

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE NÍQUEL E ZINCO
NANOCRISTALINA POR COMBUSTÃO, PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITO
ELASTOMÉRICO ABSORVEDOR DE MICROONDAS

Emilson Gonçalves Paulo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

Prof^a. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D. Sc.

Dr^a. Valeska da Rocha Cafarena, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

FEVEREIRO DE 2006

PAULO, EMILSON GONÇALVES

Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas [Rio de Janeiro] 2006.

XI, 92 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Ferritas de Ni-Zn
2. Compósitos elastômero-ferritas
3. Absorvedor de microondas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

*“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.*

*Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis”.*

Fernando Pessoa

*A memória de minha mãe.
A minha esposa e filhos, cujo amor transcende
a efemeridade da vida na Terra.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em seu plano para minha vida, além de proporcionar a mim a oportunidade de vivenciar esta experiência, me forneceu a coragem e manteve meu equilíbrio espiritual nas adversidades desta jornada.

A Direção do Instituto de Pesquisas da Marinha que concedeu a autorização para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara por ter acreditado e confiado em mim, por sua orientação, lealdade e compreensão.

A Profa Maria Cecília pela sua contribuição a minha formação com conselhos e comentários relevantes.

A Dra. Valeska pela gentileza e consideração em aceitar participar da última etapa deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do IPqM cujo incentivo e colaboração espontâneos foram decisivos para levarmos a cabo os experimentos pertinentes ao estudo realizado.

Aos profissionais de P&D da Divisão de Física Aplicada (IEAv), Laboratório da Coordenação de Análises Mineraias (CETEM), Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física (IF/UFRJ) e Laboratório de Tecnologia do Pó (INT), que com espírito científico colaboraram com na realização das análises que o presente trabalho exigiu.

A minha esposa Mônica, que apoiou e insistiu em meu engajamento nesta empreitada.

A meus filhos João Guilherme e Pedro Henrique por serem a continuidade da realização de meus sonhos.

Aos meus Pais.

Obrigado.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE NÍQUEL E ZINCO
NANOCRISTALINA POR COMBUSTÃO, PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITO
ELASTOMÉRICO ABSORVEDOR DE MICROONDAS

Emilson Gonçalves Paulo

Fevereiro /2006

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estruturas nanoparticuladas têm ampliado as possibilidades para a fabricação de novos materiais no estado sólido e gerado dispositivos, que apresentam melhores propriedades físicas, advindas da interação entre nanopartículas vizinhas, que resultam em novos fenômenos coletivos.

O estudo de sistemas magnéticos nanoestruturados desperta significativo interesse na atualidade devido ao diferenciado comportamento da matéria nestas dimensões.

Os materiais absorvedores de microondas, aplicáveis para eliminação de interferência de estruturas de bordo próximas às antenas de Radar, são confeccionados com elastômeros impregnados com materiais magnéticos e/ou condutivos.

Sistemas nanoparticulados de ferrita de Ni-Zn têm sido estudados quanto ao seu comportamento atenuador de reflexão de microondas devido as suas propriedades magnéticas. O presente trabalho consiste no estudo da síntese de ferritas Ni-Zn pelo método de combustão da mistura de nitratos metálicos com uréia sem adição de água, para obtenção de pós nanométricos. Os produtos resultantes foram caracterizados por Difração de Raios-X – DRX, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Os compósitos desses pós em borracha de silicone foram submetidos a testes de perda de reflexão eletromagnética e os resultados obtidos demonstraram a potencialidade desses materiais de atuarem como absorvedores de microondas.

Abstract of the Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Sciences (M. Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCRYSTALLINE NICKEL
AND ZINC FERRITE BY COMBUSTION, FOR APPLICATION IN MICROWAVE
ABSORBING ELASTOMERIC COMPOSITE

Emilson Gonçalves Paulo

February /2006

Advisor: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Nanoparticulated structures have enlarged the possibilities of manufacturing new solid-state materials and thereby generating devices, providing better physical properties arising from interaction between neighboring nanoparticles, which provide new collective phenomena.

Study of nanostructured magnetic systems has attracted interest because of the inherently differentiated behavior of the matter in these dimensions.

Microwave absorbing materials are applied for eliminating electromagnetic interference onboard ship structures nearby Radar antennas. They are made of rubber filled with magnetic and/or conductivity materials.

Nanoparticulated systems of Ni-Zn ferrites have been studied from the viewpoint of their behavior concerning with attenuation the microwave reflection, due to their magnetic properties. This research work is a study of the Ni-Zn ferrite synthesis by using the combustion of the metallic nitrates mix with anhydrous urea, in order to produce nanometric powders. X-rays Diffraction – XRD, X-rays Fluorescence and Scanning Electron Microscopy – SEM characterized the products of the synthesis. The powder was used as filler in silicon rubber composite. These samples were submitted eletromagnetic reflection loss tests and the results demonstrated the capacity of material of operating as microwave absorbing.

INDICE	Pág.
1. - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Inovação tecnológica nos materiais	1
1.2 - Materiais magnéticos versus campos eletromagnéticos	2
1.3 - Necessidade motivadora	4
1.4 - Objetivo	7
1.5 - Organização do trabalho	7
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 - Princípios Básicos do Magnetismo	10
2.1.1 - Comportamento Magnético	11
2.1.1.1 - Diamagnéticos	12
2.1.1.2 - Paramagnéticos	12
2.1.1.3 - Antiferromagnéticos	12
2.1.1.4 - Ferromagnéticos	13
2.1.1.5 - Ferrimagnéticos	13
2.2 - Propriedades Eletromagnéticas em Ferritas	14
2.2.1 - Propriedades Intrínsecas	14
2.2.2 - Propriedades Extrínsecas	14
2.2.3 - Anisotropia	14
2.2.4 - Temperatura de Curie	15
2.2.5 - Paredes de Domínios Magnéticos	15
2.2.6 - Magnetização de Saturação	16
2.2.7 - Permeabilidade Magnética	18
2.3 - RADAR	19
2.4 - Mecanismo de absorção de microondas	20
2.5 - Fatores de perda em ferritas	21
2.6 - Dinâmica da magnetização	22
2.7 - Espessura e frequência de casamento das ferritas	23
2.8 - Ferritas Policristalinas	26
2.9 - Ferrita Ni-Zn	27
2.10 - Síntese da Ferrita Ni-Zn por combustão	29
2.11 - Compósitos de ferritas	31

2.12 - Matrizes elastoméricas para compósitos com ferrita	37
2.13 - Borracha de silicone	38
2.14 - Medida de refletividade dos materiais (Avaliação da absorção de microondas)	40
2.14.1 - Linhas de transmissão	42
2.14.2 - Determinação da Permissividade e da Permeabilidade utilizando-se linhas coaxiais	44
2.14.3 - Algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW)	48
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 - Materiais	51
3.1.1 - Reagentes	51
3.1.2 - Aparatos de laboratório	51
3.1.3 - Equipamentos	52
3.2 - Métodos	53
3.2.1 - Produção das ferritas da série Ni-Zn pelo método de combustão	53
3.2.2 - Produção das amostras de compósitos	55
3.2.3 - Caracterização das ferritas da série Ni-Zn e de seus compósitos	56
3.2.3.1 - Difração de Raios-X	56
3.2.3.2 - Fluorescência de Raios-X	57
3.2.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
3.2.3.4 - Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	59
3.2.3.5 - Desempenho de absorção de microondas	60
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1- Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_3O_4$	62
4.1.1 - Difração de Raios-X	63
4.1.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.1.3 - Fluorescência de Raios-X	69
4.2 - Medidas Magnéticas	70
4.3 - Medidas de absorção de microondas	72
5 - CONCLUSÕES	84
6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	85
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO A	92

	Pág.
Figura 1.1 - Estrutura próxima à antena RADAR	5
Figura 2.1 - Paredes de Bloch, fronteira entre domínios magnéticos	16
Figura 2.2 - Curva de Histerese	17
Figura 2.3 - Estrutura cúbica do Espinélio	28
Figura 2.4 - Valores de magnetização medidos e calculados para NZF em BR e NR	35
Figura 2.5 - Variação da coercividade com a composição para a cerâmica NZF e RFC contendo NZF.	36
Figura 2.6 - Representação da estrutura química do silicone.	38
Figura 2.7 - Ilustração de uma célula coaxial de linha de transmissão.	42
Figura 2.8 - Ilustração de linha coaxial.	42
Figura 2.9 - Montagem utilizada nas medidas de Refletividade.	43
Figura 2.10 - Dimensões da amostra toroidal.	44
Figura 2.11 - Medição T/R através do emprego de uma linha coaxial.	45
Figura 3.1 – Molde para confecção dos toróides de compósito.	56
Figura 3.2 – Fluxograma da síntese cerâmica de ferrita Ni/Zn por combustão.	61
Figura 4.1 – Difractogramas dos pós recozidos FN03, FN04, FN05 e FN06.	63

Figura 4.2 - Difractogramas das cinzas de FN03, FN04, Fn05 e FN06 com tratamento térmico.	64
Figura 4.3 - Difractogramas dos pós sem tratamento térmico.	65
Figura 4.4 - Tempo e temperatura de combustão em função da concentração de Zn^{2+} .	66
Figura 4.5 - Micrografias dos pós recozidos a) FN03, b) FN04, c) FN05 e d)FN06	68
Figura 4.6 (a-b) - Curvas de Histerese dos sistemas FN03, FN04, FN05 e FN06	70
Figura 4.6 (c-d) - Curvas de Histerese dos sistemas FN03, FN04, FN05 e FN06	71
Figura 4.7 - Relação da fração de Zn^{2+} com H_C	71
Figura 4.8 - Relação da fração de Zn^{2+} com M_S	72
Figura 4.9 - Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN03	74
Figura 4.10 - Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN03	75
Figura 4.11 - Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN04	76
Figura 4.12 – Curvas de refletividade do compósito de com 200 phr de FN04	77
Figura 4.13 - Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN05	78
Figura 4.14 - Curvas de refletividade do compósito de com 200 phr de FN05	79
Figura 4.15 - Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN06	80
Figura 4.16 - Curvas de refletividade do compósito de com 200 phr de FN06	81

ÍNDICE DE TABELAS**Pág.**

Tabela 2.1 - Regiões limites de operação RADAR para cada faixa nominal	20
Tabela 3.1 - Materiais utilizados para obtenção de pós por reação de combustão	51
Tabela 3.2 - Massas de reagentes empregadas para produção de 100g das respectivas ferritas	54
Tabela 4.1 - Características dos pós obtidos pela reação de combustão após o recozimento	62
Tabela 4.2 - Composição química dos pós (% em massa)	69

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Inovação tecnológica nos materiais

Nanopartículas são partículas de diâmetros menores do que 100 nm (ou no máximo 150 nm) e podem ser utilizadas como blocos construtores para matéria condensada. Rotas apropriadas para o controle da manipulação de partículas levam à preparação dos sólidos conhecidos como supercristais. A organização de nanopartículas em sólidos abre uma gama enorme de possibilidades para a fabricação de novos materiais no estado sólido e também de dispositivos que apresentem melhores propriedades físicas, advindas da interação entre nanopartículas próximas, resultando em novos fenômenos coletivos. Ainda há muito que se conhecer sobre as propriedades dos sólidos formados por nanopartículas, mas as propriedades dos supercristais podem ser ajustadas de acordo com a necessidade, mediante a manipulação de tamanho, composição e funcionalidade química das suas superfície e matriz [1].

O magnetismo de partículas ultrafinas também precisa ser bem compreendido, tanto pelo interesse tecnológico, quanto pelas questões fundamentais relacionadas com sistemas nanoestruturados. Do ponto de vista interdisciplinar, o magnetismo de partículas ultrafinas desperta interesse em áreas que estudam sistemas onde o magnetismo permanente apresenta potencial para ser usado, por exemplo, como carregador de fármacos magneticamente dirigível, que representa um importante avanço no uso da quimioterapia localizada [2]. Ferritas do tipo NiZn obtidas mediante o processo de coprecipitação [3] e adicionadas à β -ciclodextrina em solução aquosa formam sistemas dotados de um magnetismo capazes de atuar como agentes quimioterapêuticos no tratamento seletivo de células tumorais.

Ferritas multidomínio magneticamente moles quando veiculadas em suspensões não coloidais, em líquidos orgânico ou aquoso constituem misturas denominadas de fluídos magneto-reológicos, onde a pequena dimensão, forma, densidade e distribuição de tamanho de partícula determinam a magnetização de saturação e o campo coercivo, definidos como importantes características da fase magnética dispersa. Estes sistemas são obtidos para que, quando expostos à influência de campos magnéticos, respondam de forma característica e com intensidades variadas conforme as espécies envolvidas [4]. Fora da ação de um campo magnético estes fluídos assemelham-se a tintas, exibindo níveis de viscosidade aparente de 0,1 a 1 Pa-s em baixas taxas de cisalhamento. Estes valores mudam significativamente (10^5 a 10^6 vezes) quando um campo magnético for aplicado durante poucos minutos. Esta alteração na viscosidade é reversível quando o campo aplicado for removido. O campo é o responsável pela indução de dipolos magnéticos nas partículas [4].

Todas estas ocorrências demonstram aplicação potencial em bioquímica, química e engenharia, diante da possibilidade de produção artificial de materiais para veículos portadores de agentes terapêuticos, fluidos magnéticos, tintas magnéticas, catalisadores e fluidos magneto-reológicos, fazendo com que o estudo de sistemas magnéticos nanoestruturados seja também alvo de significativo interesse na atualidade, em projetos de dispositivos absorvedores de microondas, que possuem em sua composição pós de cerâmicas magnéticas.

1.2 – Materiais magnéticos versus campos eletromagnéticos

Alguns sistemas e equipamentos, quando em funcionamento, geram campos elétricos e magnéticos que podem interferir no bom funcionamento de outros

equipamentos ou sistemas. O crescente uso de sistemas eletroeletrônicos e a necessidade de trabalho integrado em espaços cada vez menores, devido à miniaturização dos equipamentos, tem agravado este problema. A capacidade de sistemas trabalharem sem causar interferência eletromagnética é chamada de compatibilidade eletromagnética (CEM).

As ferritas apresentam a solução tecnológica mais difundida para a redução de interferência eletromagnética (EMI), pois permitem filtrar diretamente o ruído induzido. Estas cerâmicas ferrimagnéticas produzem densidades de fluxo magnético em resposta a pequenas forças de magnetização aplicadas. Atualmente, as ferritas utilizadas para supressão de EMI acima de 30 MHz são compostas por misturas de óxidos de ferro, níquel e zinco, que apresentam altos valores de densidade volumétrica (10^7 Ohm/cm²) e uma permeabilidade inicial moderada ($\mu_r = 100$ a 1500) [5].

Sistemas de telecomunicações, processamento digital de informações, redes de distribuição de energia, telefonia celular, prevenção de “fantasmas” em aparelhos de TV, segurança em fornos de microondas, equipamentos hospitalares, representam a maior fatia do mercado para aplicações de materiais absorvedores de radiação eletromagnética no campo civil.

No âmbito das cerâmicas magnéticas, a ferrita de Ni-Zn desperta muito interesse da comunidade científica pelo seu elevado valor de permeabilidade e alta resistividade. Este fato constitui um motivo para a aplicação deste material em dispositivos de microondas [5].

As características de absorção de microondas de um material estão baseadas no fato de que as substâncias absorvem energia dos campos eletromagnéticos que o atravessam [6]. Esta capacidade de absorção pode ser provocada alterando-se as propriedades magnéticas e/ou dielétricas do material. A permeabilidade e a

permissividade são parâmetros que permitem o cálculo da refletividade dos materiais absorvedores de microondas. Ambas são representadas por números complexos cujas partes reais e imaginárias têm conhecidos significados físicos. O termo imaginário da permeabilidade, que inclui os efeitos dos campos magnético e elétrico, permite avaliar a dissipação de potência ou energia do material na forma de calor. Na a faixa de rádio-freqüência (RF) as perdas são resultantes de efeitos que ocorrem nos níveis atômico e molecular. De fato, para uma grande parcela de materiais absorvedores elétricos, as perdas são conseqüências da condutividade finita do material, enquanto que para os materiais magnéticos a rotação da magnetização dentro dos domínios é o principal mecanismo de perdas. Na prática são considerados apenas os efeitos cumulativos das perdas e, portanto, é suficiente relacionar todos os seus mecanismos com a permissividade (ϵ) e permeabilidade (μ) do material [7].

Materiais dielétricos, apesar de não serem bons absorvedores, podem reverter esta condição quando mesclados a outras espécies. Exemplo disso são os materiais de alto valor condutivo como o carbono e grafite, utilizados para modificar a permissividade, e os materiais magnéticos como as ferritas, ferro e ligas cobalto-níquel utilizados para alterar o valor da permeabilidade em materiais elastoméricos.

1.3 – Necessidade motivadora

Estruturas como mastros, chaminés e guindastes localizados a bordo de navios, quando dispostos relativamente próximos às antenas de RADAR, como ilustrado na Figura 1.1, obstruem a propagação das ondas eletromagnéticas, causando uma redução na intensidade do feixe de ondas refletido pelos objetos detectados. Estas estruturas também costumam atuar como refletores, que devido à sua proximidade da antena

receptora são eletromagneticamente prejudiciais. Se a obstrução dessas estruturas provocar um ângulo, subtendido à antena, de tamanho significativo (variável para cada equipamento), elas geram uma sombra no monitor do equipamento chamada setor cego. Na área desse setor, a intensidade do feixe de microondas pode não ser suficiente para obter um eco proveniente de plataformas muito pequenas, impedindo a sua detecção [8]. Um outro efeito indesejável é provocado pelo eco da estrutura que retorna o feixe de microondas com elevada potência, fenômeno de retroespalhamento, e que devido à sua proximidade do ponto de emissão provoca danos aos componentes da antena. O efeito de “setor cego” costuma ser solucionado por meio de procedimentos operacionais [9]. Entretanto, problemas de reflexão de feixes de microondas com elevada potência ocorrem com grande frequência e necessitam de soluções tecnológicas.



Figura 1.1 – Estrutura próxima à antena RADAR

Os materiais absorvedores de microondas, utilizados em dispositivos para tratamento das características observáveis por RADAR (assinatura RADAR) de plataformas militares, podem ser a solução para os problemas de obstrução à

propagação eletromagnética provocados por estruturas de bordo próximas às antenas de equipamentos RADAR instalados em navios.

Desde que sistemas cerâmicos tornaram-se muito estudados e apresentando vasta informação disponível na literatura com respeito a várias propriedades [10], as ferritas têm sido incorporadas em matrizes cuidadosamente e sob condições rígidas de preparação para obtenção de um desempenho que se requer do compósito final [11].

Em compósitos de ferrita e borracha, as propriedades magnéticas dependem da fração de carregamento da ferrita na matriz. Há muitas leis de mistura utilizadas para prever parâmetros eletromagnéticos como permeabilidade, permissividade e magnetização de saturação [12,13]. Por sua vez os sistemas nanoparticulados, com resultados inovadores nas propriedades físicas que os materiais podem apresentar, têm sua parcela de contribuição e atuam como um fator que amplia o universo de possíveis combinações com desempenho a ser avaliado.

A obtenção da ferrita Ni-Zn em pó com dimensão nanométrica, a sua dispersão em uma matriz dielétrica e a observação de algumas das propriedades do sistema resultante fornecem uma base inicial para avaliar a possibilidade de emprego desse sistema como absorvedor de microondas na banda S em trabalhos futuros. Nessa região de frequências, a perda eletromagnética de origem intrínseca pode apresentar comportamento diversificado, em função da variação da proporção Ni-Zn, baseado no fato de experiências anteriores afirmarem a existência de um efeito combinado dessa proporção com o tamanho de partícula.

1.4 – Objetivo

O principal objetivo do presente trabalho foi a obtenção de partículas nanométricas de ferritas Ni-Zn que tivesse tendência mais efetiva como absorvedor de microondas, atributo que seria avaliado por testes específicos de perda de reflexão eletromagnética de artefatos de borracha carregados com as referidas partículas.

O método empregado para obtenção de nanopartículas de ferrita Ni-Zn foi o de combustão de nitratos metálicos misturados à uréia. O processo foi implementado com uma pequena alteração que vem sendo aplicada com êxito em trabalhos recentes, a qual consiste na mistura dos reagentes sem adição de água para solubilização dos nitratos. A queima foi conduzida em atmosfera ambiente. Esta escolha teve por fim obter partículas nanométricas da ferrita sob um maior controle granulométrico prevendo a viabilidade de implementação industrial.

As ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foram sintetizadas variando os valores de x em intervalo de 0,1 na faixa de 0,4 a 0,7 e os vários produtos da síntese foram incorporados a uma borracha de silicone, em duas proporções em peso. Os compósitos resultantes foram submetidos a testes de perda da reflexão eletromagnética de forma a avaliar a potencialidade de atuarem como absorvedores de microondas na banda S.

1.5 - Organização do trabalho

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. No primeiro capítulo foi abordado o potencial da inovação tecnológica dos sistemas nanoparticulados na matéria condensada, vislumbrando o aparecimento de novos materiais que apresentam melhorias em suas propriedades físicas. O tópico 1.1 apresenta a motivação do interesse

tecnológico de estudar o magnetismo de partículas finas que encontram aplicação em diversas áreas, devido ao comportamento inerente a estas dimensões da matéria. No tópico 1.2 as propriedades magnéticas da ferrita Ni-Zn foram inseridas em um contexto de solução tecnológica para vários problemas, justificando o estudo de seu desempenho em dimensões nanométricas, deixando para o tópico 1.3 a apresentação da necessidade motivadora deste estudo. O tópico 1.5 descreve o objetivo principal e os decorrentes do trabalho a partir da descrição das atividades envolvendo desde a síntese do pó cerâmico até seu processamento em combinações variadas e as respectivas caracterizações e testes para avaliar a potencialidade de um desempenho específico.

