qualidade para algumas aplicações particulares. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da substituição dos íons de Fe^{3+} por Sm^{3+} sobre a microestrutura e parâmetros magnéticos do sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para sintetizar os pós pelo processo de reação por combustão, foram utilizados $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como reagentes precursores (oxidantes) e fonte dos cátions. Como agente redutor, foi utilizada a uréia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]. O sistema preparado foi $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ com $x=0,0, 0,05, 0,075$ e $0,1\%$ em mol. Os sistemas estudados foram designados S1 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$); S2 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,95}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_4$); S3 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,925}\text{Sm}_{0,075}\text{O}_4$) e S4 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,90}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$). O procedimento experimental detalhado encontra-se descrito em trabalhos publicados anteriormente [6-9]. Os pós foram conformados por prensagem uniaxial de 392 MPa em amostras na forma de toróides (14,0 mm de diâmetro interno (Φ_{int}), 17,0 mm de diâmetro externo (Φ_{ext}) e aproximadamente 4,0 mm de altura) para os ensaios de medidas magnéticas e na forma de pastilhas (9,8 mm de diâmetro e aproximadamente 3,0 mm de altura) com prensagem de 385 MPa para caracterização microestrutural. Em seguida, as amostras foram sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ com velocidade de aquecimento de $5,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em um forno Lindberg/Blue M, modelo BF51524C $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

As medidas de densidade aparente (D_a) e porosidade aparente (p_a) das amostras sinterizadas foram determinadas

pelo método de imersão, utilizando o princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por difração de raios X, conhecida por espectroscopia de energia dispersiva EDS, e a determinação do tamanho médio de grão usando-se o programa MOCHA da Jandell (analisador de imagens). A análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS foi feita nas amostras sinterizadas, polidas e atacadas termicamente. Para a análise por EDS utilizou-se o padrão de correção ZAF (correção combinada de número atômico Z, absorção A, e fluorescência F, na forma de fatores multiplicadores). Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 FEG sob 25 kV. Os parâmetros magnéticos (campo coercivo H_c , indução ou densidade de fluxo máxima $B_{\text{máx}}$ e perdas por histerese P_H) foram determinados através da curva de histerese $B-H$. Para este ensaio os toróides foram bobinados com fio esmaltado (bitola 26) no enrolamento secundário (N2) e primário (N1). As medidas $B-H$ foram feitas nas amostras alinhadas em campo magnético de 2000 A/m, em um equipamento traçador de curvas de histerese magnética TCH8600/B (Hysteresigraph) com frequência de 1 kHz e espessura média dos toróides de 4,0 mm. A permeabilidade máxima ($\mu_{\text{máx}}$) foi determinada pela tangente da curva inicial $B-H$ na região onde ocorre o deslocamento irreversível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios X dos pós e das pastilhas sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ dos sistemas sem e com 0,1% de samário (dopante). Podemos observar que o pó do sistema S1 sem dopante apresentou a fase cristalina ferrita Ni-Zn e traços da fase secundária hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Enquanto

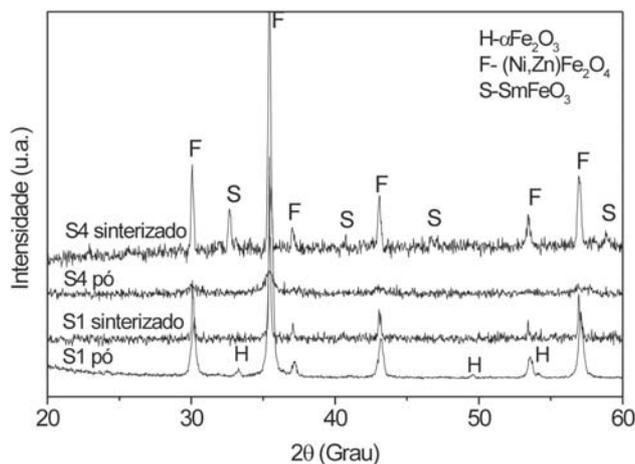


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras referentes aos sistemas S1 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e S4 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,90}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$) após reação de combustão e sinterização a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

[Figure 1: XRD patterns of S1 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) and S4 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{1,90}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$) after synthesis and sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$.]

o pó resultante do sistema S4 apresentou apenas a fase cristalina ferrita Ni-Zn. Após sinterização a 1200 °C/2 h, observou-se que o sistema S1 (sem dopante) apresentou apenas a fase cúbica ferrita Ni-Zn, enquanto o sistema S4 (0,1% de Sm^{3+}), além da fase cúbica ferrita Ni-Zn, também apresentou uma segunda fase ortorrômbica de óxido de ferro samário (SmFeO_3).