O segundo capítulo trata dos aspectos teóricos relacionados aos fundamentos do magnetismo como conceitos básicos, comportamento e propriedades (tópicos 2.1 e 2.2). Em 2.3 é apresentado o sistema de detecção baseado na propagação de microondas. Os tópicos de 2.4 a 2.9 abordam a relação do fenômeno de absorção e das perdas de energia da ferrita como uma estrutura policristalina e em compósitos de elastômeros impregnados com o pó cerâmico. O décimo tópico do capítulo 2 apresenta a técnica de produção de ferrita pelo método de combustão da mistura de nitratos metálicos com uréia obtendo pós nanométricos. De 2.11 a 2.13 é feita uma abordagem de artigo sobre desempenho magnético de compósitos de ferritas e uma compilação de conceitos pertinentes sobre matriz elastomérica. O capítulo dois termina com o tópico 2.14 comentando a sistemática para determinação de desempenho da absorção de microondas de materiais.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia empregada para a produção e caracterização da ferrita Ni-Zn. Além dos reagentes e aparelhagem empregados, são descritos o processo de combustão utilizado para obtenção de pós nanométricos, as

caracterizações das espécies presentes no produto, as análises dos pós em magnetômetro e o método de medição de desempenho absorvedor de microondas.

No quarto capítulo são apresentados todos os resultados das caracterizações descritas no capítulo anterior, discorrendo as análises pertinentes aos resultados observados em cada um dos métodos e ensaios executados.

Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões finais seguido das perspectivas de desdobramentos de novas linhas de estudo complementares ao presente trabalho no sexto e último capítulo.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A idealização, o planejamento e a compreensão do desenvolvimento do presente trabalho exigiram um estudo inicial dos aspectos teóricos e informativos apresentados a seguir.

2.1 - Princípios Básicos do Magnetismo

O magnetismo pode ser definido como o fenômeno pelo qual, certos materiais induzem ou mantêm uma força atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. Apesar da complexidade que envolve os princípios e mecanismos básicos, que explicam tal fenômeno, é seguro afirmar que a fonte de magnetismo encontra-se na estrutura atômica [14, 15].

O elétron, cuja dinâmica é tratada especialmente pela mecânica quântica, gera o campo magnético mais simples por meio do movimento giratório em torno do seu próprio eixo em dois sentidos. Esta componente dinâmica, denominada de spin, ocorre simultaneamente com a revolução do elétron em torno do núcleo atômico. Os fundamentos da Física Quântica explicam os fenômenos ocorridos na estrutura atômica [15].

Nos elementos denominados de ferromagnéticos, tais como o ferro, níquel e cobalto, o movimento dos elétrons no orbital não contribui, de forma substancial, para o magnetismo observado. Desta forma, os átomos destas substâncias agem como um conjunto de minúsculos magnetos [14].

Uma concepção importante no magnetismo é considerar um átomo como sendo um anel de arame infinitesimal, que transporta corrente. Esse movimento gera um

campo magnético, que é denominado de dipolo magnético. Por definição, dipolos magnéticos consistem de dois pólos magnéticos antagônicos e conjugados, que geram perturbações magnéticas acentuadas a seu redor, em incessante transmissão entre os referidos dipolos caracterizando o momento magnético [14, 13]. Esta concepção possibilita a visualização do comportamento magnético dos átomos de uma maneira simplificada.

O momento magnético gerado pelo núcleo do átomo, por ser de uma ordem de grandeza de 10^{-3} do momento magnético do elétron, é desprezado e, portanto, o momento magnético de um átomo corresponde à soma dos momentos magnéticos de cada um dos elétrons, incluindo as contribuições tanto ao nível de orbital quanto de spin, considerando-se o cancelamento dos momentos. Uma boa aproximação para descrever o momento magnético de um sólido pode ser feita em termos de sua estrutura eletrônica [15, 16]. A interação dos momentos magnéticos induzidos com um campo magnético externo aplicado resulta nas propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais [16].

2.1.1 - Comportamento Magnético

A permeabilidade relativa é definida como uma quantidade de fluxo magnético produzido dividido pela intensidade do campo magnético aplicado sobre o material. Esta propriedade que caracteriza o comportamento magnético conduz a uma diferenciação dos materiais em cinco grupos. Esta classificação é definida pela extensão da interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons dos materiais sólidos com o campo magnético aplicado. Conforme o comportamento magnético, os materiais podem ser classificados em: Diamagnéticos, paramagnéticos, antiferrimagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos [17].

2.1.1.1 - Diamagnéticos

São materiais que se tornam fracamente magnetizados no sentido oposto do campo magnético aplicado a eles. Isto resulta em um material com uma força de repulsão à fonte do campo aplicado. A intensidade da resposta é muito pequena e o material tem uma baixa permeabilidade relativa. A causa desta reação está associada ao fato de que pequenas correntes localizadas são geradas no interior do material de tal forma a criar seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado (Lei de Lenz). O cobre e o hélio são exemplos de materiais diamagnéticos [14, 15].

2.1.1.2 - Paramagnéticos

São materiais que se magnetizam no mesmo sentido do campo magnético aplicado e a intensidade da magnetização é proporcional a este. Materiais paramagnéticos têm uma permeabilidade levemente maior que a unidade e os efeitos só são observados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos. O alumínio e o sódio são paramagnéticos. O comportamento magnético destes materiais é considerado semelhante ao do ar [15].

2.1.1.3 - Antiferromagnéticos

Materiais antiferromagnéticos apresentam, em seu estado natural, momentos magnéticos atômicos dispostos em um arranjo antiparalelo e de mesmo módulo, resultando em um momento magnético total nulo. Este estado natural dificulta sua magnetização no sentido do campo magnético aplicado, mas ainda apresenta uma permeabilidade relativa um pouco maior que a unidade. Os óxidos de manganês e ferro

apresentam este comportamento. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel, estes materiais tornam-se paramagnéticos [15].

2.1.1.4 - Ferromagnéticos

Esta classificação é dada aos materiais que possuem seus dipolos magnéticos alinhados paralelamente. Este fato cria um momento magnético resultante que facilita muito a magnetização. Materiais desta natureza costumam apresentar permeabilidade relativa consideravelmente maior que a unidade. Isto ocorre com o ferro, cobalto e níquel. Acima de uma temperatura crítica denominada de temperatura de Curie, estes materiais tornam-se paramagnéticos [15].

2.1.1.5 - Ferrimagnéticos

Materiais que são ferrimagnéticos possuem seus dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto resultando em um momento magnético substancial promovendo uma interação positiva com o campo externo aplicado. Com permeabilidade relativa maior que um, estes materiais são facilmente magnetizados e têm algumas características dos materiais ferromagnéticos. Nesta categoria encontramos o Fe_3O_4 e as ferritas [18].

2.2 – Propriedades eletromagnéticas em ferritas

2.2.1 – Propriedades intrínsecas

As propriedades elétricas e magnéticas determinadas apenas pela estequiometria são conhecidas como propriedades intrínsecas do material. São elas: Magnetização de Saturação, Anisotropia Magnetocristalina; Magnetoestricção; Temperatura de Curie e Resistividade da Rede Cristalina.

2.2.2 – Propriedades extrínsecas

As propriedades extrínsecas das ferritas, além de dependerem da estequiometria, são afetadas por aspectos microestruturais como o tamanho de grão, porosidade, densidade e contorno de grão. São elas: Permeabilidade, Perdas, Resistividade, e Coercividade.

2.2.3 – Anisotropia

Como a magnetização tem origem na estrutura eletrônica dos materiais, existem interações com a estrutura cristalina. A energia que está associada à direção no processo de magnetização recebe o nome de anisotropia. O somatório destas energias pode ser definido como energia de anisotropia total (K). As principais anisotropias que compõem este somatório são a energia magnetocristalina, a magnetoestricção e a anisotropia de forma [19].

Num material magnético há várias direções de magnetização, algumas preferenciais e outras não. Quanto menor for a anisotropia, mais fáceis serão a magnetização e a desmagnetização, pois não haverá direção preferencial. Uma alta energia de anisotropia indica que há uma direção preferencial e que a magnetização será mais fácil nesta direção. Os valores de anisotropia são muito importantes, pois afetam diretamente a magnetização, permeabilidade, perdas magnéticas, temperatura de Curie, entre outros [17].

2.2.4 – Temperatura de Curie

Existe uma temperatura onde ocorre a transição do ordenamento ferromagnético para o paramagnético. Esta temperatura é denominada temperatura de Curie (T_C). Acima desta temperatura o material deixa de apresentar elevada magnetização [17].

2.2.5 – Paredes de Domínio Magnético

Os domínios magnéticos são regiões onde ocorre o alinhamento dos dipolos magnéticos em uma mesma direção, limitadas por um volume finito do material. Estes domínios são separados dos domínios adjacentes por uma camada de transição chamada de parede de domínio magnético ou parede de Bloch [20]. Os domínios são microscópicos em tamanho, podendo cada grão de uma amostra policristalina conter mais de um domínio. Na ausência de um campo externo, a direção do alinhamento varia de domínio, resultando numa rede de magnetização nula.

As regiões de domínios magnéticos se formam naturalmente abaixo da temperatura de Curie, T_C . Abaixo da T_C o material apresenta uma magnetização

intrínseca, acompanhada do surgimento da energia de anisotropia e da formação elástica provocada pelo fenômeno de magnetoestricção. Isto gera uma grande desordem no sistema aumentando a energia.

O surgimento dos domínios magnéticos é a forma que o sistema tem para alcançar o estado de equilíbrio. As representações gráficas dos domínios magnéticos e das paredes de Bloch são apresentados na Figura 2.1.

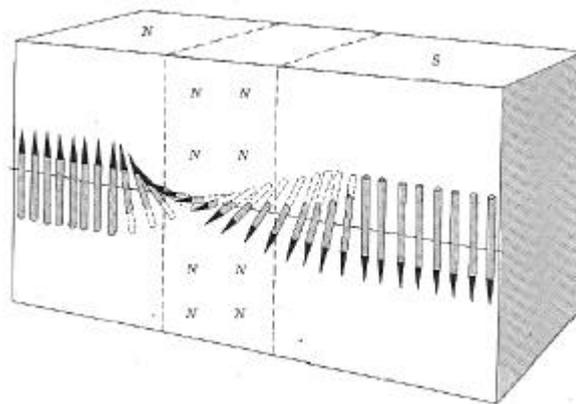


Figura 2.1 – Paredes de Bloch, fronteira entre domínios magnéticos.

2.2.6 – Magnetização de saturação

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético de intensidade H , um processo de ordenamento dos spins na direção do campo, induz um certo nível de magnetização M . O aumento da intensidade de campo acima de um valor chamado de campo crítico, H_{crit} , faz com que a parede de domínio magnético entre em movimento.

As regiões que possuem domínios magnéticos orientados no mesmo sentido do campo tendem a se expandir às custas de regiões de domínio com orientações

diferentes. Com o avanço do processo, todos os spins estarão alinhados numa mesma direção e a magnetização no material será máxima. A intensidade de magnetização está relacionada diretamente à estequiometria do material. Isto indica que há um limite físico para a intensidade de magnetização e este limite é denominado como magnetização de saturação.

O comportamento de um material ferromagnético pode ser estudado pela curva de histerese, que correlaciona os valores de indução magnética (B) com os valores de campo magnético (H), conforme ilustra a Figura 2.2. A forma desta curva e, principalmente, a área existente sob esta é de grande importância na seleção do material ferromagnético para uma aplicação específica, tendo em vista representar o trabalho perdido irreversivelmente durante um ciclo do campo externo aplicado. O deslocamento dos domínios em um material ferromagnético não é completamente reversível e uma parte da magnetização permanece, quando H se reduz a zero (M_r , magnetização remanente) [15, 21].

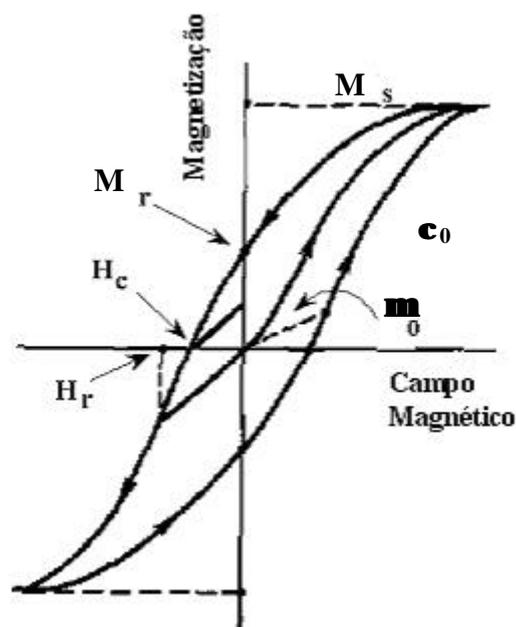


Figura 2.2 – Curva de Histerese

2.2.7 – Permeabilidade magnética

A permeabilidade magnética, μ é a extensão na qual um material pode ser magnetizado, freqüentemente expresso como um parâmetro relacionado à densidade de fluxo magnético, B , induzida por um campo magnético de intensidade, H , (Equação 1), sendo a permeabilidade inicial, μ_0 o valor limite de B/H quando H se aproxima de zero (Equação 2).

$$\mu = B / H \quad (1)$$

$$\mu_0 = \lim_{H \rightarrow 0} B / H \quad (2)$$

$\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m (SI) ou 1 G/Oe (cgs). A força magnetizante deve produzir uma densidade de fluxo de 1 mT (SI) ou 10 Gauss (cgs).

Os valores de permeabilidade magnética são devidos às contribuições do processo rotacional dos spins e do movimento das paredes de domínio magnético.

A permeabilidade pode ser vista como algo análogo à condutividade elétrica da lei de Ohm para circuitos elétricos, exceto que a resistividade (ρ) é constante dentro de um grande intervalo de corrente elétrica, enquanto a permeabilidade (μ) é uma função complexa da densidade de fluxo magnético (B).

2.3 - RADAR

RADAR (Radiation Detection And Ranging) é um sistema eletromagnético para detecção e localização de objetos (distância do alvo e sua elevação), que opera pela

transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas, varrendo um volume do espaço de cima para baixo e da esquerda para a direita detectando a natureza dos sinais de eco [8, 9].

Equipamentos RADAR são utilizados em terra, ar e mar. As maiores áreas de aplicação são no controle de tráfego aéreo e aeroportos, na navegação de aeronaves e embarcações, sensores remotos em satélites, controle de velocidade de tráfego terrestre, em aplicações militares para vigilância, navegação, controle de armas e detecção de alvos potenciais.

Estes equipamentos são transmissores e receptores ao mesmo tempo. Para detectar a posição angular e a distância do alvo, é necessário que ocorra reflexão da onda eletromagnética e que esta retorne à antena. A onda refletida que não retornar não terá utilidade para a detecção do alvo.

Quando a energia da onda emitida de um equipamento iluminar um alvo, ela será refletida de volta para a unidade receptora. A onda que retorna é chamada de eco-RADAR, ou simplesmente eco, e sua energia dependerá do tamanho do alvo, de suas características observáveis e de sua distância até a antena receptora do equipamento. Quanto menores forem as características observáveis (assinaturas) do alvo menor ele parecerá e menor será a energia da onda retornada. O eco que retorna de um alvo é quantificado pela Seção Reta RADAR (RADAR Cross Section-RCS) expressa em unidades de área, que representa uma superfície virtual [8, 9].

Há vários tipos de equipamentos de RADAR operando nas mais diversas faixas de frequência. Estas faixas (ou bandas) foram designadas por um código de letras. Apesar de se utilizar este código para faixas de frequências nominais, existe uma diferença entre elas. A Tabela 2.1 apresenta o intervalo das principais bandas de frequência com a sua respectiva representação literal e faixa nominal.

Tabela 2.1– Regiões limites de operação RADAR para cada faixa nominal.

Nomenclatura	Frequência nominal	Frequência de RADAR
L	1-2 GHz	1,215-1,4 GHz
S	2-4 GHz	2,3-2,5 GHz/2,7-3,7 GHz
C	4-8 GHz	5,25-5,925 GHz
X	8-12 GHz	8,5-10,68 GHz
K _u	12-18 GHz	13,4-14 GHz/15,7-17,7 GHz
K	18-27 GHz	24,05-24,25 GHz
K _a	27-40 GHz	33,4-36,0 GHz

2.4 - Mecanismo de absorção de microondas

O projeto de absorvedores de microondas requer conhecimento das propriedades físicas e de microondas intrínsecas dos componentes. Considerando-se a idealidade, os valores da permeabilidade complexa ($\mathbf{\hat{m}}^* = \mathbf{\hat{m}} - j\mathbf{\hat{m}}''$) e da permissividade complexa ($\mathbf{\hat{\epsilon}}^* = \mathbf{\hat{\epsilon}}' - j\mathbf{\hat{\epsilon}}''$) deveriam ser iguais para que não houvesse reflexão da onda eletromagnética incidente na superfície do absorvedor. Também as componentes imaginárias de $\mathbf{\hat{m}}^*$ e/ou $\mathbf{\hat{\epsilon}}^*$ deveriam ser idealmente elevadas para que uma perda significativa fosse exibida [17].

Na maioria dos materiais ferromagnéticos a permeabilidade à microonda é limitada a unidade pela inércia das paredes do domínio. As ferritas, contudo oferecem um aumento da permeabilidade devido ao fenômeno de ressonância ferromagnética (FMR). A frequência na qual a FMR ocorre é governada pelo campo da anisotropia magnetocristalina H_{an} do material, que pode por sua vez ser modificada pela substituição parcial dos íons ferro na estrutura cristalina. Daí decorre o fato de os

materiais poderem ser projetados para operar numa banda de frequência por meio de uma judiciosa escolha de composição de ferrita [22].

2.5 - Fatores de perda em ferritas

Kondo et al [23] analisaram a perda de energia (P_{cv}) em ferritas de NiZn. A perda de energia é obtida em um magnetômetro sob condições específicas de temperatura, frequência e máxima densidade de fluxo. Para uma ferrita com boa resistividade, onde a contribuição da perda por correntes parasitas é desprezível, a perda de energia é dada por

$$P_{cv} = P_h + P_r \quad (3)$$

Onde P_h e P_r são as perdas por histerese e residual respectivamente [24].

Visser et al [25] consideraram em seu método que as partes real e imaginária da permeabilidade complexa teórica são expressas na forma

$$\mathbf{m}'_w = \mathbf{m}_0 (1 + f/f_w^2)^{-1} \quad (4)$$

$$\mathbf{m}''_w = \mathbf{m}_0 f/f_w (1 + f/f_w^2)^{-1} \quad (5)$$

onde \mathbf{m}_0 é a permeabilidade da parede estática, f é a frequência, e f_w é a frequência de relaxação da parede. A parte imaginária está relacionada ao fator de perda atribuído ao movimento da parede do domínio. Os fatores de perda são obtidos pelas equações a seguir

$$P_w = P_{cv} \times \mathbf{m}'_w / \mathbf{m}' \quad (6)$$

$$P_{rot} = P_{cv} \times \mathbf{m}'_{rot} / \mathbf{m}' \quad (7)$$

Os valores adequados de \mathbf{m}'_0 e f_w para a parte imaginária da permeabilidade inicial (\mathbf{m}') medida são definidos pela Equação (5). A parte imaginária da permeabilidade atribuída a magnetização de rotação \mathbf{m}'_{rot} é obtida subtraindo \mathbf{m}'_w de \mathbf{m}' . A partir das Equações (6) e (7) é possível determinar qual o fator de perda predominante em P_{cv} .

2.6 – Dinâmica da magnetização

Muitas das aplicações das ferritas dependem do seu comportamento a altas frequências. Quando submetidas a um campo de corrente alternada, a permeabilidade da ferrita apresenta diversas dispersões. Em baixas frequências a dispersão está associada à dinâmica da parede de domínio e quando a frequência do campo aumenta, alcançando a faixa de GHz, as paredes de domínios são incapazes de acompanhar o campo aplicado e o único mecanismo que contribui para a magnetização remanente é a rotação de spin dentro dos domínios. Este mecanismo eventualmente também mostra uma dispersão, que sempre toma a forma de uma ressonância [26].

Os spins são submetidos à anisotropia de campo quando um campo externo é aplicado (em direção diferente do seu eixo preferencial), os spins sofrem um torque. Contudo, a resposta do spin não é instantânea. A precessão do spin circunda a direção do campo por um certo período (tempo de relaxação) antes de adotar a nova orientação.

A frequência angular de precessão é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético, sendo calculada pela Equação (8).

$$\omega_L = g\mu H_T \quad (8)$$

onde g é o fator giromagnético do átomo, ou íon, magnético; $\mu = 4\pi 10^{-7}$ H/m (SI) ou 1 G/Oe (cgs); H_T é a soma total dos campos atuando sobre o spin, $H_T = H_K + H + H_d$, onde H_K , H , e H_d referem-se aos campos de anisotropia, externo e de desmagnetização respectivamente. Se um campo de CA de frequência angular ω_L for aplicado à amostra, uma absorção de ressonância (ressonância ferromagnética) ocorre [26].

2.7 – Espessura e frequência de casamento das ferritas

Quando uma onda eletromagnética incide sobre um material, parte dela é refletida e a parte restante é refratada. A eliminação do sinal do eco RADAR é possível diminuindo a porção refletida e aumentando a perda de energia no interior do material.

É necessário atuar em dois mecanismos para tornar nulo o coeficiente de reflexão

$$\mathbf{G} = Z_{in} - 1 / Z_{in} + 1 \quad (9)$$

o que em termos práticos é tornar a impedância da onda, para a superfície da parte posterior do absorvedor, igual a impedância intrínseca do espaço livre, fazendo com que toda energia incidente penetre no absorvedor [27].

A propagação da onda dentro do material, desde que seja um meio real (não ideal) sofrerá perdas [28]. Estas perdas reduzirão a amplitude e a energia desta onda incidente.

Devido às características de dispersão da permeabilidade e permissividade complexas, a reflexão será mínima e a absorção será máxima no casamento de uma frequência com uma determinada espessura. Estas receberão os nomes de frequência de casamento e espessura de casamento.

A primeira espessura de casamento, t_{m1} , ocorre para frequências mais baixas, sendo esta frequência a primeira frequência de casamento, f_{m1} . No caso das ferritas há uma segunda espessura de casamento, t_{m2} , e a respectiva frequência de casamento f_{m2} . As ferritas possuem a característica única de apresentar dois pares de espessura e frequência de casamento não encontrada nos materiais de perda dielétrica.

A t_{m1} estaria relacionada com a frequência de ressonância, f_r e com a permeabilidade inicial estática, μ_0 , ($f = 0$). Porém t_{m2} não teria nenhuma relação com qualquer parâmetro do material absorvedor, dependendo somente de f_{m2} [29]

Quando a frequência da radiação estiver próxima da frequência de ressonância do material, a amostra absorverá energia da radiação de microondas. O fenômeno pelo qual a potência absorvida cresce bruscamente e passa por um máximo é conhecido por ressonância ferromagnética. Os materiais ferrimagnéticos, como as ferritas, apresentam comportamento idêntico. A potência de microondas absorvida pela ferrita está diretamente ligada à parte imaginária da suscetibilidade magnética, ou parte imaginária da permeabilidade complexa [30].

A frequência de ressonância do material pode ser expressa por uma relação onde se leva em consideração apenas sua energia de anisotropia (ou campo de anisotropia), H_a relacionada com a constante de anisotropia K_1 e a magnetização de saturação

(Equação 10). Substituindo a Equação (10) na Equação (8) e fazendo $\mathbf{v} = 2\mathbf{p}f$, resultará na Equação (11).

$$H_a = 2K_1/M_s \quad (10)$$

$$2\mathbf{p}f = 2\mathbf{g}K_1/M_s \quad (11)$$

Desta forma, o aumento da constante de anisotropia aumentará a frequência de ressonância na ferrita. Por outro lado, o aumento de K_1 reduzirá a permeabilidade no material (Equação 12).

$$\mathbf{m} = M_s^2 / (3 K_1) \quad (12)$$

Das equações (11) e (12) chega-se à equação (13) conhecida como fórmula de Snoek [31] que relaciona a permeabilidade inicial com a frequência de ressonância. O lado direito desta equação é uma constante e depende da estequiometria do material [32]. O lado esquerdo é conhecido como “limite teórico de Snoek”.

$$(\mathbf{m}_i - 1) f_r = 4\mathbf{g}M_s/3 \quad (13)$$

2.8 – Ferritas policristalinas

A permeabilidade de uma ferrita policristalina aumenta com o aumento do tamanho de partícula. Esta permeabilidade das ferritas policristalinas pode ser descrita pela superposição dos mecanismos de magnetização de rotação de spin e a movimentação da parede de domínio [33].

$$\mathbf{m} = I + X_{spin} + X_{dw} \quad (14)$$

onde X_{spin} e X_{dw} são a suscetibilidade magnética do spin e do movimento de parede de domínio, respectivamente. Para partículas de mono-domínio, a contribuição do movimento de parede de domínio é inexistente.

Ferritas policristalinas que possuem partículas submicrométricas comportam-se como partículas mono-domínio. Além da influência do tamanho de partícula sobre a mobilidade de parede de domínio, a porosidade do material é também crítica em reduzir o resultado da resposta rotacional em baixos valores de permeabilidade. Contudo a baixa permeabilidade destes materiais pode ser atribuída a inexistência de contribuição da mobilidade da parede de domínio. Em contraste a isto uma alta permeabilidade é observada pelas ferritas policristalinas onde há presença de partículas com alguns micrômetros [34]. As propriedades magnéticas (magnetização e permeabilidade) são dependentes do movimento da parede de domínios e, portanto quanto maior o tamanho do grão mais fácil será este deslocamento [35].

Albuquerque *et al* [36] reivindicam a existência de um tamanho de partícula crítico, próximo a 40 nm, que apresenta mono-domínio magnético, mas que é propenso a transformar-se em multidomínio magnético. Neste estágio de transição, tanto o mecanismo de mobilidade da parede de domínio como de rotação de spin atuam no processo de magnetização. Os resultados do trabalho também indicam que a força coerciva alcança um máximo que pode conduzir a uma histerese de atenuação alta e um comportamento absorvedor.

2.9 - Ferrita Ni-Zn

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 são espinélios de estrutura cúbica, isomórficos ao mineral $MgAl_2O_4$, tendo a forma geral AB_2O_4 e parâmetro de rede na faixa de 0,834 a 0,844 nanômetros. Os íons de oxigênio formam uma rede aniônica densamente empilhada de face centrada com íons metálicos assumindo posições intersticiais como vista na Figura 2.3.

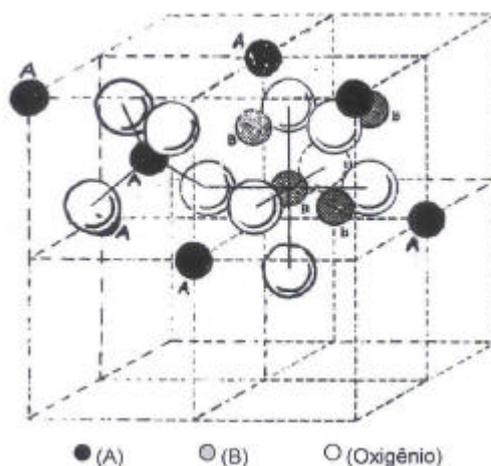


Figura 2.3 – Estrutura cúbica Espinélio.

Os íons metálicos podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos intersticiais: tetraédricos (ou sítios 8a), onde cada íon metálico encontra-se rodeado por 4 íons de oxigênio; e octaédricos (ou sítios 16d), com cada íon metálico rodeado por 6 íons de oxigênio.

A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e

tetraédricos. As ferritas de Ni-Zn exibem uma magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo. As características dos materiais ferrimagnéticos se assemelham as dos ferromagnéticos, sendo a magnetização espontânea resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos [17].

Se todos os íons metálicos divalentes (Me^{2+}) estiverem ocupando o sítio tetraédrico e o Fe^{3+} os sítios octaédricos, a estrutura cristalina será chamada de espinélio normal. Se os íons Fe^{3+} estiverem divididos igualmente entre os sítios octaédricos e tetraédricos e todos os Me^{2+} ocuparem os sítios octaédricos, a estrutura passa a ser conhecida como espinélio inverso. As ferritas de Ni-Zn são uma combinação destas duas estruturas.

Os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} tendem a ocupar respectivamente os sítios octaédricos e tetraédricos, permitindo a variação das propriedades intrínsecas do material por meio da manipulação da estequiometria desses cátions. Esta característica é que torna a ferrita Ni-Zn um material tão interessante científica e tecnologicamente. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos [17, 35]. Segundo Hahn [37], a ferrita Ni-Zn apresenta os maiores valores de μ_i quando as frações de níquel e zinco são iguais (0,5/0,5). Contudo outros autores [11] admitem a ocorrência dos melhores valores de magnetização em frações de níquel entre 0,3 e 0,6 condicionados aos aspectos microestruturais. Estes resultados motivam a busca de um valor para x na fórmula $Ni_{1-x}Zn_x Fe_2 O_4$ de modo a obter um material que possua elevada perda de energia e com possibilidade de ser aplicado como absorvedor de microondas.

2.10– Síntese da Ferrita Ni-Zn por combustão

O método convencional de preparação de pós cerâmicos de ferritas Ni-Zn é por meio de reação no estado sólido de óxidos e carbonatos. Estes compostos são misturados estequiometricamente, calcinados em atmosfera ambiente ou de oxigênio a temperaturas elevadas e por longo tempo. Para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Embora simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas e alteração na estequiometria.

Há também uma variedade de métodos químicos por via úmida reportados como alternativa para a geração de pós cerâmicos ultra-finos e homogêneos, mas estes apresentam etapas de processo complexas e rendimento de reação baixo. Esses fatores desfavoráveis provocados por esses métodos são inexistentes no método de síntese por combustão sem adição de água.

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, dos seus grãos: tamanho médio, porosidade e contornos de grão. A microestrutura pode ser controlada pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) [35].

A avaliação do contorno de grão nas ferritas é importante, pois por meio do controle da espessura e tamanho de contornos de grãos é possível controlar os mecanismos de perdas (perdas histerese e parasita) e a alta permeabilidade. O tamanho de grão, a porosidade e a fase do contorno de grão influenciam também a estrutura do domínio (largura da parede) e mobilidades dessas paredes [38].

Cheng *at al* [39] investigaram os efeitos que o tamanho de partícula das ferritas de Ni-Zn exercem sobre as propriedades magnéticas e absorção de microondas. Experimentos demonstraram que nanopartículas, ao redor de 40 nm, apresentam maior perda de reflexão do que os pós de tamanho micrométrico e menores que 25 nm. Este tamanho de partícula foi obtido por meio do método de combustão de misturas de nitratos metálicos com uréia sem adição de água.

Fácil, segura e rápida para produção de pós cerâmicos, a técnica possui como vantagens requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos. A alta temperatura da chama de combustão também favorece a eliminação de substâncias voláteis, promovendo pureza aos produtos.

O método de combustão apresenta ainda características interessantes como simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água ou solventes orgânicos.

Os conceitos termodinâmicos, usados na química dos propelentes e explosivos, dão o suporte técnico à síntese por meio de combustão. Da mesma forma que ocorre na propulsão, a reação advém de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia como agente redutor [40].

Costa [40] obteve em seu experimento pós de ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com valores de 0,3, 0,5 e 0,7 para x. Em seu experimento foi constatado, como fase majoritária, a ferrita Ni-Zn e traços de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) para valores de 0,5 e 0,7 de x. Entretanto, para $x = 0,3$ foi observada apenas a fase cristalina da ferrita Ni-Zn.

O gráfico da Figura 2.4 obtido por Costa [40] apresentou uma evolução da temperatura e o tempo de combustão em relação à fração de Zn^{2+} na mistura redutora.

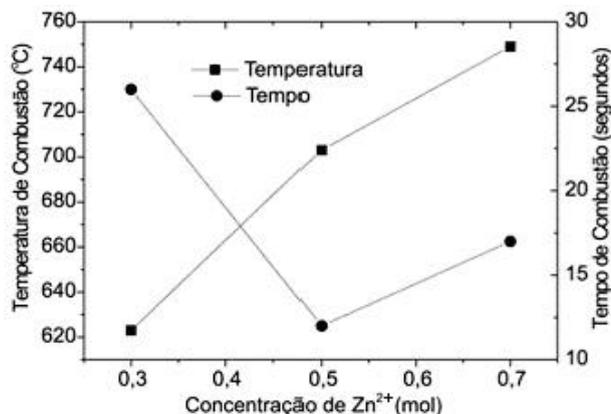


Figura 2.4 – Tempo e temperatura de combustão em função da concentração de Zn^{2+} [40].

Estes resultados indicam que, apesar de o sistema, com menor quantidade de Zn^{2+} , ter apresentado menor temperatura de combustão ($623 \pm 2^\circ C$) comparada com os valores de temperatura para os demais sistemas ($703 \pm 2^\circ C$ e $749 \pm 2^\circ C$), o maior tempo de chama de combustão do sistema com $x = 0,3$ contribuiu fortemente para a completa formação da fase cristalina da ferrita Ni-Zn [40].

O método por combustão foi empregado de maneira inovadora por Chyi *et al* [41] para preparar pós de óxidos de cerâmicas eletrônicas. Foram testados cinco compostos orgânicos (glicina, uréia, alanina, ácido cítrico e carbohidrazina), que desempenharam o papel de combustível, misturados com os nitratos metálicos, que após desidratação, foram queimados em atmosfera ambiente.

A novidade da técnica foi não utilizar água para a formação das soluções dos respectivos nitratos. Os resultados experimentais demonstraram que o método é

eficiente, rápido e econômico comparado com os demais em uso. A viabilidade e simplicidade o tornam atraente para produção de ferritas em grande escala.

2.11- Compósitos de ferritas

Desde que sistemas cerâmicos tornaram-se muito estudados e apresentando vasta informação disponível na literatura com respeito a várias propriedades [10], as ferritas têm sido incorporadas em matrizes cuidadosamente e sob condições rígidas de preparação para obtenção da performance requerida do compósito final [11].

Pelo fato de as propriedades magnéticas dependerem de fatores microestruturais como tamanho de grão, estrutura cristalina, homogeneidade da microestrutura e porosidade, as ferritas policristalinas possuem muito bom desempenho magnético. Johnson e Visser [42] explicam o comportamento da permeabilidade em ferritas policristalinas considerando o tamanho de grão e a espessura de contornos de grãos a qual foi considerada como fonte de campos desmagnetizantes na amostra.

Funcionando da mesma forma que a região de contorno de grão, uma matriz dielétrica em um compósito de ferrita com polímero, também não apresenta propriedades magnéticas. A partir de uma determinada concentração da carga de ferrita, a matriz atua como “gaps” servindo como pontos desmagnetizantes. Isto implica em afirmar que é possível alcançar com os compósitos, um desempenho semelhante àquela da ferrita policristalina, com a vantagem de possuir flexibilidade para revestir superfícies de muitas estruturas [17].

Verma et al [43] testando compósitos com diferentes carregamentos de resina epóxi e ferrita de níquel zinco, com variadas razões de Ni/Zn, observaram que a frequência de ressonância em compósitos é mais alta do que a frequência de ressonância

das ferritas sinterizadas, estando de acordo com a Regra de Snoek. Além disso, a componente de perda m'' aumenta como resultado da defasagem entre a magnetização e o campo aplicado. Desta forma os aumentos da m'' e da $\tan\delta = (m''/m')$ acompanharão o aumento da carga de ferrita no compósito.

A tangente de perda ($\tan\delta$) observada nos compósitos é maior que aquelas encontradas em ferritas sinterizadas. As perdas maiores são atribuídas à presença de duas fases diferentes no compósito. A tangente de perda maior é observada nas composições de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os compósitos com proporção de 80/20 de ferrita e resina epóxi exibiram maior $\tan\delta$ do que as outras composições contendo menor teor de ferrita [44].

A equação de mistura simples da forma geral

$$M_s = W_1 M_{s1} + W_2 M_{s2} \quad (15)$$

pode ser aplicada para avaliar a magnetização de saturação de compósitos. Aqui W_1 é a fração em peso da carga, M_{s1} a magnetização da carga, W_2 a fração em peso da matriz e M_{s2} a magnetização da matriz. Desde que a matriz não seja magnética esta equação é reduzida a forma

$$M_{rfc} = W_1 M_s \quad (16)$$

Esta consideração foi feita por Anantharaman *et al* [11] que estudaram os parâmetros de saturação de magnetização M_s , coercividade (H_c) e M_r/M_s para várias composições de cargas cerâmicas e para vários compósitos (RFC) em borracha butílica (BR) e borracha natural (NB) com variados teores de ferritas de Ni-Zn (NZF). A partir

dos dados de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), os autores conceberam os gráficos representativos para a relação entre a magnetização de saturação M_s versus a fração x de Zn e para a relação entre M_s versus a fração x de Zn para vários carregamentos do RFC.

Os valores de M_s medidos no experimento de Anantharaman estão de acordo com os calculados a partir da Equação (18).

O autor percebeu que a magnetização M_s versus composição x para NZF em borracha natural e borracha butílica seguem o perfil Gaussiano.

$$M_{rfc} = (1+0.2x) \cdot M_{cer.max} \cdot W_1 \exp[-0,5 (x-x_0)^2/b^2] \quad (17)$$

onde b é constante, $M_{cer.max}$ e x_0 são a magnetização de saturação máxima da carga cerâmica e seu conteúdo de zinco, respectivamente. Os M_{rfc} para NZF em NR e BR são calculados com b igual a 0,26. Os valores calculados e observados foram perfeitamente coerentes. A equação requer apenas a magnetização, em particular, da fração x que apresenta a máxima magnetização.

Os resultados são apresentados na Figura 2.4 para compósitos de NZF. Esta equação de mistura requer valores de magnetização correspondentes a todos os valores da fração de Zn da carga, visando determinar antecipadamente as propriedades magnéticas do compósito.

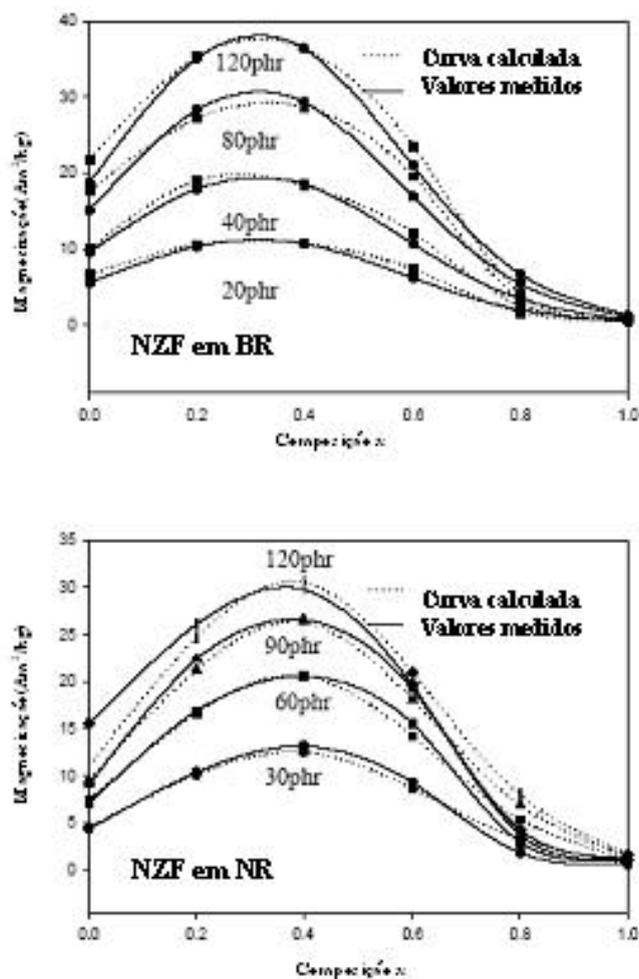


Figura 2.4 - Valores de magnetização medidos e calculados para NZF em BR e NR [11].

Também a avaliação de H_c para compósitos contendo NZF mostrou que o H_c dos RFC iguala ao H_c do respectivo componente cerâmico (Figuras 2.5 e 2.6). Isto significa que os RFC podem ser ajustados com valores apropriados de M_s e H_c por meio de uma escolha criteriosa da carga pertencente a uma determinada série. A fração mássica pode ser acrescida para obtenção do M_s requerido usando a Equação (16).

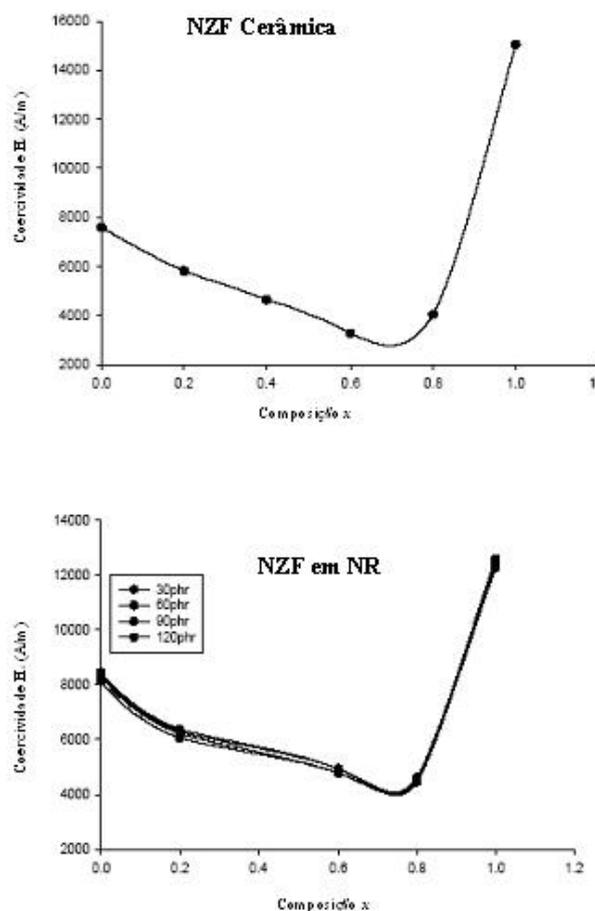


Figura 2.5 - Variação da coercividade com a composição para a cerâmica NZF e RFC contendo NZF [11].

Deve-se tomar o cuidado para não exceder o carregamento além do limite de percolação. Os experimentos com NZF em NR e BR não alcançaram o limite de percolação com um carregamento de até 120 partes por 100 unidades de borracha (“phr”). A Equação (17) pode ser empregada para determinar previamente as propriedades magnéticas de um compósito contendo uma ferrita mista exibindo uma Gaussiana para x versus M_s . Foi constatado que o M_s pôde ser selecionado em uma série de ferritas mistas mostrando uma magnetização máxima em $x = 0,4$ ou $x = 0,6$ e que o M_s do RFC pode ser modulado pela escolha do carregamento apropriado [11].