Comparando os difratogramas dos sistemas S1 e S4, antes e após sinterização, pode-se concluir que a hematita livre

presente no pó do sistema S1 reagiu, via sinterização reativa, formando a fase única cristalina de ferrita Ni-Zn e no caso do sistema S4, provavelmente uma quantidade mínima de hematita, a qual não foi observada nos difratogramas (devido ao limite de detecção da difração de raios X), reagiu com parte do samário formando a segunda fase cristalina de óxido de ferro samário (SmFeO_3).

A caracterização das microestruturas foi feita por

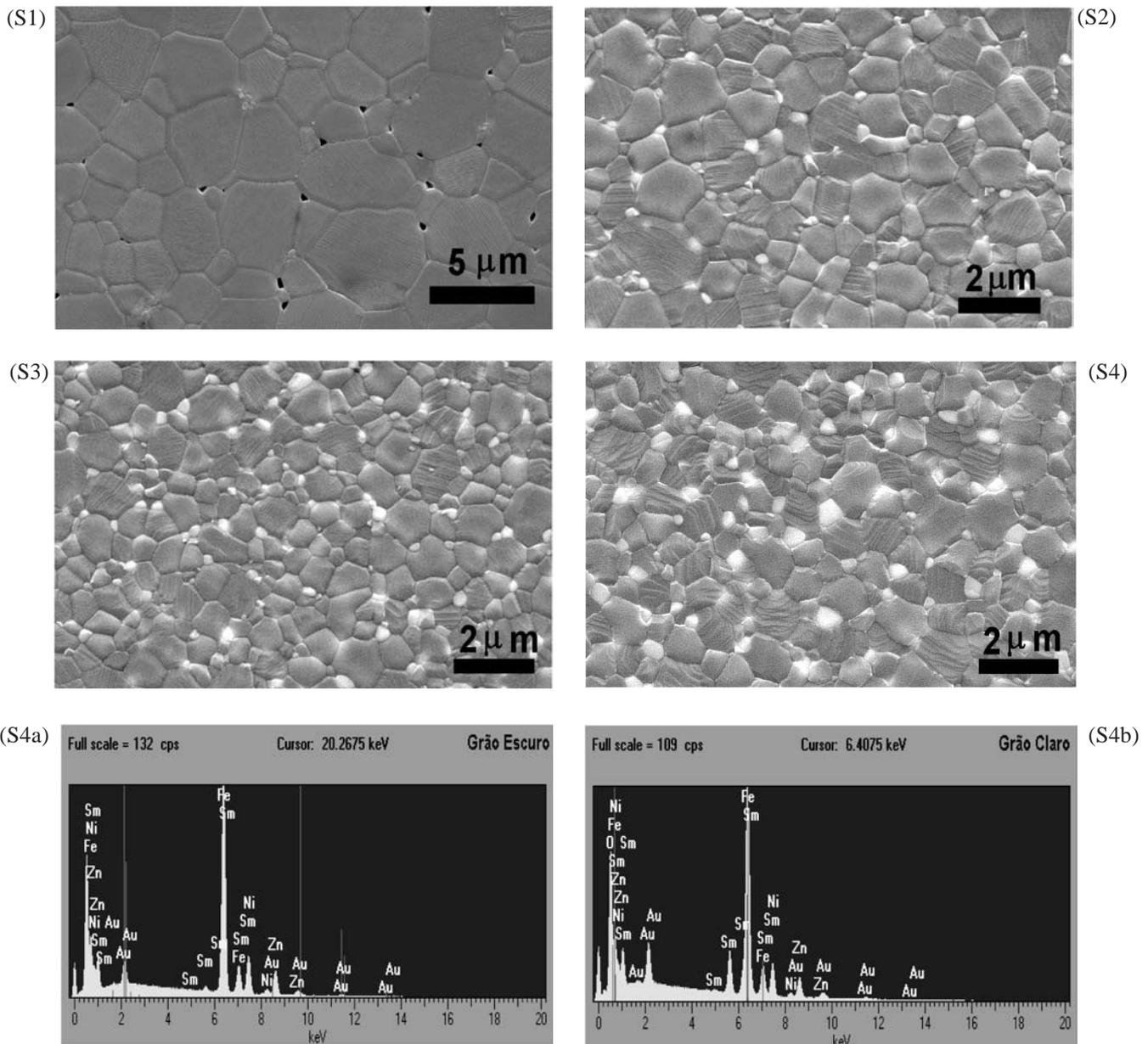


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV dos sistemas sinterizados a 1200 °C/2 h e taxa de aquecimento de 5 °C/min. (S1) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sem dopante, (S2) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$, com 0,05% em mol do dopante, (S3) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.925}\text{Sm}_{0.075}\text{O}_4$, com 0,075% em mol de Sm^{3+} , (S4) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.90}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$, com 0,1% em mol do dopante, (S4a) espectro por dispersão de energia de raios X (EDS) para matriz (grãos escuros) e (S4b) (EDS) para precipitados (grãos claros).

[Figure 2: SEM micrographs of samples sintered at 1200 °C/2 h and heating rate at 5 °C/min. (S1) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ without Sm^{3+} , (S2) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_4$ with 0.05 mol% of Sm^{3+} (S3) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.925}\text{Sm}_{0.075}\text{O}_4$ with 0.075 mol% of Sm^{3+} , (S4) $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.90}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ with 0.1% mol of Sm^{3+} , (S4a) spectrum energy dissipation of X-ray (EDS) in the matrix (dark grain) and (S4b) (EDS) in the precipitates (white grain).]