2.12 - Matrizes elastoméricas para compósitos com ferrita

Matrizes elastoméricas têm sido muito utilizadas para confeccionar compósitos com ferritas, produzindo dispositivos absorvedores de microondas. Os critérios para a escolha destes polímeros são baseados na flexibilidade, moldabilidade e garantia de uma boa constante dielétrica. Bons resultados foram obtidos com compósitos formados por diferentes polímeros. Anantharamam [11] com borracha natural e butílica, Verma [43] com epóxi, Cheng [39] com poliuretano térmico e Pinho [45] com policloropreno são alguns exemplos de estudo destes compósitos como dispositivos absorvedores de microondas.

A diferença a ser considerada entre estes trabalhos é o fato de utilizar-se, algumas vezes, percentuais diferentes de carregamento das ferritas na matriz.

Segundo Verma et al [43], para estes dispositivos quanto maior a carga de ferrita no compósito maior a tangente de perda $\tan \delta = (\mathbf{m}'/\mathbf{m})$, o que implica em menor reflexão. Apesar de haver uma busca por obter sempre um carregamento elevado, este é muitas vezes limitado pela capacidade do elastômero de incorporar a carga e também pelo efeito de percolação. A ocorrência deste efeito indica uma mudança no estado de dispersão da carga no polímero, onde a presença excessiva de aglomerados dá lugar à formação de uma rede, que facilita a interação elétrica no compósito, aumentando a condutividade elétrica.

2.13 - Borracha de silicone

Silicones são elastômeros inorgânicos com o Silício na cadeia principal combinado principalmente com oxigênio. Estes compostos foram descobertos no final

do século XIX. Estes polímeros se mantiveram como curiosidade científica até a década de 40. São fabricados a partir da areia de sílica e do cloreto de metila, não derivando essencialmente do petróleo. Seu nome vem da denominação dada por F.S. Kipping por achar que eram as cetonas dos compostos silícicos (do inglês: Silicon + Ketone) possui atualmente cerca de 5.000 tipos e variadas aplicações [46].

Os polímeros de silicone são formados pela policondensação de silicóis com a perda de água, dando origem aos siloxanos. O tipo principal é constituído de cadeias lineares de átomos de silício e oxigênio alternados (siloxanas) com radicais metila ligados aos átomos de silício, conforme a estrutura química abaixo apresentada na Figura 2.7. R_1 e R_2 são usualmente os radicais orgânicos: metil, fenil, vinil, fluoropropil, hidroxila, halogênio [46].

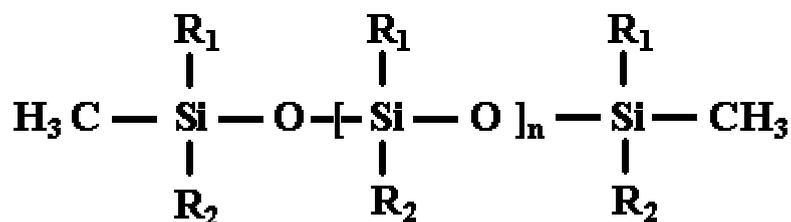


Figura 2.6 - Representação da estrutura química do silicone.

Há dois tipos de silicones quanto ao modo de cura: Monocomponentes e bi-componentes que podem ser de baixa e alta densidade [46].

Os elastômeros de silicone monocomponentes vulcanizam à temperatura ambiente e sua cura ocorre pelo contato com a umidade do ar. Durante esse processo são liberadas pequenas quantidades de ácido acético, metanol, aminas ou oximas, dependendo do reticulante utilizado [46].

Os diversos tipos de silicone são conhecidos pelas suas propriedades lubrificantes, resistência à água e altas temperaturas. As graxas e pastas de silicone são

originadas destes óleos e caracterizadas pela resistência que oferecem às altas temperaturas além de ótima hidro-repelência [46].

Entre os silicones bicomponentes encontram-se os géis, gomas e borrachas que sofrem vulcanização a frio (RTV) ou a quente (HTV), com catalisadores ou radiação. Uma das aplicações para esta variação do produto é o encapsulamento de peças e componentes eletro e eletrônicos [46].

Nenhum outro elastômero supera a borracha de silicone no intervalo de temperatura de seu emprego, sem perder as características. Esta propriedade de baixa sensibilidade a mudança de temperatura juntamente com boa característica dielétrica tornam este elastômero de grande atrativo comercial. Esta larga faixa de possibilidade de emprego é alcançada sem plastificantes. A ausência de tais aditivos, freqüentemente voláteis, contribui para o longo tempo de vida útil [47].

Cargas e agentes de cura incorporados devem ser escolhidos de maneira criteriosa, levando em consideração a temperatura de exposição do material resultante. Negro de fumo, por exemplo, gaseifica em torno de 200°C. O óxido de titânio exerce menor reforço do que o carbono, mas resiste a temperaturas mais altas. A sílica também é uma carga utilizada para aumentar a resistência a tração da borracha de silicone. Um fato muito importante é a possibilidade de interferência da carga na cura da borracha, como ocorre com o negro de fumo [47].

Assim como outros elastômeros, as propriedades de cura são dependentes de uma variedade de fatores como a escolha da carga, a proporção da carga usada e as próprias condições de cura. Em geral as propriedades mais significativas das borrachas de silicone são: bom desempenho dielétrico, estabilidade a altas temperaturas, resistência a ambientes agressivos (atmosfera marinha), flexibilidade a baixas temperaturas e resistência a óleos lubrificantes [47].

Mediante o exposto, possíveis combinações entre cargas sólidas em pó e um sistema de cura por catalisador a frio, a base de borracha sintética de silicone, podem ser preparadas de acordo com a presente necessidade de utilização deste trabalho, devendo ser considerado o compromisso entre as condições de processamento e as propriedades do material vulcanizado. O compósito de ferrita-silicone obtido foi produzido com borracha de silicone bicomponente SQ 8000/4M e catalisador Silacat 70 doados pela SILAEX QUÍMICA LTDA.

2.14 - Medida de refletividade de materiais (Avaliação da absorção de microondas)

As principais técnicas para determinação de propriedades elétricas e magnéticas, para os diferentes tipos de materiais absorvedores na frequência de microondas, consistem de medidas em espaço aberto (câmara anecóica) [48, 49] e por guia de ondas ou linhas coaxiais [50, 51].

Desta forma, este ensaio constitui a principal ferramenta para a avaliação do desempenho dos materiais absorvedores de microondas. As medidas mostram se o material absorve a onda eletromagnética na faixa de frequência em estudo.

A técnica de medida de permeabilidade e permissividade empregada neste trabalho é a atualmente utilizada na Divisão de Física Aplicada do Instituto de Estudos Avançados (IEAV) no Centro Tecnológico Aeronáutico (CTA) em São José dos Campos. A técnica por linhas de transmissão, conhecida também como “Método de Transmissão /Reflexão (T/R)” pode ser conduzida em guia de ondas ou linhas coaxiais. Esse método apresenta as vantagens prática e econômica sobre o “Método em Espaço Aberto” por utilizar apenas pequenas quantidades de material na preparação de amostras.

Os problemas encontrados em medidas por linhas de transmissão são provenientes de erros sistemáticos e imperfeições na conformação de amostras. Estas últimas têm efeitos mais prejudiciais nas linhas coaxiais como meio eletromagnético, pois as amostras de geometria cilíndrica demandam um maior apuro nas técnicas de conformação do que as amostras planas e delgadas.

O método adotado no IEAV, de linhas de T/R coaxiais, é aplicado em amostra toroidal com dimensões de 7,0 mm de diâmetro externo, 3,0 mm de diâmetro interno e comprimento 12,0 mm que é acomodada em uma célula de linha de transmissão conforme ilustra a Figura 2.8. Os parâmetros de espalhamento são medidos num analisador automático de redes modelo 8722ES e uma linha coaxial padrão 2,4 mm, modelo 85057B, da HP/Agilent na faixa de 2 a 12 GHz. As equações de espalhamento relevantes relatam os parâmetros de dispersão medidos para permissividade e permeabilidade do material de acordo com as equações de Nicolson-Ross [52]. Neste enfoque é admitido que os materiais, a serem testados, são isotrópicos, homogêneos e no estado desmagnetizado caso contrário, várias medidas serão tomadas de cada amostra e considerada a média como resultado.

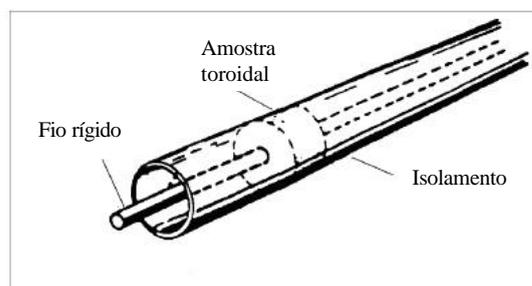


Figura 2.7 – Ilustração de uma célula coaxial de linha de transmissão.

2.14.1 – Linhas de transmissão

As linhas de transmissão são um dos modos existentes para transferir energia eletromagnética em microondas. Ela é construída de material condutivo e possui forma circular em sua secção reta, conforme ilustra a Figura 2.9.

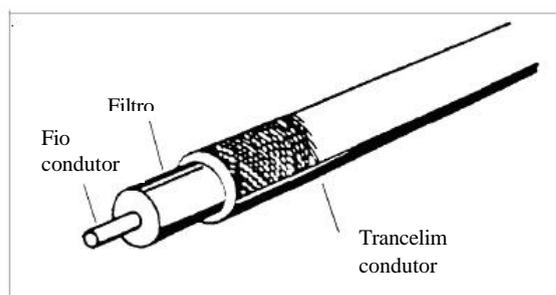


Figura 2.8 – Ilustração de linha coaxial.

O analisador de redes é usado para medir a magnitude e a fase de resposta das amostras sob teste pela comparação dos sinais incidentes com sinais transmitidos pelas amostras que refletem a partir de seu sinal de entrada ("input"). A montagem ("set-up") para estas medidas é apresentada na Figura 2.10.

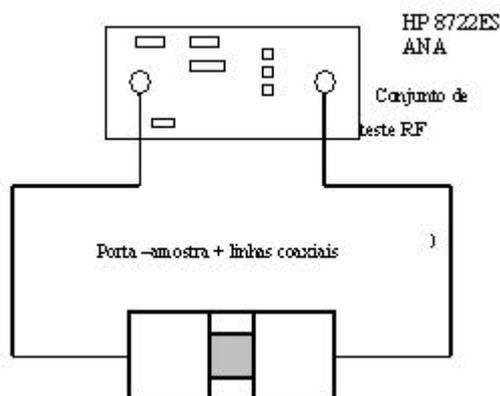


Figura 2.9 - Montagem utilizada nas medidas de Refletividade

As medidas são feitas por um sistema de analisador de redes HP 8722ES mais um sintetizador de varredura e um HP 85057B dispositivo para os parâmetros S. A precisão e a reprodutibilidade dos resultados referentes às medidas de S_{11} e S_{21} , podem ser alcançadas por meio de uma calibração eficiente.

Para a medida da permissividade (ϵ^*) e permeabilidade (μ^*) complexas neste sistema, o porta-amostra deverá acomodar a amostra muito bem moldada no seu interior. Os parâmetros ϵ^* e μ^* são calculados a partir dos parâmetros de espalhamento da correspondente linha de transmissão. A Figura 2.11 apresenta as dimensões físicas da amostra padronizada para medidas neste sistema.

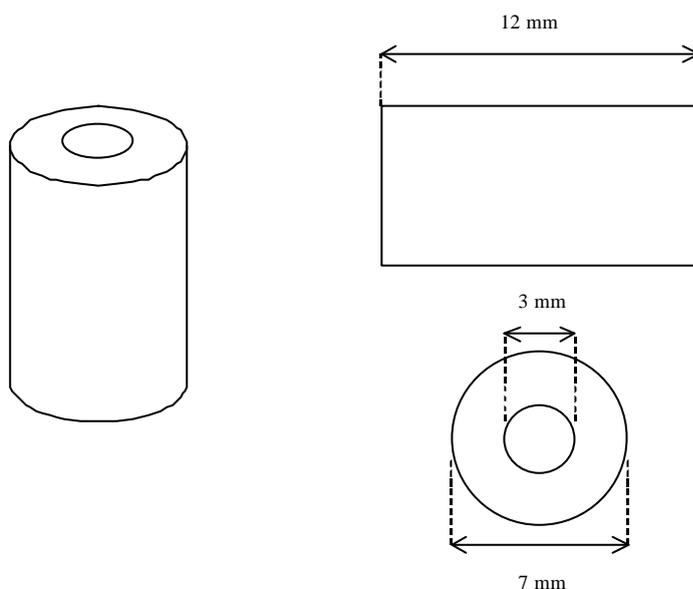


Figura 2.10 – Dimensões da amostra toroidal.

2.14.2 - Determinação da Permissividade e da Permeabilidade utilizando-se linhas coaxiais

A Figura 2.12 ilustra como é uma medição T/R através do emprego de uma linha coaxial. A amostra é colocada na célula e submetida a um campo eletromagnético incidente [53]. As distribuições dos campos elétricos incidentes (inc) e refletido (ref) são indicadas nas regiões I, II e III. As portas 1 e 2 denotam a calibração das posições do plano de referência. Considera-se que: a propagação na linha é na direção x .

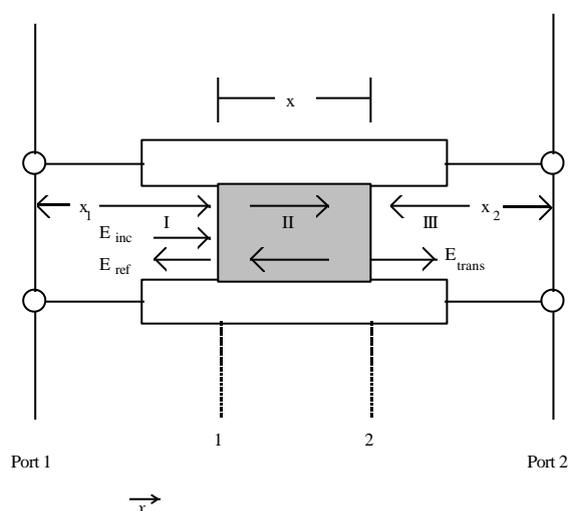


Figura 2.11 - Medição T/R através do emprego de uma linha coaxial

As equações utilizadas no método T/R, através do emprego de uma linha coaxial encontram-se abaixo relacionadas, onde as equações de espalhamento são deduzidas a partir de um análise dos campos elétricos nas interfaces da amostra. A distribuição espacial dos campos elétricos E_I , E_{II} e E_{III} (com tempo de dependência de $exp(j\omega t)$) nas regiões I, II e III são:

$$E_I = \exp(-\mathbf{g}x) + C_1 \exp(\mathbf{g}x) \quad (18)$$

$$E_{II} = C_2 \exp(-\mathbf{g}x) + C_3 \exp(\mathbf{g}x); \quad (19)$$

$$E_{III} = C_4 \exp(-\mathbf{g}x) \quad (20)$$

$$\mathbf{g} = j \sqrt{\frac{\mathbf{w}^2 \mathbf{m}_r^* \mathbf{e}_r^*}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\mathbf{l}_c^2}} \quad (21)$$

$$\mathbf{g}_0 = j \sqrt{\frac{\mathbf{w}^2}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\mathbf{l}_c^2}} \quad (22)$$

$$\mathbf{e}^* = [\mathbf{e}'_r - j\mathbf{e}''_r] \mathbf{e}_0 = \mathbf{e}^*_r \mathbf{e}_0 \quad (23)$$

$$\mathbf{m}^* = [\mu'_r - j\mathbf{m}''_r] \mathbf{m}_0 = \mathbf{m}^*_r \mathbf{m}_0 \quad (24)$$

$$j = \sqrt{-1},$$

c = velocidade da luz

\mathbf{w} = frequência angular,

\mathbf{l}_c = comprimento de onda de corte,

\mathbf{e}_0 = permissividade do vácuo,

\mathbf{m}_0 = permeabilidade do vácuo,

\mathbf{e}^*_r = permissividade complexa relativa ao vácuo

\mathbf{m}^*_r = permeabilidade complexa relativa ao vácuo

As constantes C_i são determinadas a partir das condições de contorno que pelo campo elétrico são a continuidade das componentes tangenciais nas interfaces. Estes

componentes podem ser calculados pelas equações de Maxwell considerando-se um campo elétrico com apenas um componente transversal. A condição de contorno sobre o campo magnético requer que nenhuma corrente de superfície seja gerada, de tal forma que, a componente tangencial do campo magnético deve ser contínuo através da interface [53].

Em relação a um dispositivo de 2 portas, as expressões para os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) são obtidas solucionando as Equações (25), (26) e (27) sob as condições de contorno. É suposto que $S_{12} = S_{21}$. Para uma amostra em um guia de onda onde x_1 e x_2 são as distâncias entre os planos de referência de calibração e as extremidades da amostra, utilizam-se as equações abaixo relacionadas:

$$S_{11} = R_1^2 \frac{\Gamma(1 - z^2)}{1 - \Gamma^2 z^2} \quad (25)$$

$$S_{22} = R_2^2 \frac{\Gamma(1 - z^2)}{1 - \Gamma^2 z^2} \quad (26)$$

$$S_{21} = R_1 R_2 \left[\frac{z(1 - \Gamma^2)}{1 - \Gamma^2 z^2} \right] \quad (27)$$

$$R_1 = \exp(-\mathbf{g}_0 x_1) \quad (28)$$

$$R_2 = \exp(-\mathbf{g}_0 x_2) \quad (29)$$

R_1 e R_2 são as expressões do plano de referência

O coeficiente de transmissão Z é dado pela Equação:

$$Z = \exp(-\mathbf{g}x) \quad (30)$$

O coeficiente de reflexão na interface é definido por:

$$\Gamma = \frac{\frac{\mathbf{g}_0}{\mathbf{m}_0} - \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{m}^*}}{\frac{\mathbf{g}_0}{\mathbf{m}_0} + \frac{\mathbf{g}}{\mathbf{m}^*}} \quad (31)$$

Considerando-se o fato de que a amostra deve estar ocupando totalmente o volume da célula, pode-se supor que x_1 é zero e conseqüentemente R_1 é igual a 1.

2.14.3 - Algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW)

Nicolson & Ross, 1970 e Weir, 1974, combinaram as equações para S_{11} e S_{12} e desenvolveram a fórmula para o cálculo da Permeabilidade e Permissividade de um material [52, 53].

No algoritmo NRW, o coeficiente de reflexão é dado por:

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad (32)$$

$$X = \frac{1 - V_1 V_2}{V_1 - V_2} \quad (33)$$

e

$$V_1 = S_{21} + S_{11} \quad (34)$$

$$V_2 = S_{21} - S_{11} \quad (35)$$

onde: X e V são variáveis auxiliares.

Na solução de NRW, os parâmetros S devem ser rebatidos para o plano das faces da amostra para que o retardamento do grupo correto seja calculado. A equação (32) é calculada assumindo que $|\Gamma| \leq 1$. O coeficiente de transmissão z é dado pela Equação (36).

$$z = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21}) \Gamma} \quad (36)$$

A permeabilidade é dada pela Equação (37).

$$\mathbf{m}_{\Gamma}^* = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma) \Lambda \sqrt{\frac{1}{\mathbf{I}_0^2} - \frac{1}{\mathbf{I}_c^2}}} \quad (37)$$

onde \mathbf{l}_0 é o comprimento de onda no espaço livre e \mathbf{l}_c é o comprimento de onda de corte.

Λ é calculado a partir da Equação (38).

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[\frac{1}{2 \mathbf{k}} \ln \left(\frac{1}{Z_1} \right) \right]^2 \quad (38)$$

A permeabilidade é dada pela Equação (39).

$$\mathbf{e}_r^* = \frac{\mathbf{l}_0^2}{\mathbf{m}_r^*} \left[\frac{1}{\mathbf{l}_c^2} - \left[\frac{1}{2 \pi x} \ln \frac{1}{z} \right]^2 \right] \quad (39)$$

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

3.1.1- Reagentes

Tabela 3.1 – Materiais utilizados na obtenção de pós por reação de combustão

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Ferro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	VETEC
Nitrato de Zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	98%	VETEC

Para o processamento dos compósitos de silicone com ferritas foi ainda utilizado:

Borracha de silicone bicomponente SQ 8000 - procedência SILAEX QUÍMICA

3.1.2 – Aparatos de laboratório

Bandeja circular de aço inox com 25 cm de diâmetro.

Becher de 150 e 1000 ml.

Chapa para aquecimento com agitação magnética Corning Heat.

3.1.3 – Equipamentos

Os equipamentos estão relacionados com a respectiva localização:

Analisador Vetorial de Redes – Parâmetros S - 50 MHz a 40 GHz modelo HP 8722ES e um Kit de verificação de amostras modelo 85057B, da HP/Agilent. - Divisão de Física Aplicada do Instituto de Estudos Avançados (IEAV) no Centro Tecnológico Aeronáutico (CTA).

Balança analítica digital Mettler AE-2000 - Laboratório de Tecnologia de Materiais Cerâmicos do IPqM.

Difratômetro de Raios-X, MOD PW3040/60 X'PERT PRO – Panalytical Philips - Laboratório de Tecnologia do Pó do (INT)

Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X: S4-EXPLORER - Bruker-axs do Brasil - Laboratório da Coordenação de Análises Minerais – Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM.

Forno de Alta Temperatura, Thermolyne, Mod. 46200 - Laboratório de Tecnologia de Materiais Cerâmicos do IPqM.

Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) da EG & G Princeton Applied Research, Mod. 4500 acoplado ao Vibrador de Amostra EG&G e controlado por computador 386 da IBM - Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física (IF/UFRJ).

Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM), JEOL JMS 6460 LV e EDS X500 Mod 6713A - Laboratório de Microscopia Eletrônica (PEMM/COPPE).

3.2 – Métodos

O trabalho foi realizado em dois segmentos. Cada um consistiu de atividades de produção e caracterização de materiais. O primeiro segmento foi o da produção dos pós de ferritas enquanto ao segundo coube a conformação de compósitos. Ambos foram submetidos as suas respectivas caracterizações.

A etapa de produção dos pós de ferritas da série $Ni_{1-x} Zn_x Fe_2 O_4$ constou da síntese por combustão de quatro composições, aplicando a cada uma delas um tratamento térmico obtendo-se pós recozidos. Os produtos da síntese foram submetidos à caracterização das fases e a determinação da composição, microestrutura e caracterização magnética.

A conformação de compósitos constou do carregamento de borracha de silicone bicomponente com os pós resultantes do recozimento e a subsequente moldagem em forma de toróide. Os corpos de prova toroidais foram submetidos à avaliação de desempenho, como absorvedor de microondas.

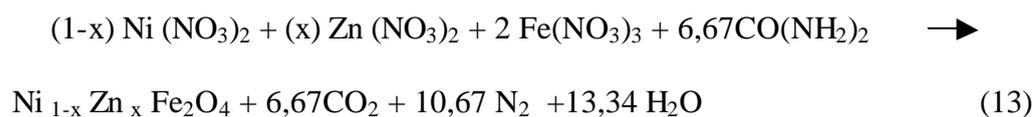
3.2.1 – Produção das ferritas da série Ni-Zn pelo método de combustão

A síntese da ferrita Ni-Zn foi obtida pelo processo de combustão proposto por Chyi-Ching *et al* [41], que se resume na queima de uma mistura dos nitratos metálicos e a uréia sem adição de água, numa apropriada estequiometria e numa relação molar oxidante/redutor igual a um. A proporção dos íons metálicos atendeu aos valores de x variando de 0,1 no intervalo de 0,4 a 0,7 (Tab. 3.2).

Tabela 3.2 – Massas de reagentes empregadas para produção de 100g das respectivas ferritas

Para produzir 100 g	Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	Zn (NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O (g)	Uréia CO(NH ₂) ₂ (g)
Ni _{0,3} Zn _{0,7} Fe ₂ O ₄	37,64	88,91	344,92	168,23
Ni _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	50,31	76,42	345,83	168,70
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	63,07	63,84	346,86	169,18
Ni _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	75,89	51,21	347,75	169,66

Foram produzidas cerca de 33 g de produto numa única batelada de cada uma das ferritas da série Ni_{1-x} Zn_x Fe₂ O₄. Dentro de um becher de 1000 ml foram adicionados os nitratos dos metais mais a uréia, nas massas previamente definidas para a composição desejada do produto final e na estequiometria exata para o consumo completo do oxigênio do oxidante (nitratos) pelo reagente orgânico redutor (uréia). A mistura foi homogeneizada manualmente com bastão de vidro sob calor. A substância líquida resultante foi transferida para uma bandeja de aço inox que já se encontrava aquecida a 400 ° C. A mistura foi levada até a secura com posterior ignição sob atmosfera ambiente dentro de uma capela devido ao grande volume de gases produzidos. Após a completa combustão dos produtos a equação pode ser expressa como:



A reação produziu flocos porosos de aglomerados muito macios (friáveis), facilmente desaglomerados em um processo de cominuição em gral e pistilo.

Considerando as influências de tratamento térmico no tamanho de grãos, consolidação das fases e propriedades magnéticas, os pós de cinzas da combustão foram recozidos a 500° C durante uma hora para alcançarem um tamanho de partícula maior seguindo procedimento realizado por Cheng *et al* [39].

3.2.2 – Produção das amostras de compósitos

A porção de pó recozido de cada composição de ferrita, proveniente da síntese, foi impregnada em borracha de silicone nos carregamentos de 100 phr (= 50% em peso) e 200 phr (= 66,7% em peso). Este procedimento, que vislumbrou um compósito com melhor desempenho absorvedor, teve o objetivo de manter a maior razão de mistura, respeitando a capacidade do elastômero em incorporar a carga e o limite de percolação do compósito.

O limiar de percolação, caracterizado pelo aumento na condutividade, indica uma mudança no estado de dispersão da carga no polímero, onde a presença de aglomerados dá lugar à formação de uma rede, que facilita a interação elétrica no compósito. Não houve ensaios para determinar o limite de percolação do sistema [45]. O critério para estabelecimento da razão do carregamento baseou-se nos resultados satisfatórios obtidos por Cheng [39], Bueno [17] e Pinho [45], com carregamentos de 400 phr (= 80% em peso).

A preparação do compósito foi efetuada em um bécher de 150 ml com adição dos pós sobre a mistura do silicone com o catalisador. A composição resultante foi homogeneizada manualmente com um bastão de vidro e conformada em um molde com corpo de teflon e um eixo de aço inox conforme apresentados na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Molde para confecção dos toróides de compósito.

Os corpos de prova foram obtidos na forma de toróides com 12,0 mm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro interno e 7,0 mm de diâmetro externo. Estes toróides foram submetidos a teste de desempenho como absorvedor de microondas.

3.2.3– Caracterização das ferritas da série Ni-Zn e de seus compósitos

3.2.3.1 – Difração de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-X é utilizada para a identificação das fases e caracterização do produto obtido mediante determinação das distâncias interplanares e intensidades relativas e comparação dos resultados com fichas JCPDS.

Os espectros das amostras foram coletados pelo método do pó em um equipamento de difração de raios-X (DRX) MOD PW3040/60 X'PERT PRO –

Panalytical Philips. A radiação utilizada foi Cu K α (40kV/35 mA); a velocidade do goniômetro foi de 0,05° por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 70°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos em banco de dados do próprio programa que dá suporte ao equipamento.

A verificação de formação de fases formadas foi por DRX, tanto do produto direto da combustão quanto dos pós tratados termicamente.

O tamanho do cristalito da ferrita de Ni-Zn foi calculado pelo pico de intensidade 100% da difração do plano (311) no difratograma, de acordo com a fórmula Debye-Scherrer:

$$D = 0,9 \lambda / (b \cos \theta) \quad (14)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-X, b é a largura à meia-altura do pico de máxima intensidade e θ o ângulo de Bragg do plano (311).

Este procedimento foi aplicado apenas nos pós com tratamento térmico, por apresentarem definição das fases desejadas.

3.2.3.2 – Fluorescência de Raios-X

O espectômetro de fluorescência identifica as energias de raios-X secundários emitidos pelos elétrons das camadas mais externas do átomo, durante o preenchimento dos vazios deixados nas camadas mais próximas do núcleo do átomo ionizado, por raios-X primários. Isto permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra e também as suas quantidades, que são proporcionais às intensidades das energias emitidas.

Para a realização das análises, os pós produzidos e recozidos foram conformados em pastilhas utilizando tetraborato de lítio, por meio de prensagem e submetidos à varredura semi-quantitativa em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X S4-EXPLORER da Bruker-axs do Brasil, com tubo de Rh de 25 kW. A partir dos resultados dessa análise e da observação dos difratogramas de DRX, as composições químicas obtidas foram determinadas e com isso pôde-se avaliar a eficiência do método para obtenção da fração Ni-Zn desejada nas quatro composições da família da ferrita.

3.2.3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas e os padrões das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ resultantes dos pós tratados termicamente e a dispersão destes na matriz de borracha de silicone foram avaliadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fita adesiva foi utilizada para fixar as amostras dos pós e das porções elastoméricas no suporte, que foram recobertas com ouro por um metalizador Baltec, mod. SCD005. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL modelo JSM-5300, empregando para este tipo de caracterização o detector de elétrons retroespalhados (QBSD). As imagens foram obtidas com contagem de aceleração 20 kV e modo de observação de elétron secundário.

3.2.3.4 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

As curvas de histerese foram obtidas pelo Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) da EG & G Princeton Applied Research, Mod. 4500 acoplado ao Vibrador de Amostra EG&G e controlado por computador 386 da IBM do Instituto de Física da UFRJ. Esta configuração consiste de um conjunto padrão para a caracterização de materiais ferro, ferri e diamagnéticos.

Utilizando-se os ciclos de histerese obtidos tornou-se possível a determinação de parâmetros magnéticos, tais como o campo coercitivo (H_c) e a magnetização de saturação (M_s).

As amostras das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, resultantes dos pós recozidos, foram analisadas com o objetivo de observar desempenho magnético da ferrita nas dimensões de partículas obtidas, posto que houve a expectativa quanto aos resultados a serem alcançados.

As condições de análise consistiram de:

Tempo (min): 10

Temperatura (°C): 25 ± 1

Massa (g): 0,0300 a 0,0600

As curvas de histerese foram expressas considerando-se o valor das massas empregadas (emu/g).

3.2.3.5– Desempenho de absorção de microondas

A técnica utilizada para determinação de parâmetros eletromagnéticos foi a de linhas de transmissão. As medidas foram feitas em um arranjo experimental composto por um sistema de analisador automático de redes modelo HP 8722ES e uma linha coaxial padrão 2,4 mm, modelo 85057B, da HP/Agilent na faixa de 2 a 4 GHz. Os resultados, que consistem de valores de permeabilidade e permissividade complexas do material, são a seguir devidamente tratados e definem o desempenho absorvedor de microondas do compósito.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que resume toda a metodologia empregada para a consecução do presente trabalho, desde a síntese por combustão até a caracterização dos compósitos.

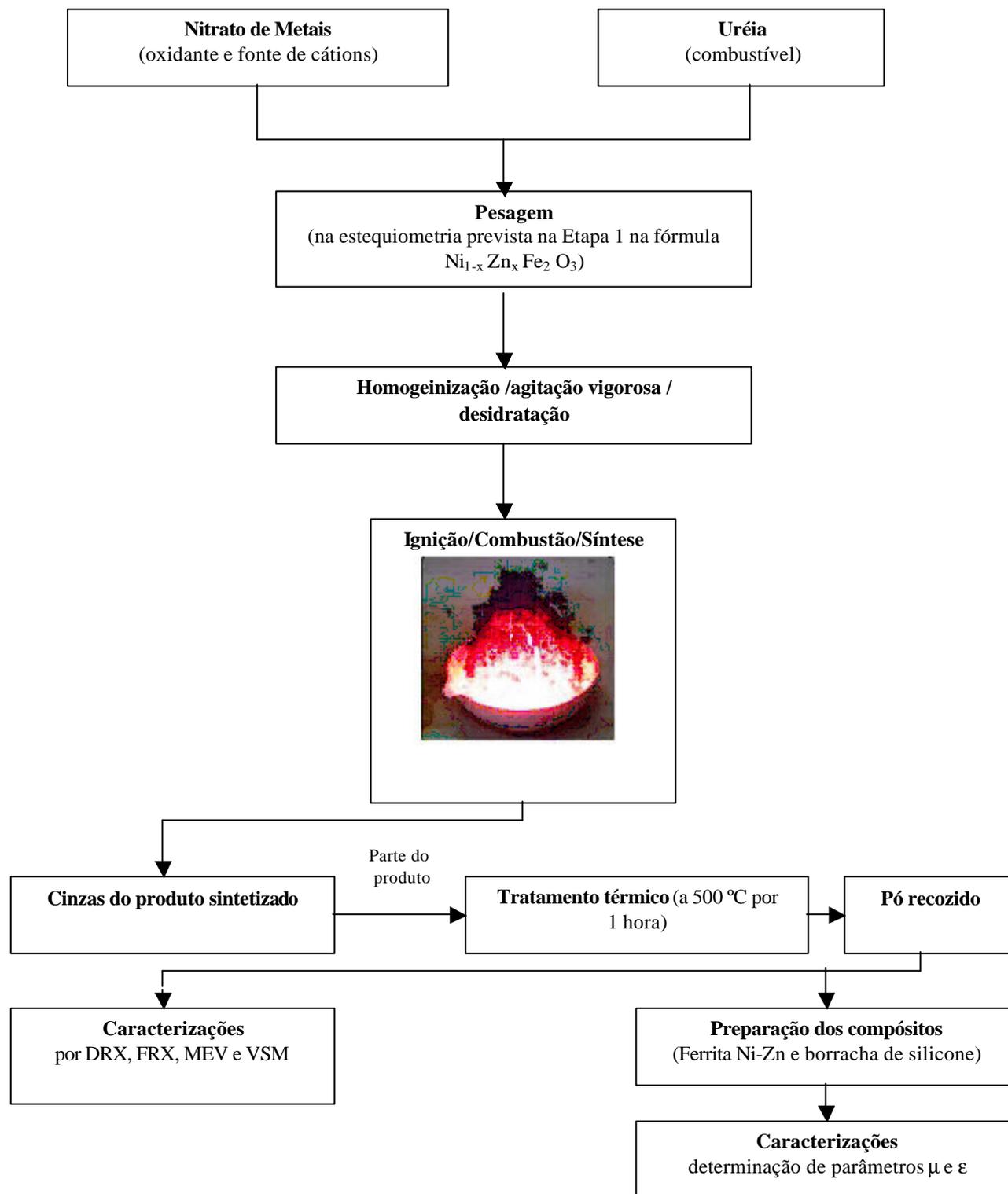


Figura 3.2 – Fluxograma da síntese cerâmica de ferrita Ni/Zn por combustão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSOES

Os resultados são apresentados em uma seqüência coerente com a divisão de atividades proposta pela metodologia no capítulo anterior. A etapa inicial inclui a caracterização dos pós (fases formadas, tamanho dos cristais e forma dos aglomerados), preparados pelo método de síntese por reação de combustão, e propriedades magnéticas dos quatro pós produtos da combustão e tratados termicamente. Na segunda etapa estão apresentados os resultados do desempenho como absorvedores de microondas dos compósitos produzidos com os pós obtidos.

4.1 - Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

A análise das características dos pós obtidos por reação de combustão, em função do observado, foi abordada com o enfoque na possível influência da concentração do íon Zn^{2+} nas misturas redutoras sobre o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,7; 0,6; 0,5$ e $0,4$ em mol. A tabela 4.1 mostra as características dos pós dos quatro sistemas em estudo.

Tabela 4.1 – Características dos pós obtidos pela reação de combustão após o recozimento.

Código	FN03	FN04	FN05	FN06
Composição Nominal	$Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$	$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$
Composição Estimada*	$Ni_{0,28}Zn_{0,63}Fe_2O_4$	$Ni_{0,29}Zn_{0,66}Fe_2O_4$	$Ni_{0,49}Zn_{0,49}Fe_2O_4$	$Ni_{0,59}Zn_{0,39}Fe_2O_4$
Tamanho de Cristalito** (nm)	37	47	47	47

* calculado a partir da fluorescência de raios-X

**calculado a partir da equação de Scherrer

4.1.1 – Difração de Raios-X

Os pós resultantes da reação por combustão, obtidos no presente trabalho, foram submetidos à análise de difração de Raios-X, para caracterização das fases presentes. Para execução da análise foi empregado tubo com anodo de cobre ($\lambda = 0,154178$ nm), varredura de 20° até 80° nas condições e utilização de padrão interno de KNO_3 (sólido cristalino – 30% em massa).

Por meio dos difratogramas, pôde-se observar comportamentos, da formação de fases, diferenciados para os oito sistemas preparados.

A Figura 4.1 apresenta, em sobreposição, os difratogramas dos quatro sistemas que receberam tratamento térmico após a reação de combustão com a marcação dos picos da fase espinélio da ferrita Ni-Zn. Observa-se o desaparecimento dos demais picos de fases secundárias conforme a diminuição da fração molar de Zn^{2+} .

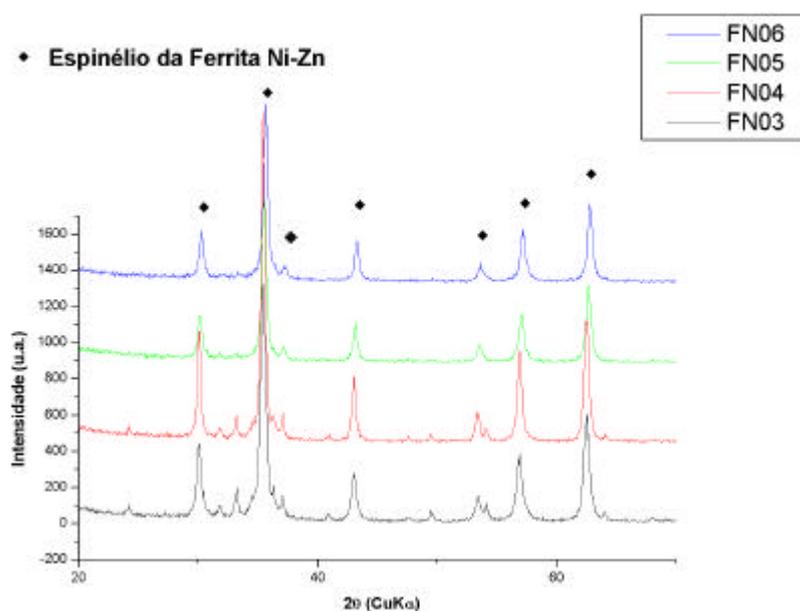


Figura 4.1 – Difratogramas dos pós recozidos FN03, FN04, FN05 e FN06.

Os difratogramas isolados de cada um dos pós produzidos na combustão, submetidos ao tratamento térmico, estão apresentados na Figura 4.2 com os picos das fases secundárias discriminados. A presença majoritária da fase espinélio da ferrita Ni-Zn ocorre em todos esses sistemas.

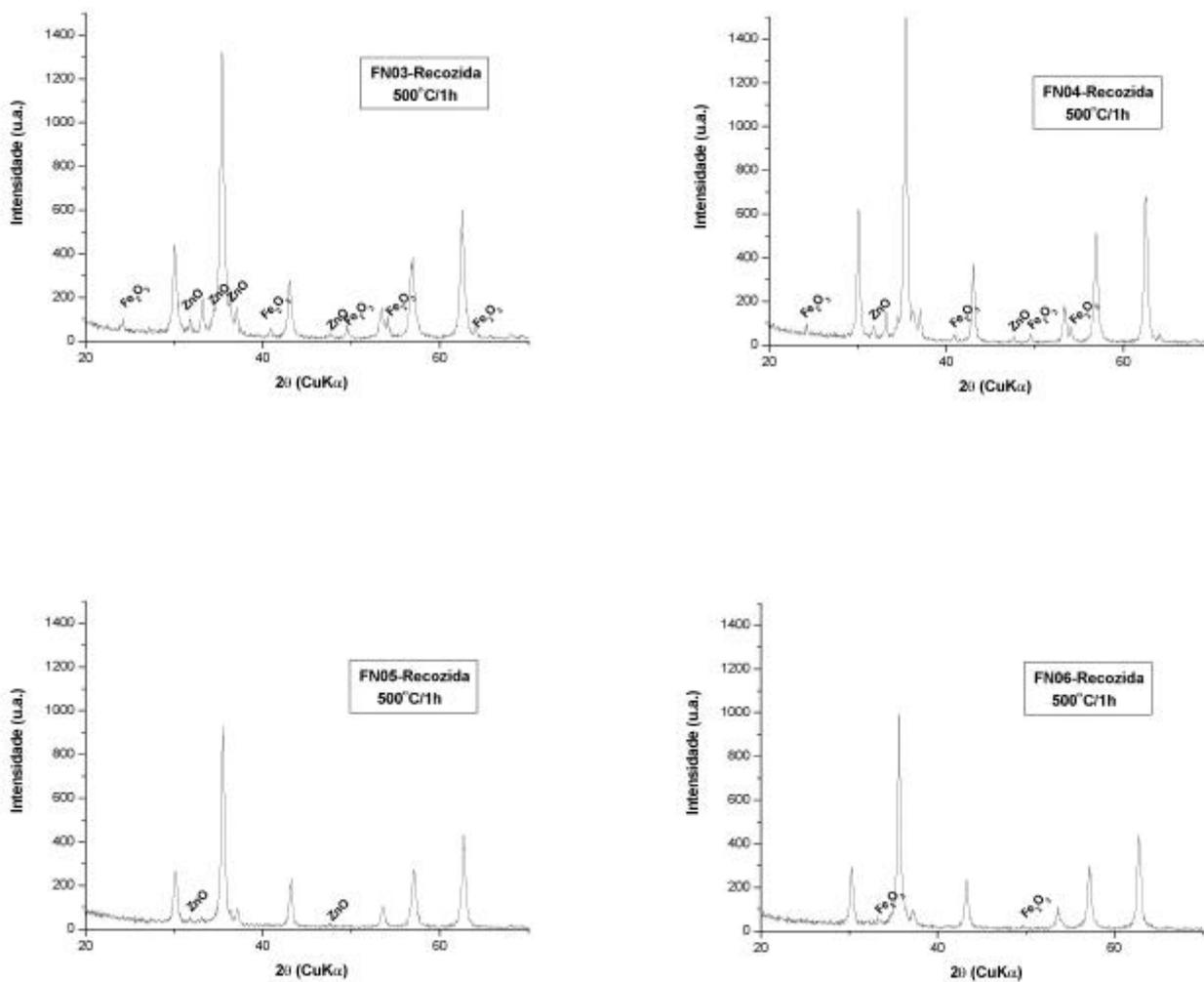


Figura 4.2 – Difratogramas das cinzas de FN03, FN04, FN05 e FN06 com tratamento térmico.

Este comportamento de definição progressiva da fase espinélio da ferrita Ni-Zn ocorreu de maneira invertida com a fração dos pós que não receberam o tratamento térmico, sendo que neste grupo os sistemas FN05 e FN06, com as menores frações molares de Zn^{2+} , sequer apresentaram os picos mais característicos definidos no difratograma, como pode ser observado na Figura 4.3.