microscopia eletrônica de varredura nas superfícies polidas das amostras sinterizadas a 1200 °C/2 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A análise da microestrutura dos sistemas S1, S2, S3 e S4 visou compreender melhor a influência da dopagem do íon Sm^{3+} nas propriedades magnéticas do sistema S1 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) apresentada na Fig. 2. Para o sistema sem samário, Fig. 2 (S1), observou-se uma microestrutura monofásica e homogênea, com tamanho de grão médio de $2,87 \pm 1,11 \mu\text{m}$. A Fig. 2 (S2) mostra a micrografia referente ao sistema com 0,05% em mol de Sm^{3+} , por meio da qual observou-se uma microestrutura bifásica constituída por uma matriz de grãos escuros e uma segunda fase formada por grãos claros localizados entre os grãos da matriz. O tamanho médio de grãos determinado foi $0,27 \pm 0,08 \mu\text{m}$ para os grãos claros e $0,77 \pm 0,29 \mu\text{m}$ para os grãos escuros que constituem a matriz. Comparando-se o tamanho médio de grãos escuros desse sistema com o sistema S1 (sem dopante; $2,87 \pm 1,11 \mu\text{m}$), observou-se claramente que a adição de 0,05% em mol do dopante inibiu o crescimento de grão em cerca de 73%.

A Fig. 2 (S3) apresenta a micrografia referente ao sistema com 0,075% em mol de Sm^{3+} . Pode-se observar também uma microestrutura constituída por duas fases distintas. A primeira fase constituindo a matriz de grãos escuros e a segunda fase constituída por precipitados ricos em samário alojado na junção entre os grãos da matriz. Foi claramente observado que o aumento na concentração de samário elevou a quantidade de precipitados, reduzindo, assim, o tamanho de grão médio da matriz e aumentando o tamanho de grãos médio dos precipitados. O tamanho de grão médio da matriz foi de $0,68 \pm 0,25 \mu\text{m}$ e dos precipitados foi de $0,28 \pm 0,08 \mu\text{m}$. Comparando-se o tamanho médio dos grãos ($0,68 \pm 0,25 \mu\text{m}$) escuros (matriz) desse sistema com o tamanho médio dos grãos do sistema S1 (sem dopante; $2,87 \pm 1,11 \mu\text{m}$), observou-se que adição de 0,075% em mol de samário inibiu o crescimento de grão em cerca de 76%.