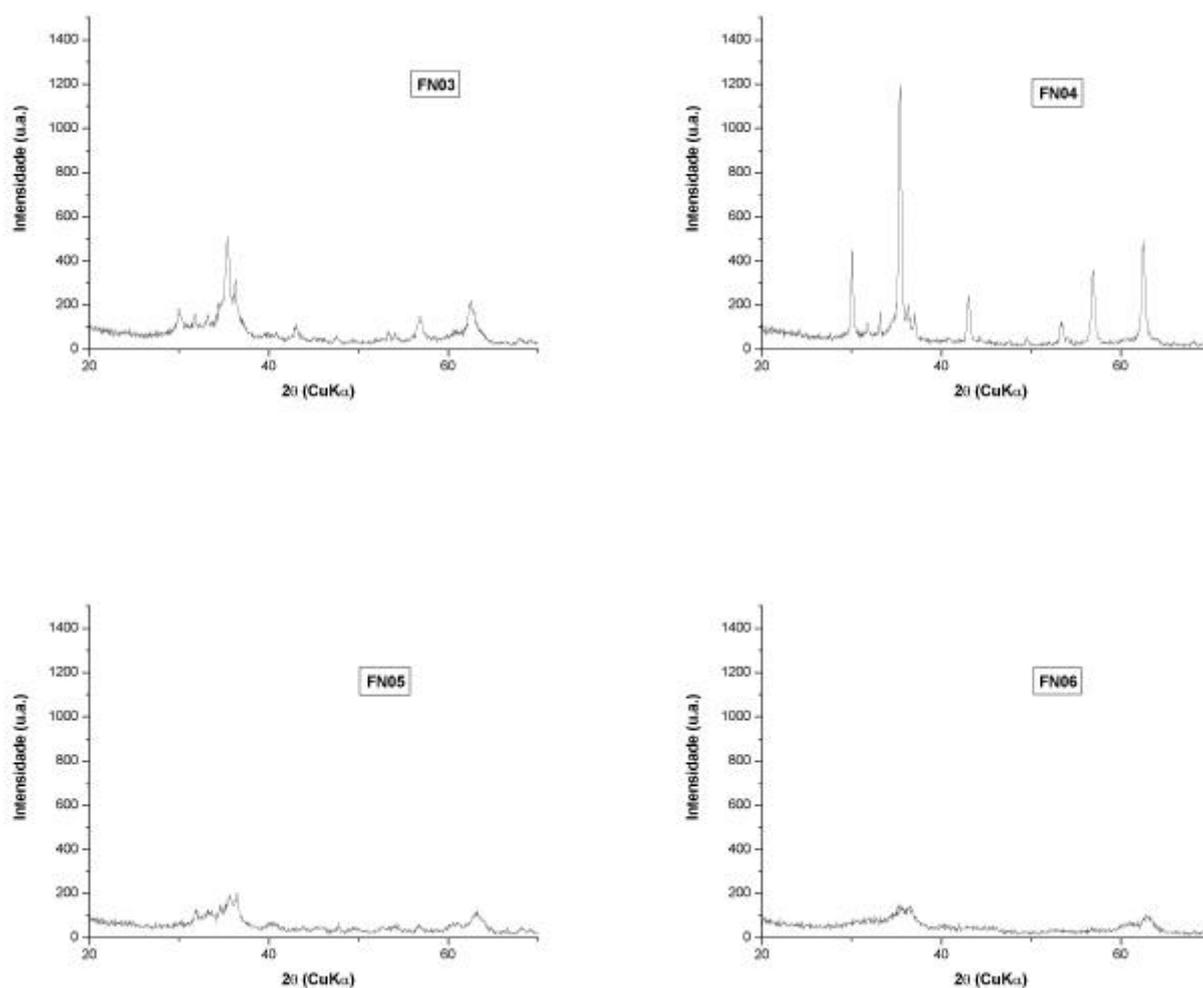


Figura 4.3 Difratogramas dos pós sem tratamento térmico.

As cinzas sem tratamento térmico apresentaram definição pouco significativa da fase espinélio. Nos sistemas com frações molares 0,3 e 0,4 de Zn^{2+} , esta indefinição foi muito mais evidente que os demais sistemas.

A influência da composição do sistema reacional sobre a temperatura e o tempo de combustão foi evidenciada por Costa [40] em sua síntese de ferritas Ni-Zn por combustão, conduzida a partir da mistura dos cátions com o redutor orgânico em soluções aquosas. Em seu estudo Costa [40] observou maior temperatura de combustão para os sistemas com maior quantidade de Zn^{2+} . A justificativa de Costa [40] ao fato baseou-se na mais negativa entalpia de formação do nitrato de zinco ($\Delta H_f^\circ = -551,30$ kcal/mol) comparada com aquela de formação do nitrato de níquel ($\Delta H_f^\circ = -528,60$ kcal/mol) [54]. Contudo, o sistema com menor quantidade de Zn^{2+} (menor temperatura de combustão) é que propiciou apenas a fase espinélio da ferrita Ni-Zn, o que Costa [40] atribuiu ao maior tempo de chama de combustão.

Naturalmente, uma análise entálpica completa requer o conhecimento das entalpias de formação das quatro composições testadas da série $Ni_{1-x}Zn_x Fe_2O_4$. O Anexo A apresenta o memorial para o cálculo da variação de entalpia da mudança entre composições com frações de Zn^{2+} (x) distintas. A tendência quando se passa de uma composição com a fração x para x + 0,1 é que haja liberação de 2.270 cal/mol de ferrita.

Os resultados experimentais de Costa [40], conforme a Figura 4.4, dão conta de que:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_f^\circ Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4 \ll \Delta H_f^\circ Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4 \\ \Delta H_f^\circ Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4 \ll \Delta H_f^\circ Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \\ \Delta H_f^\circ Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 \ll \Delta H_f^\circ Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4 \\ \Delta H_f^\circ Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4 \ll \Delta H_f^\circ Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4 \end{array} \right.$$

Todavia, ainda existe a diferença do meio reacional, no caso de Costa [40] aquoso e presente caso sem adição de água e o fato de que a temperatura e o tempo de combustão não foram efetivamente medidos. A questão merece um estudo termodinâmico-cinético mais aprofundado.

Zhang & Stangle [55] também fizeram uma consideração cabível de que há uma característica intrínseca de cada sistema reacional, variável entre os materiais, reagentes e produtos que determina primariamente a temperatura e o tempo de combustão, pela transição de fases reagentes até fases produto.

Os consideráveis alargamento dos picos de difração de raios-X das amostras recozidas indicam a característica nanométrica das partículas dos pós obtidos pelo método de síntese utilizado. O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos das reflexões basais de raios-X (d_{311}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (padrão referência), usando-se a equação de Scherrer [56]. Essa operação pode ser executada na opção “Size Cristalite Scherrer” da planilha existente no programa “High Score” que roda em um sistema dedicado à operação do Difractômetro X PERT-PRO. Os valores obtidos foram de 37 , 47, 47 e 47 nm para os pós recozidos FN03, FN04, FN05 e FN06 respectivamente.

4.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pelo fato de se ter como meta final da produção de ferrita um produto na forma de pó para posterior processo de dispersão em uma matriz polimérica, a microscopia eletrônica de varredura foi útil para avaliação do aspecto microestrutural das cinzas tratadas termicamente.

Para todas as quatro composições sintetizadas e submetidas a tratamento térmico, a morfologia foi de um floco constituído de cristais aglomerados. A Figura 4.5 apresenta a morfologia dos pós resultantes da reação de combustão obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio das micrografias pôde-se observar que os nanocristais resultantes das quatro ferritas estão aglomerados na forma de partículas micrométricas.

Para os pós resultantes do tratamento térmico, foi observado que houve uma regularidade na morfologia, constituída de nanogrãos dentro dos aglomerados, sem indício de pré-sinterização destes aglomerados, que apresentaram tamanhos com boa uniformidade.

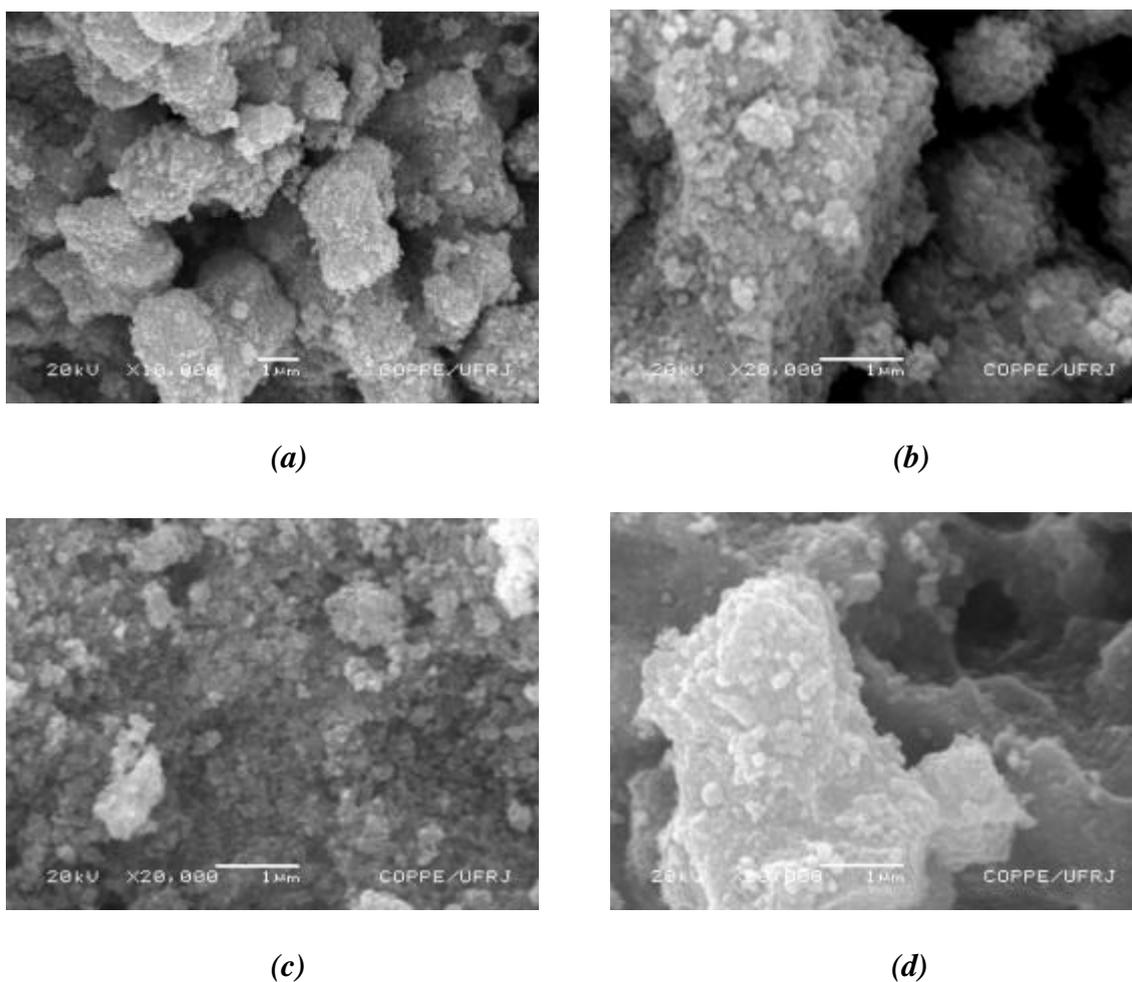


Figura 4.5 – micrografia dos pós recozidos: a) FN03; b) FN04; c) FN05 e d) FN06

4.1.3 – Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de Raios-X foi realizada para confirmação das composições químicas dos pós. A técnica empregada foi de varredura semi-quantitativa em pastilha prensada, com equipamento S4-EXPLORER (tubo de Ródio) da Bruker-axs do Brasil.

A partir desses valores e considerando a série da ferrita Ni-Zn como fase majoritária, estimou-se a fórmula de cada ferrita com os seus respectivos coeficientes fracionários dos óxidos dos cátions bivalentes. A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidos do percentual em massa dos principais cátions e as respectivas fórmulas estimadas.

Tabela 4.2 – Composição química dos pós (% em massa)

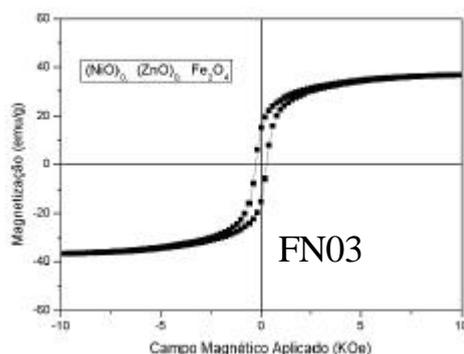
	FN03	FN04	FN05	FN06
Fe	49,38	48,40	48,03	49,77
Zn	17,19	18,13	13,26	10,60
Ni	6,94	7,12	12,26	14,69
Fórmula	(NiO) _{0,28}	(NiO) _{0,29}	(NiO) _{0,49}	(NiO) _{0,59}
Estimada	(ZnO) _{0,63} Fe ₂ O ₃	(ZnO) _{0,66} Fe ₂ O ₃	(ZnO) _{0,49} Fe ₂ O ₃	(ZnO) _{0,39} Fe ₂ O ₃

Diferentemente dos sistemas FN05 e FN06 que chegaram aos valores de coeficientes da fórmula muito próximos da expectativa, os resultados obtidos para a fração de Zn em FN03 e de Ni e Zn em FN04 são os que mais se afastaram do planejado. Acredita-se que isso possa ser uma limitação do próprio método semiquantitativo empregado.

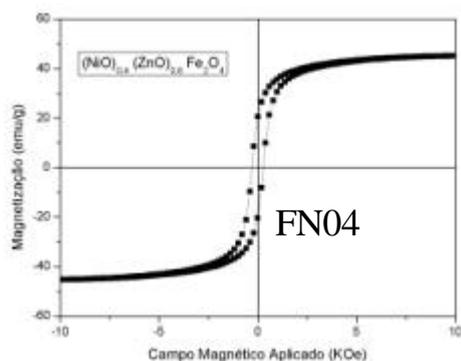
4.2 - Medidas Magnéticas

Os comportamentos de magnetização dos pós resultantes do tratamento térmico das cinzas obtidas na combustão foram estudados por meio das curvas de histerese magnética geradas a partir do Magnetômetro de Amostra Vibrante que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H . A partir das curvas formadas, pôde-se determinar os valores de campo coercivo (H_c) e a magnetização de saturação (M_S).

As curvas de histerese obtidas e apresentadas na Figura 4.6 mostram a característica de material magnético mole para todas as ferritas, FN03, FN04, FN05 e FN06, resultantes do tratamento térmico das cinzas da reação por combustão.

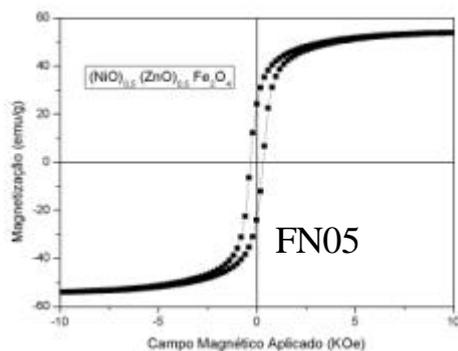


(a)

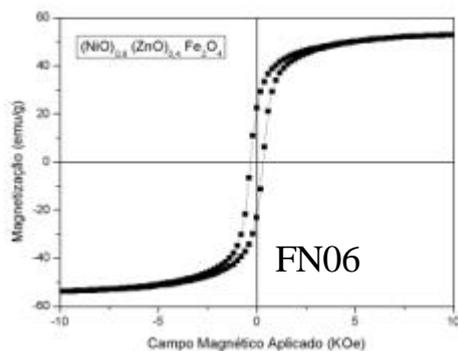


(b)

Figura 4.6 (a-b) – Curvas de Histerese dos sistemas FN03, FN04, FN05 e FN06



(c)



(d)

Figura 4.6 (c-d) – Curvas de Histerese dos sistemas FN03, FN04, FN05 e FN06

Estas curvas também apresentaram a mesma largura de laço de histerese dentro dos pares FN03 - FN04 e FN05 e FN06, mas um crescente valor de magnetização de saturação, acompanhando a diminuição da fração de Zn^{2+} , mostrado na Figura 4.7.

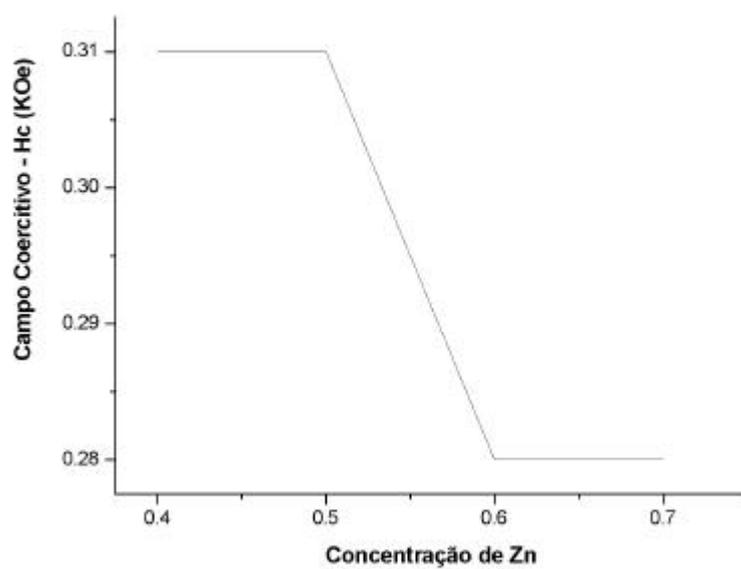


Figura 4.7– Relação da fração de Zn^{2+} com H_C .

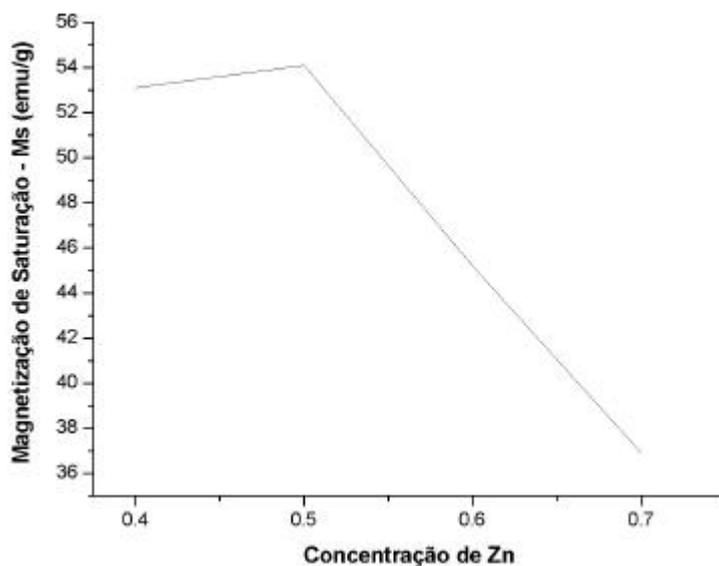


Figura 4.8 – Relação da fração de Zn^{2+} com M_S

A magnetização crescente pode ser explicada pelo desaparecimento de fases secundárias que também acompanharam a diminuição da fração de Zn^{2+} dos sistemas em estudo Figura 4.8.

4.3 – Medidas de absorção de microondas

Utilizando a metodologia descrita em 3.2.3.6, foram determinados os valores de absorção de microondas dos compósitos formados por borracha de silicone e as quatro composições de ferrita de Ni-Zn com carregamentos de 100 e 200 phr. O intervalo de frequência ao qual foram efetuadas as medidas foi de 2 a 4 GHz e as espessuras testadas entre 1 e 12 mm com intervalos de 1 mm. As curvas de reflexão com resultados significativos estão apresentados nas Figuras 4.10 a 4.17. Os resultados obtidos dos compósitos testados com espessuras de 1 a 6 mm foram desprezados por não apresentarem efeito de absorção.

Considerando o perfil das curvas de refletividade resultantes dos compósitos com espessuras de 7 a 12 mm, a composição FN04 com 200 phr nas espessuras de 10 e 11 mm apresentaram o melhor resultado. Contudo há de se observar e comparar as diversas combinações em termos de desempenho como absorvedores de microondas.

Dentre os compósitos carregados com 100 phr, todas as composições de ferrita Ni-Zn obtiveram desempenho similar nas mesmas espessuras. A melhora do desempenho neste grupo acompanhou o aumento de espessura.

Os compósitos das ferritas carregados em 200 phr tiveram melhor desempenho que os carregados em 100 phr dentro das mesmas espessuras e composições de ferritas. Neste grupo de compósitos, com maior carregamento, foi também observado a melhora do desempenho com o aumento de espessura. Ainda dentro do grupo de compósitos

com maior carregamento, o desempenho de cada composição dentro da mesma espessura pôde ser assim relacionado: FN04 > FN05 \cong FN06 > FN03.

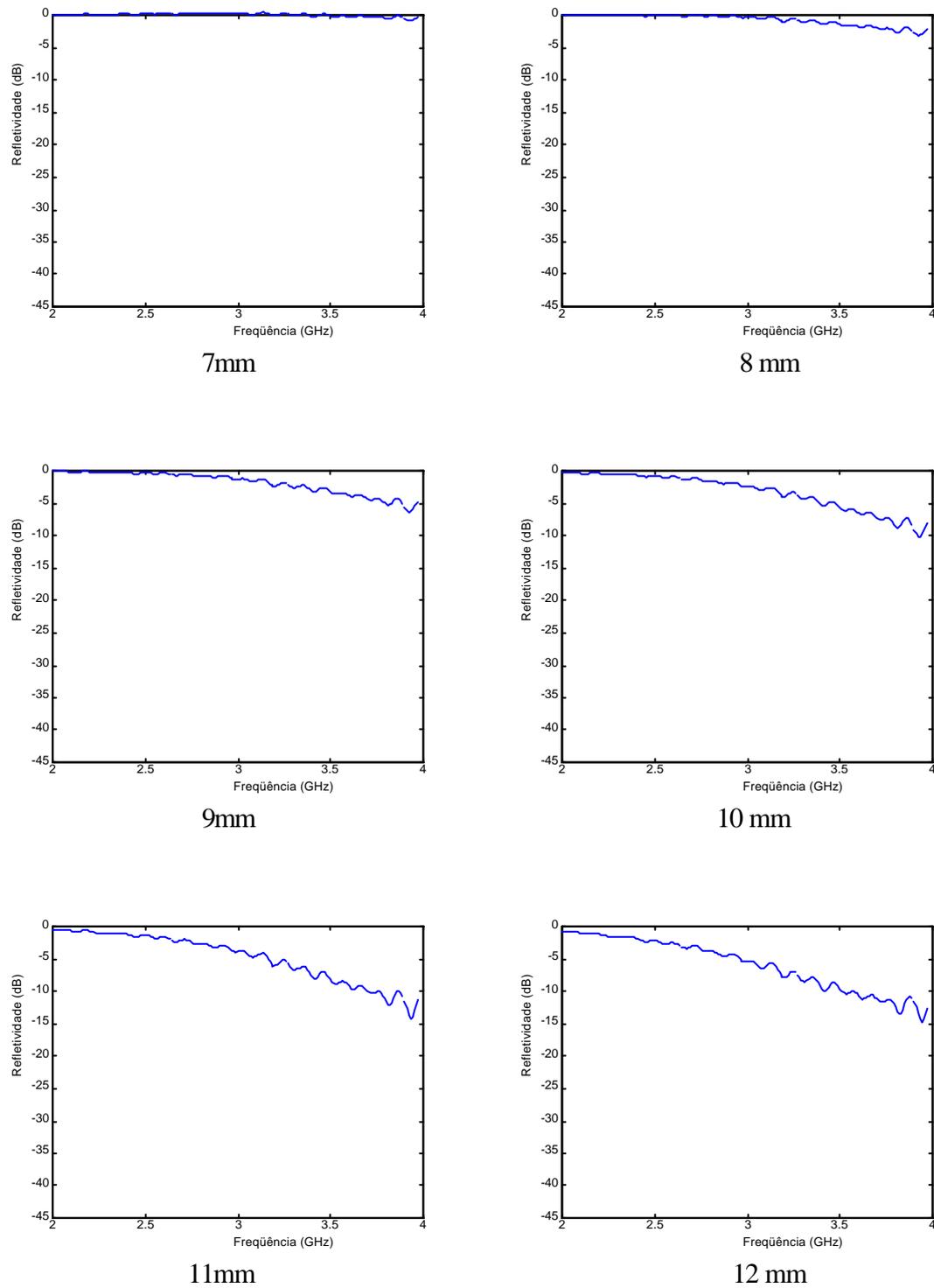


Figura 4.9 – Curvas de refletividade do composto de com 100 phr de FN03.

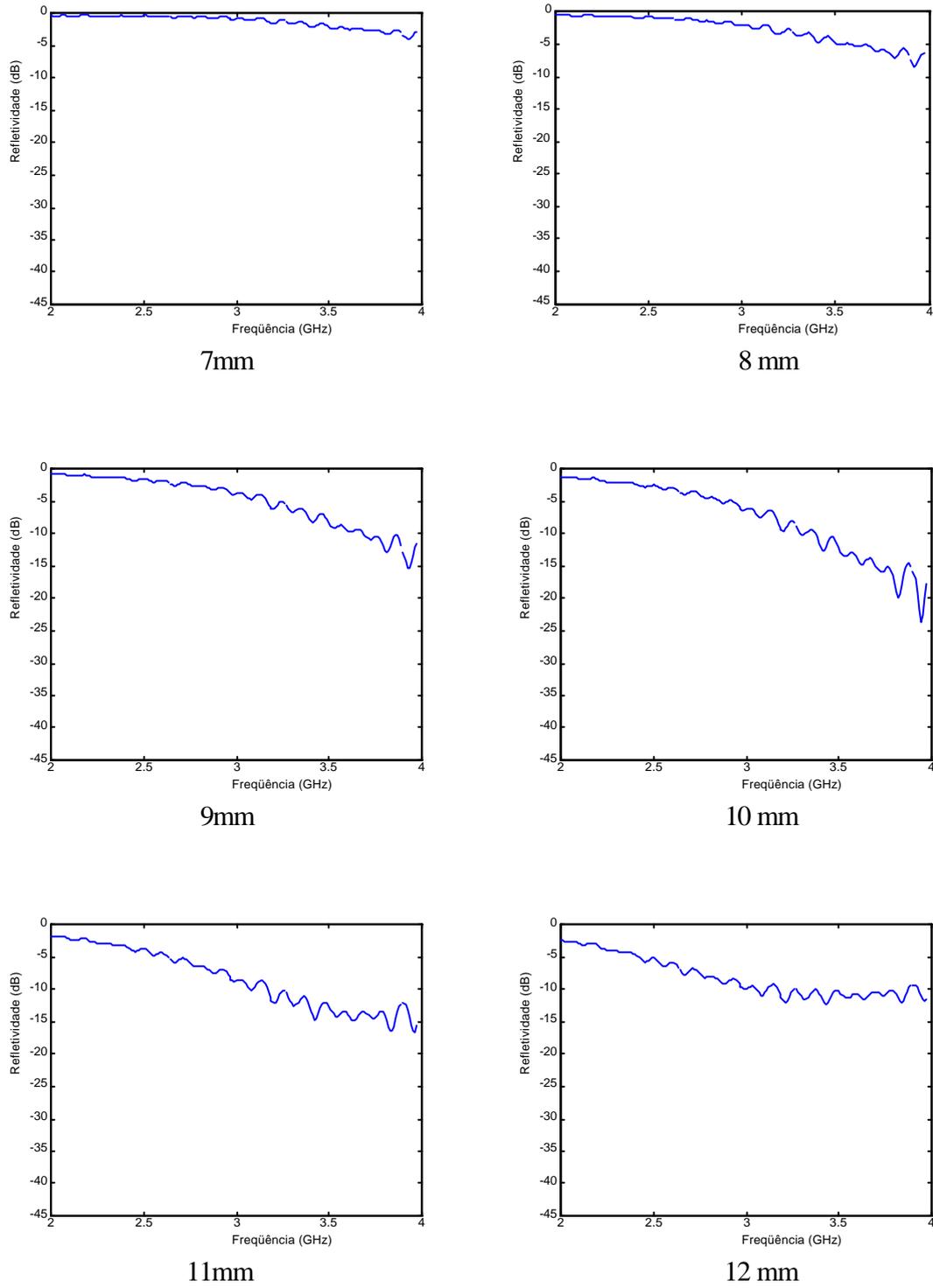


Figura 4.10 – Curvas de refletividade do composto de com 200 phr de FN03.

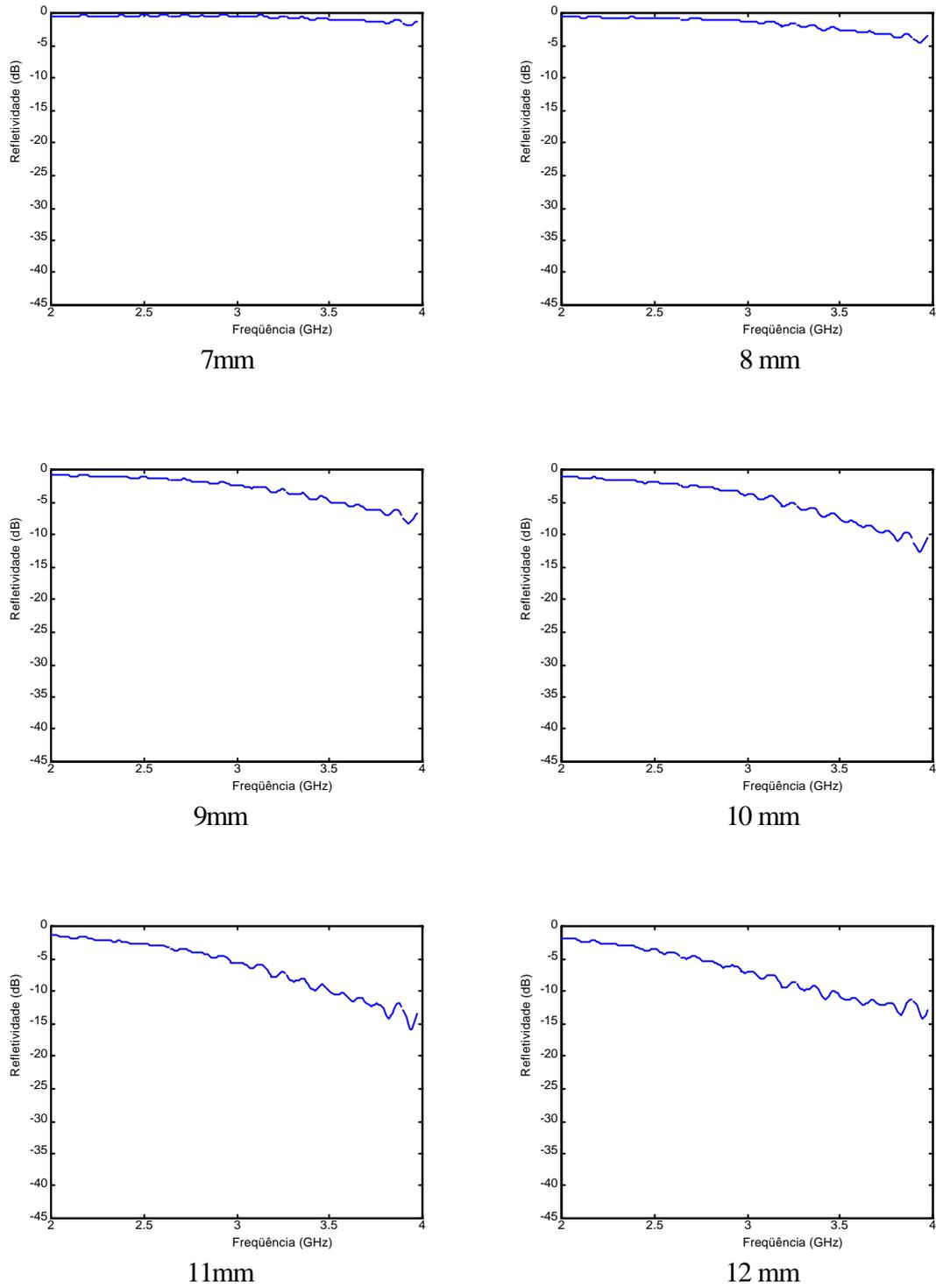


Figura 4.11 – Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN04.

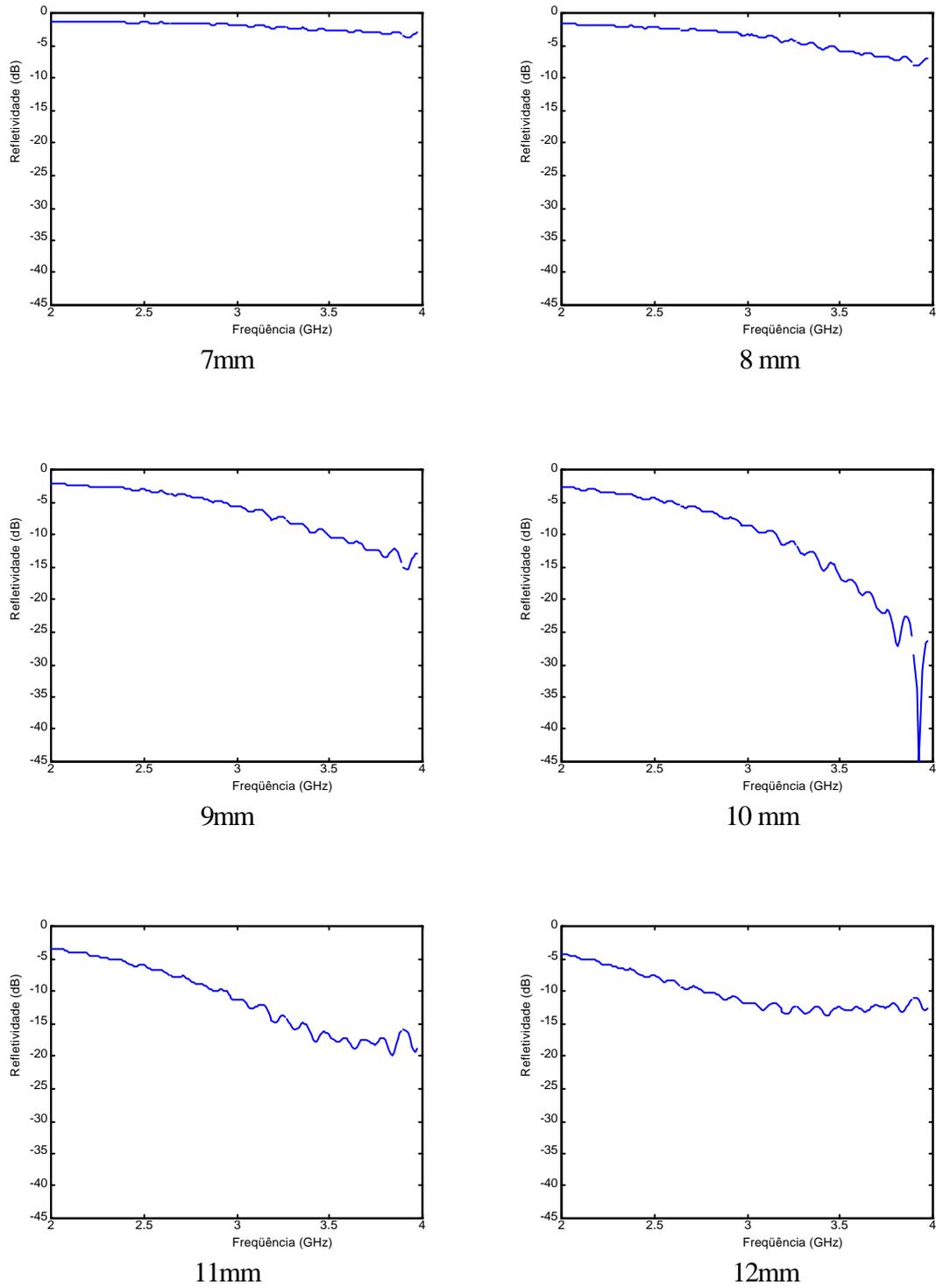


Figura 4.12 – Curvas de refletividade do compósito de com 200 phr de FN04.

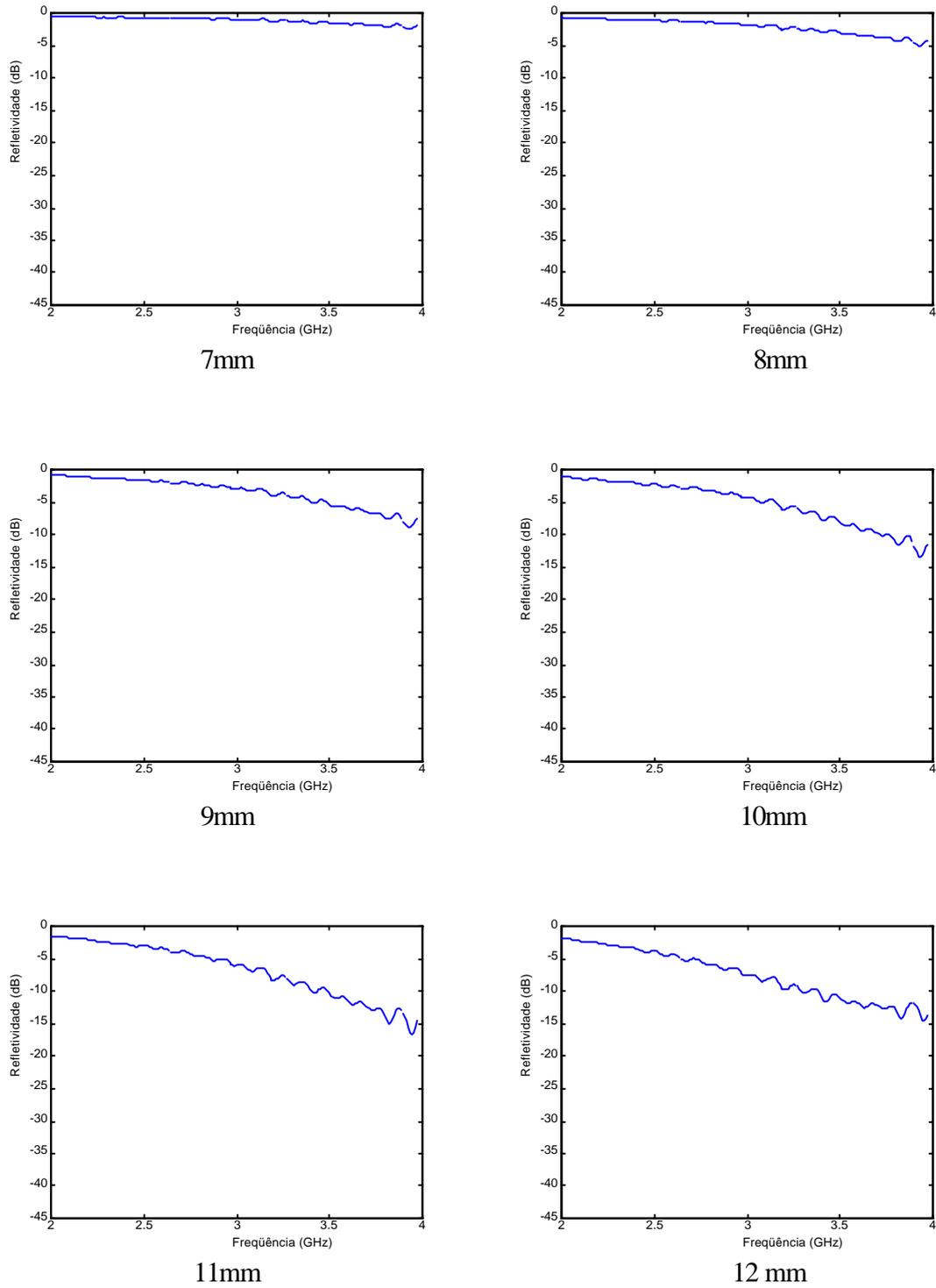


Figura 4.13 – Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN05.

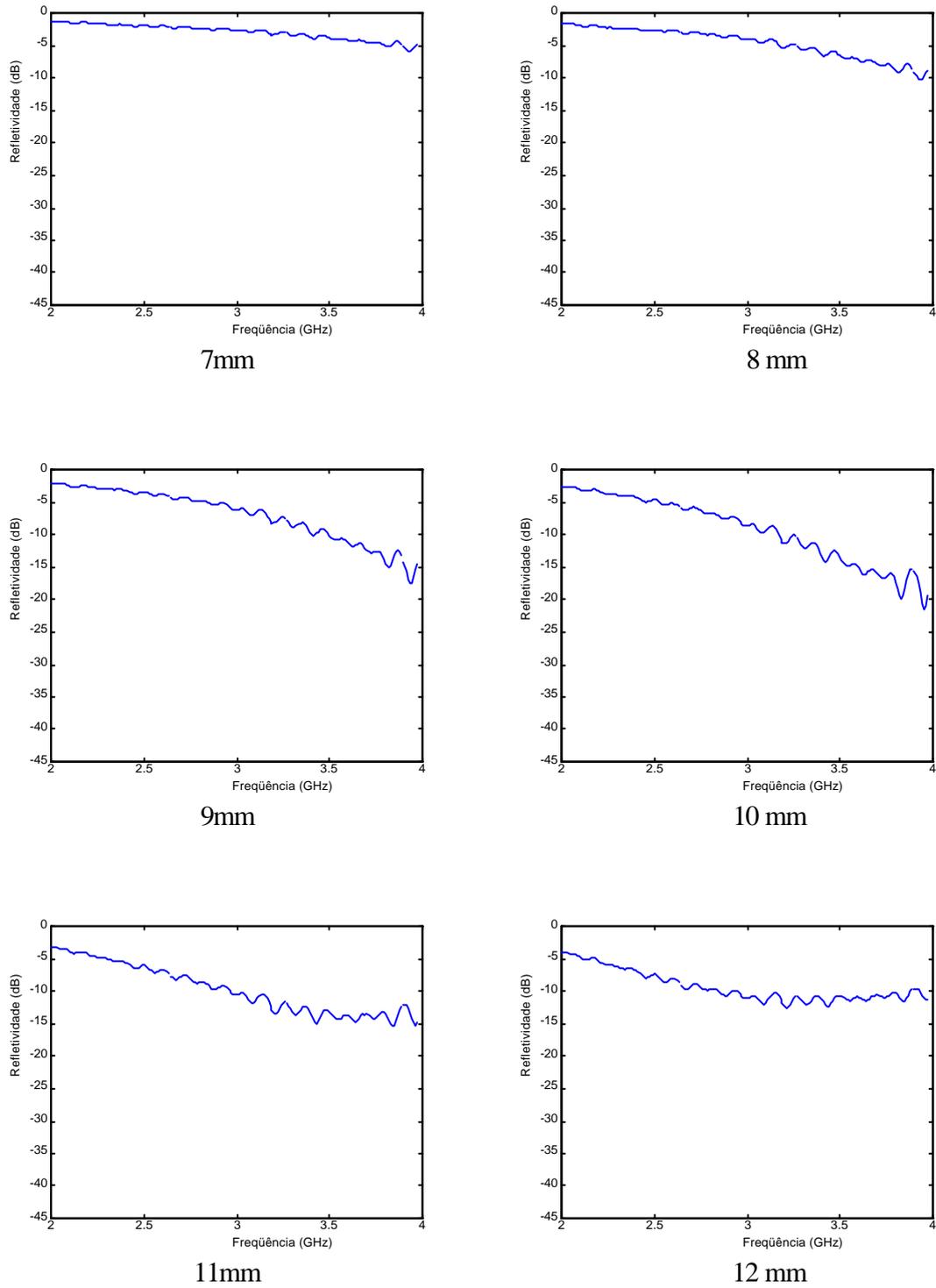


Figura 4.14 – Curvas de refletividade do composto de com 200 phr de FN05.