A micrografia referente ao sistema com 0,1% em mol de Sm^{3+} está ilustrada na Fig. 2 (S4). Observou-se o mesmo tipo de microestrutura já relatada para os sistemas anteriores dopados, ou seja, uma microestrutura bifásica constituída por uma matriz de grãos escuros e uma segunda fase rica em samário (precipitados) formada por grãos claros localizados entre os grãos da matriz, os quais segregam, durante a sinterização, para a junção entre os grãos da matriz, impedindo o crescimento dos grãos desta. O tamanho de grão médio determinado foi $0,30 \pm 0,11 \mu\text{m}$ para os grãos claros e $0,62 \pm \mu\text{m}$ para os grãos escuros que constituem a matriz. Comparando-se o tamanho de grão médio dos grãos escuros desse sistema com o sistema S1 (sem dopante), observou-se que a adição de 0,1% em mol do dopante inibiu o crescimento de grão em cerca de 78%.

O espectro de EDS das Fig. 2 (S4a e S4b) mostram que tanto os grãos claros como os escuros são constituídos de picos com grandes intensidades de Fe, Sm e O e picos de menor intensidade de Ni e Zn. Por meio das Fig. 2 (S2, S3 e S4), pode-se observar que os grãos claros são precipitados da fase rica em samário (dopante), a qual tendeu a segregar para a junção entre os grãos da matriz durante a sinterização, segurando (impedindo) o crescimento de grão da matriz, e que os grãos escuros constituem a matriz de ferrita Ni-Zn, contendo

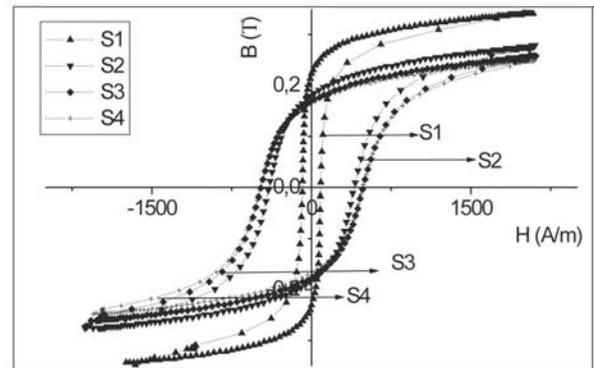


Figura 3: Curvas de histerese (magnetização) para as amostras do sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,05; 0,075$ e $0,1\%$ em mol de samário sinterizados a 1200 °C/2 h e taxa de 5 °C/min; $f = 1 \text{ kHz}$; $e = 4,0 \text{ mm}$ e $H = 2000 \text{ A/m}$.

[Figure 3: Hysteresis loops $B-H$ for samples of the systems $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ with $x = 0,0; 0,05; 0,075$ e $0,1\%$ mol% of Sm^{3+} sintered at 1200 °C/2 h and heating rate at 5 °C/min; $f = 1 \text{ kHz}$; $e = 4,0 \text{ mm}$ e $H = 2000 \text{ A/m}$.]

menor percentagem de samário.

A Fig. 3 mostra a dependência da densidade de fluxo (B) ao campo magnético aplicado (H) por meio da curva de histerese $B-H$ para as amostras dos sistemas S1, S2, S3 e S4 sinterizadas a 1200 °C/2 h. Por meio dessas curvas, pode-se obter os valores de campo coercivo H_c , densidade de fluxo máxima $B_{\text{máx}}$, densidade de fluxo remanente B_r , e perda por histerese P_H . A permeabilidade máxima $\mu_{\text{máx}}$ foi estimada por meio da curva de histerese na parte inicial, onde ocorre o deslocamento irreversível [10]. Os resultados da medida dos parâmetros de histerese (campo coercivo H_c , densidade de fluxo remanente B_r , densidade de fluxo máxima $B_{\text{máx}}$, perda por histerese P_H e permeabilidade máxima $\mu_{\text{máx}}$), e do tamanho médio de grão e da densidade aparente, e densidade relativa para os sistemas S1, S2, S3 e S4 sinterizados a 1200 °C por 2 h estão apresentadas na Tabela I.

Por meio dos resultados apresentados na Tabela I e da Fig. 2, ficou evidente que a dopagem de samário no sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ impediu o crescimento do grão pela formação de uma segunda fase (precipitados de SmFeO_3) entre o grão de ferrita. Então, como as propriedades magnéticas (magnetização, permeabilidade) são dependentes do movimento da parede de domínios e como, quanto maior o tamanho do grão mais fácil será esse deslocamento, era de se esperar que o aumento da concentração de Sm^{3+} no sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ não resultasse em aumento desses parâmetros, mesmo levando-se em conta a diminuição das interações Fe-Fe, devido à redução da concentração de Fe^{3+} nos sítios B , ocasionados pela substituição do íon Sm^{3+} .

Por meio da Tabela I podemos também observar que o aumento na concentração de samário (Sm^{3+}) tendeu a elevar a densidade das amostras (aumentar a densificação) e, conseqüentemente, reduzir a porosidade. As áreas das curvas $B-H$ (laço de histerese), apresentadas na Fig. 3, mostram a

Tabela I – Características físicas e parâmetros de histerese das amostras do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}O_4$ com $x=0,0; 0,05; 0,075$ e $0,1\%$ em mol de Sm^{3+} sinterizados a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. $f = 1\text{ kHz}$; $e = 4,0\text{ mm}$ e $H = 2000\text{ A/m}$.

[Table I – Physical characteristics and hysteresis parameters of the samples $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}O_4$ with $x= 0.0; 0.05; \text{ and } 0.1\text{ mol\% of } Sm^{3+}$ sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$. $f = 1\text{ kHz}$ $e = 4.0\text{ mm}$ and $H = 2000\text{ A/m}$.]

Sistemas	S1	S2	S3	S4
Tamanho médio de grão (μm)	2,87 \pm 1,11	0,77 \pm 0,29	0,68 \pm 0,25	0,62 \pm 0,26
D_a [g/cm^3]	5,01 \pm 0,05	5,25 \pm 0,02	5,28 \pm 0,01	5,27 \pm 0,02
D_a/D_t [%]	95,40 \pm 0,93	99,80 \pm 0,45	100,00 \pm 0,25	100,00 \pm 0,29
Parâmetros de histerese ($f=1\text{ kHz}$; $e=4,0\text{ mm}$ e $H=2000\text{ A/m}$)				
H_c (A/m)	92,73 \pm 3,40	294,31 \pm 5,33	397,45 \pm 9,64	480,06 \pm 9,53
B_r (T)	0,20 \pm 0,05	0,20 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01
$B_{m\acute{a}x}$ (T)	0,35 \pm 0,01	0,33 \pm 0,01	0,30 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01
$B_f/B_{m\acute{a}x}$	0,57	0,61	0,63	0,64
$\mu_{m\acute{a}x}$	776,54 \pm 87,71	403,21 \pm 49,81	334,48 \pm 11,25	308,28 \pm 10,95
P_H (W/kg)	41,67 \pm 5,38	49,54 \pm 3,19	69,21 \pm 1,30	87,54 \pm 5,40

característica de material magnético mole ou permeável para o sistema S1. Os sistemas S2, S3 e S4 podem ser classificados como magnéticos intermediários para gravação magnética [11] ou como absorvedores de radiação eletromagnética [12, 13]. Deve-se observar que pequena redução no campo coercivo, aumento na densidade de fluxo máxima e permeabilidade foram observados para o sistema S2 (0,05% de Sm^{3+}) quando comparado com os sistemas dopados S3 (0,075% de Sm^{3+}) e S4 (0,1% de Sm^{3+}).

Pela Tabela I pode-se notar a dependência direta dos parâmetros de histerese com o tamanho de grão. Neste caso, o efeito da microestrutura sobre as propriedades magnéticas foi mais efetivo que o efeito composicional (dependente das características intrínsecas de cada sistema). A elevação da concentração de Sm^{3+} aumentou o campo coercivo e as perdas por histerese, e diminuiu a magnetização e a permeabilidade das amostras. Portanto, o sistema S1 (sem dopante) apresentou os melhores resultados dos parâmetros de histerese para ser utilizado como dispositivo para magnéticos moles. O sistema S2, apesar de ter apresentado valores inferiores aos obtidos para o sistema sem dopante (S1), resultou em parâmetros magnéticos (magnetização e permeabilidade), que estão dentro dos valores teóricos estimados para a ferrita Ni-Zn, que são 0,30-0,40 T para a densidade de fluxo e 10-1000 para a permeabilidade [14]. Para os sistemas S3 e S4, os valores de magnetização e permeabilidade obtidos permitem aplicá-los como dispositivos magnéticos intermediários para meios de gravação ou como absorvedores de radiação eletromagnética. Uma característica observada foi que a adição do Sm^{3+} contribuiu fortemente para o aumento da densificação das amostras.

CONCLUSÕES

Do estudo do efeito da adição do íon terra rara Sm^{3+} no sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (S1) resultou que:

- As amostras dopadas com samário, sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ revelaram por difratometria de raios X a fase cúbica espinélio ferrita Ni-Zn como fase majoritária, e pequenas quantidades de óxido de ferro samário como fase secundária.

- A adição de samário no sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ inibiu o crescimento de grão e aumentou a densidade final das amostras, resultando em ferritas Ni-Zn-Sm com densidade relativa em torno de 100% da densidade teórica.

- A redução do tamanho de grão médio de 73%, 76% e 78% das amostras dopadas com samário, comparada com o tamanho de grão das amostras sem samário, levou a uma alteração das propriedades magnéticas em nível de frequência de trabalho de 1 kHz.

- Os valores de densidade de fluxo máxima, campo coercivo, permeabilidade máxima e perdas por histerese para os sistemas S2, S3 e S4 foram 0,33-0,28 T, 294,31-480,06 A/m, 403,21-308,28 e 45,62-87,54 W/kg, respectivamente.

- Todos os sistemas dopados com samário apresentaram parâmetros magnéticos adequados para serem utilizados como dispositivos intermediários para meios de gravação e como absorvedores de radiação eletromagnética.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da CAPES e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- [1] A. R. Bueno, L. C. F. L. Gomes, M. C. S. Nóbrega, Anais do 41º Cong. Bras. de Cerâmica, S. Paulo, S. P., junho de 1997, vol. 1, p. 135-138.
- [2] K. S. Rane, V. M. S. Venkar, P. Y. Sawant, J. Mater. Sci. - Mater. Electr. **10** (1999) 133-140.
- [3] A. S. Albuquerque, J. Ardisson, W. A. A. Macedo, Anais

- do 41º Cong. Bras. de Cerâmica, S. Paulo, S. P., junho de 1997, vol. 1, p. 142-145.
- [4] S. I. Pyun, J. T. Baek, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64**, 4 (1985) 602-605.
- [5] K. Ishino, Y. Narumiya, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**, 10 (1987) 1469-1474.
- [6] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *J. Forum Met. NanoStruc.* (2002) 699-704.
- [7] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Syn. Proc.* (2002) 86-92.
- [8] A. C. F. M. Costa, E. Tortella, M. J. Kaufman, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 1-4.
- [9] A. C. F. M. Costa, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, 2002.
- [10] B. Hoekstra, E. M. Gyorgy, P. K. Gallagher, D. W. Johnson, G. Zyzdik, L. G. Vanuitert, *J. Appl. Phys.* **49**, (1978) 4902-4907.
- [11] S. M. Rezende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil (1996) p. 392-411.
- [12] M. Pardavi-Horvath, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 171-183.
- [13] E. Schloemann, *J. Magn. Magn. Mater.* **209** (2000) 15-20.
- [14] A. Goldman, *Magnetic Ceramics (Ferrites)*. In: *Engineered Material Handbook*, Metal Park: ASM International, vol. 4 (1991) p.1161-1165.
- (*Rec. 19/03/03, Rev. 03/07/03, Ac. 18/07/03*)