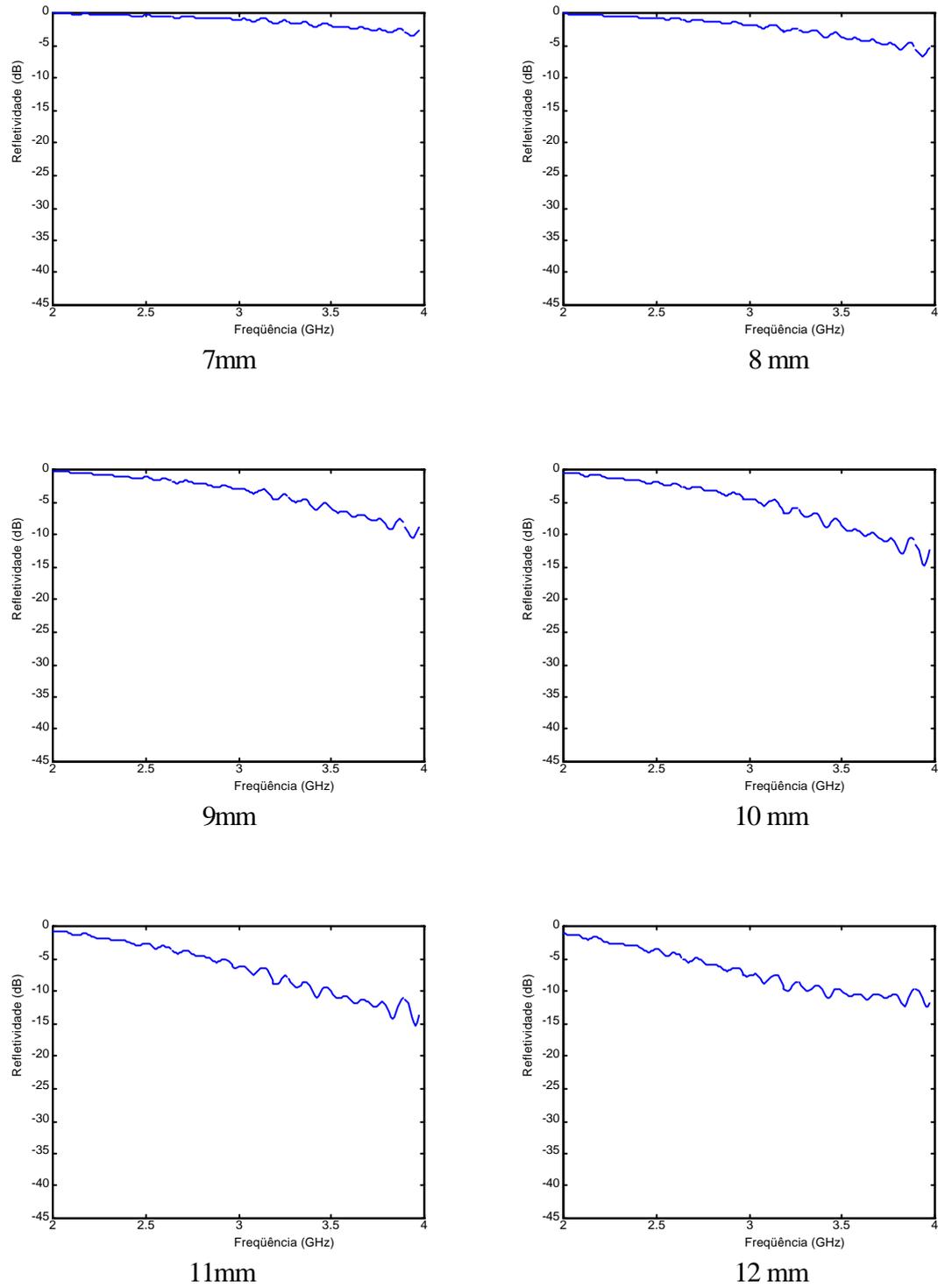


Figura 4.15 – Curvas de refletividade do compósito de com 100 phr de FN06.

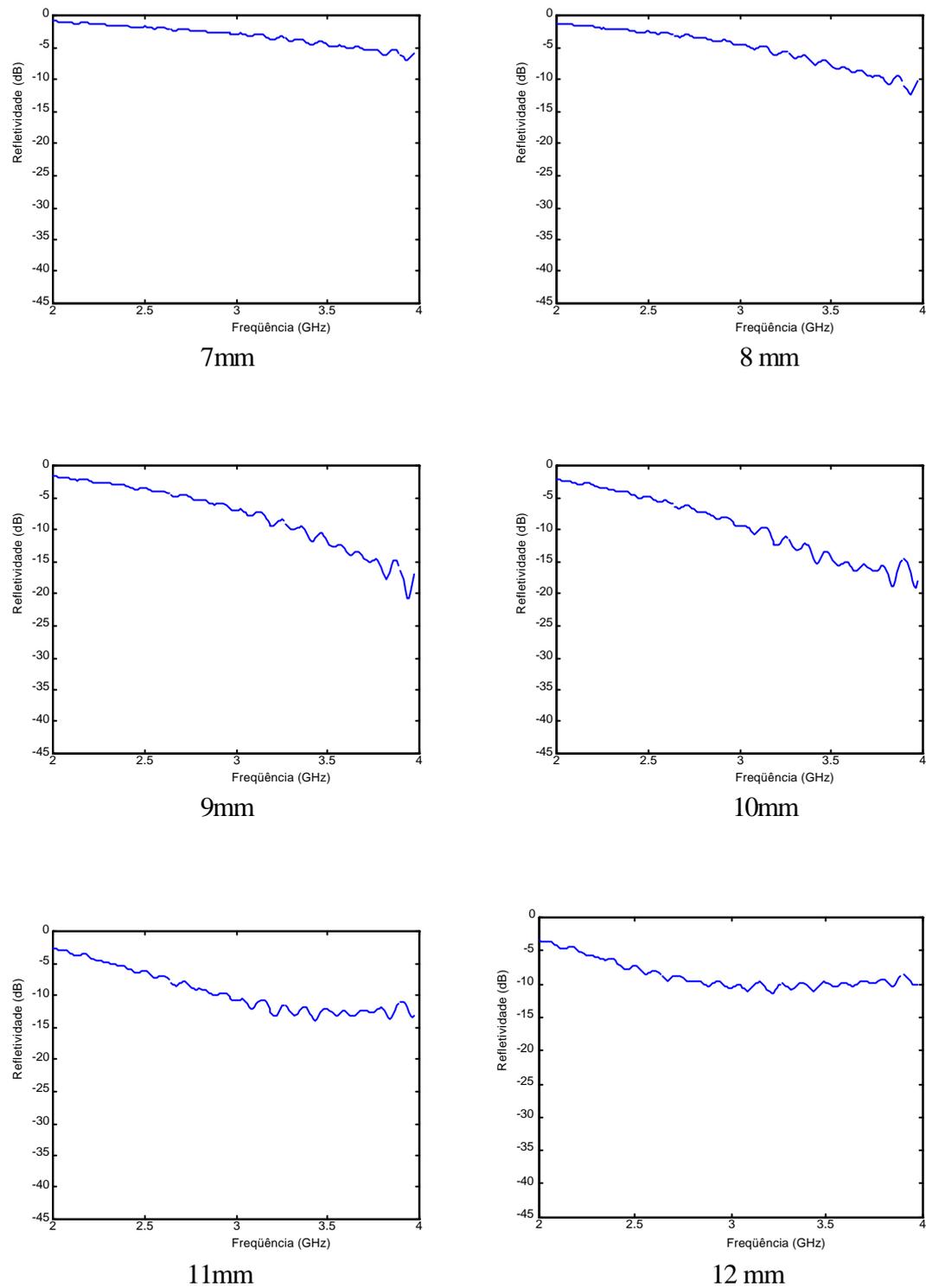


Figura 4.16 – Curvas de refletividade do composto de com 200 phr de FN06.

Estes resultados obtidos foram coerentes com o que se esperava em termos de desempenho absorvedor do compósito diante do aumento da carga da ferrita de Ni-Zn, isto é, maior carregamento implicando em melhor desempenho absorvedor.

Os carregamentos de 300 e 400 phr, que ajudariam na consolidação desta afirmativa no presente trabalho, não foram testados pela limitação da capacidade de incorporação e dispersão dos pós das ferritas pela matriz de borracha de silicone, contudo a unanimidade do comportamento de cada par de compósito da mesma composição de ferrita, com carregamento diferenciado, demonstrou esta tendência.

No compósito, a matriz polimérica atua como pontos geradores de campos desmagnetizantes, o que gera anisotropia de forma. Quanto maior for o carregamento de ferrita na matriz, menores serão o volume dos campos desmagnetizantes e a anisotropia de forma. Por outro lado, quanto menor for o carregamento, maiores serão a anisotropia de forma e a frequência de ressonância do compósito.

Outra tendência observada em todas as amostras foi o perfil da curva de refletividade, que apresentou aumento da absorção acompanhando o aumento da frequência. Destacam-se os compósitos com carregamento de 200 phr nas espessuras de 11 e 12 mm que esboçaram um alargamento de banda de absorção, distribuindo um melhor desempenho para uma faixa maior de frequências no intervalo de 2-4 GHz.

A capacidade absorvedora de microondas na faixa de frequência de 2 a 4 GHz, teve como fator de contribuição a natureza nanocristalina dos pós de aglomerados micrométricos. Um maior carregamento dos pós produzidos das diversas composições de ferrita Ni-Zn poderia ter melhores resultados.

Naturalmente uma continuação mais aprofundada se torna desejável para um pleno domínio da tecnologia destes materiais aplicados em discricção RADAR, bem como das diferenças relativas da absorção de microondas ao longo da faixa de

freqüência de interesse discernida como função da composição dentro da faixa pesquisada.

5.0 – CONCLUSÕES

Este trabalho conduziu experimentos para avaliar a dependência do tamanho de partícula de ferritas da série $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sobre a perda de reflexão dos compósitos de ferrita-borracha de silicone, utilizando pós sintetizados pelo método de combustão, posteriormente recozidos, para alcançarem tamanhos de partícula de $\cong 40$ nm. As conclusões mais importantes resultantes do estudo são apresentadas a seguir.

1. A síntese por reação de combustão sem adição de água mostrou ser um método favorável para a preparação de pós de ferrita Ni-Zn, cuja cristalinidade, alta pureza, homogeneidade química e dimensões nanométricas (37 a 47 nm) são ajustadas por tratamento térmico das cinzas obtidas;

2. A capacidade absorvedora de microondas na faixa de frequência de 2 a 4 GHz, em boa dose foi em decorrência da natureza nanocristalina (37 a 47 nm) dos pós de aglomerados micrométricos e poderia ter melhores resultados se o carregamento no compósito fosse maior. Contudo a limitação da matriz polimérica em incorporar e dispersar os pós da ferrita Ni-Zn produzidos inviabilizou esta análise;

3. O compósito do sistema FN04 com carregamento de 200 phr, nas espessuras de 10 e 11 mm, teve o melhor desempenho absorvedor de microondas na faixa de frequência de 2 a 4 GHz, o que o torna material promissor para o projeto de artefatos atenuadores de interferência eletromagnética de estruturas próximas a radares de bordo que operam nessa faixa de frequência.

6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

No âmbito dos sistemas magnéticos nanoestruturados há muito ainda a ser explorado e melhor compreendido. Mesmo focando um emprego específico, não foi possível para este trabalho esgotar o assunto, mas em parte, a função de estimular a criatividade para implementação de métodos que possibilitem o projeto de materiais absorvedores de microondas conformados a partir de nanopartículas de ferritas, que apresentem melhores propriedades magnéticas foi alcançada. Foi abordado no corpo deste trabalho que uma permeabilidade magnética apropriada e uma desejada constante dielétrica, de compósitos de elastômeros com ferritas, são garantidas pela incorporação da carga cerâmica à matriz elastomérica [12] e que, para desempenho como absorvedor de microondas, em bandas específicas de frequência, é possível que as propriedades do compósito resultante sejam alcançadas pela utilização de uma simples relação ou equações, de forma que a composição das espécies envolvidas e suas proporções possam ser previamente estabelecidas [13].

O fato de a frequência de ressonância do material poder ser expressa por uma relação onde se leva em consideração apenas sua energia de anisotropia (ou campo de anisotropia), H_a , a constante de anisotropia K_1 e a magnetização de saturação M_s e considerando o limite dado pela equação de Snoek [31], é sugerido como linha de trabalho, um estudo que venha a determinar a constante de anisotropia de ferritas nanoparticuladas, para encontrar, por intermédio da equação (11), valores de magnetização de saturação de compósitos, de forma a obter artefatos com frequência de ressonância coincidente com a faixa de frequência desejada, para atuação como absorvedor de microondas.

A magnetização de saturação dos compósitos deverá ser ajustada por meio de uma escolha criteriosa da carga de uma determinada ferrita com valores apropriados de M_s , conforme a relação já apresentada pela equação (17).

Um aprofundado estudo termodinâmico-cinético do processo da síntese por combustão é outra sugestão que se afigura como muito interessante para uma melhor compreensão científica e um definitivo domínio tecnológico do problema.

Finalmente, um estudo que aborde a incorporação de pós de sistemas nanoparticulados em matrizes de borracha também seria esclarecedor quanto ao estabelecimento de limites de carregamentos de diversos elastômeros para formação de compósitos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GRUPO DE QUÍMICA DOS MATERIAIS, “Nanopartículas metálicas” – Página disponível na INTERNET via <http://www.química.ufpr.br/gqm/nanopartículas.htm> - acesso em novembro de 2005.
- [2] HAFELY, U. O., PAUER, G. J., ROBERTS, W. K. et al (ed), “Magnetically targeted micro spheres for intracavitary and intraspinal 90Y radiotherapy” *Scientific. And Clinical. Applications. Magnetic Carriers*. cap. 36, 481-493, PlenumPress 1997.
- [3] MACEDO, C.V., PASSOS, A.C., SILVA, A.C.L. et al; *Cbmag’95-Cong. Br. Electromag.*, 322 – 324, EFSC, Florianópolis 14 a 17 de maio de 1995,.
- [4] KORDONSKY, W., O. ASHOUR, and C.A. ROGERS, “Magnetorheological Fluids: Materials, Characterization, and Devices”. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*,. 7: p. 123-130, 1996.
- [5] KRZESAJ T. “Seleção e uso de componentes ferrites para supressão de interferências eletromagnéticas” – Página disponível na INTERNET via <http://www.emcrf.eng.br> – 27 set 2004.
- [6] KNOTT, E., SHAEFFER J. and TULEY, M., *Radar Cross Section*, 2ª Ed., Artech House, Inc., 1993
- [7] WALLACE, J.L., "Broadband Magnetic Microwave Absorbers: Fundamental Limitations", *IEEE Transactions on Magnetic*, vol. 29, NO. 6, pp 4209-4214, November 1993.
- [8] *FURUNO FR – 7062/7112/7252 Operator’s Manual Marine RADAR / AUTOHELM ST 50 Plus – RADAR Operation and Installation Handbook* – Distributed by RAYMARINE.
- [9] *RADAR Navigation and Maneuvering Boat Manual* – Chapter 13 - Published by National Imagery and Mapping Agency, Bethesda, Maryland, Seventh Edition-2001.
- [10] MALINI, K. A, MOHAMMED E.M. SINDHU S., JOY P. A., et al, “Magnetic and processability studies on rubber ferrite composite based on natural rubber and mixed ferrite”, *Journal of Material Science* ,vol 36, nº 23 pp. 5551-5557, 2001.
- [11] ANANTHARAMAN, M. R., MALINI, K., SINDHU, S. et al, “Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites”, *Bulletin of Material Science*, vol 24, no. 6, pp. 623-631, December 2001.
- [12] YIN, G, and LIAO, S., “Permeability and Permittivity Spectra of Co Substituted Ni

- Ferrites”. *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 27, nº 6, pp. 5459-5461, November 1991.
- [13] MUSAL H. M. and BUSH, G. G., “Validation of Mixture Equations for Dielectric Composites”, *Journal Applied Physics*, 63, 8, pp. 3768-3770, April 1998.
- [14] BASSALO. J. M. F. - "Crônica da física do estado sólido: magnetismo". *Revista Brasileira do Ensino de Física*, 16, 1-4, 25-30 (1994).
- [15] OTHMER, K.; “Magnetic Materials”, *Enciclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Interscience, v 12 pp737-771 1983.
- [16] CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. - "Structure and Properties of Ceramics", *Materials Science Treatment*, v. 11, 1994, Edited by CAHN, R. W., Editor: Michael V. Swain.
- [17] BUENO, A. R. – *Síntese e caracterização da ferrita de Ni-Zn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas*, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003
- [18] MALCOLM McCAIG *Permanent Magnets in Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 1977
- [19] SMIT, J., WIJN, HP.J., “Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications”, *Ferrites*, chapter 2, Philips Technical Library, 1959.
- [20] CHICKAZUMI, S., “Properties of Magnetic Domain Wall”, *Physics of Magnetism*, cap 9, pp. 186-204, New York, London, Sydney, John Wiley & Sons, 1964.
- [21] BUCHANAN, R. C., *Ceramics Materials for Electronics*, Marcel Dekker, Inc. New York 1986.
- [22] APPLETON, S. G., “Field dependence of FMR in ferrites and implications for microwave absorber design”; *SPIE* vol 2448 1995.
- [23] KONDO, K., CHIBA, T., YAMADA, S. et al, “Analysis of power loss in Ni-Zn ferrites”, *Journal of Applied Physics* v 87, 9 Maio/2000.
- [24] YAMADA, S. and OTSUKI, E “Analysis of eddy current loss in Mn-Zn ferrites for power supplies”, *IEEE Transactions on Magnetism* v 31, 6 pp 4062-4064, 1995.
- [25] VISSER, E. G., “Analysis of the complex permeability of monocrystalline Mn Zn FeII ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V 42, 286 1984
- [26] VALENZUELA, R.; *Magnetic ceramics*, Instituto de Investigaciones em Materiales, National University of Mexico, Cambridge Universe Press, Series Editors; Bruce Dumm, Department of Mat. Sci. and Eng. 1994.

- [27] MUSAL, H. M. and HAHN, H. T., "Thin Layer Electromagnetic Absorber Design" *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 25, n° 5, pp3851-3853, September 1989.
- [28] REZENDE, S.M., "Ondas e Partículas na Matéria", *A Física em Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 2, pp. 28-55, 1996.
- [29] NAITO, Y., and SUETAKE, K., "Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and its Characteristics". *IEEE Transactions on Microwave and Techniques*. Vol. MTT-19, January 1971.
- [30] REZENDE, S. M., "Materiais e Dispositivos Magnéticos", *A Física em Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 9, pp. 426-447, 1996.
- [31] SNOEK, J. L., "Dispersion and absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies Above One Mc/s". *Physica*, XIV, n°4, pp. 207-217, 1948.
- [32] Bush, G. G., "Generalization of Snoek's Limit for Modeling Initial Permeability of Magnetic Materials", *Journal Applied Physics*, 63(8), pp. 3765-3767, 1988.
- [33] HU, J e YAN, M., "Preparation of high-permeability Ni-Cu-Zn ferrite". *J Zhejiang Univ SCI*, 6B(6), pp 580-583, 2005.
- [34] ANIL KUMAR, P. S., SHROTRI, J. J., DESHPANDER, C. E. et al, "Systematic study of magnetic parameters of Ni-Zn ferrite synthesized by soft chemical approaches", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, No. 8, pp 4788-4790, 15 April 1997.
- [35] COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI R. H. G. A., "Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm", *Cerâmica* vol.49 pp168-173, 2003.
- [36] ALBUQUERQUE, A.S., ARDISSON, J.D. and MACEDO, W.A.A., "A study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, pp 277-280, 1999.
- [37] HAHN, H. T., CAHIL, R. W. and MUSAL, H. M., "Magnetic loss in the nickel-zinc oxide system", *Journal of Applied Physics*, vol 64 (10) pp 5650-5652, 1988.
- [38] RANE, K. S., VERENKAR, V. M. S. and SAWANT, P. Y., "Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates.", *Journal of Material Science* 10, pp. 133-140, 1999.
- [39] CHENG-HSIUNG PENGA, CHYI-CHING HWANGB, JUN WANB, et al,

“Microwave-absorbing characteristics for the composites of thermal-plastic polyurethane (TPU)-bonded NiZn-ferrites prepared by combustion synthesis method”, *Materials Science and Engineering*, B 117, pp. 27–36, 2005.

[40] COSTA, A. C. M. *Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn* – Tese D.Sc., Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos, SP, Brasil – 2002.

[41] CHYI-CHING HWUANG, TSUNG-YUNG WU, JUN WAN, JIH-SHENG TSAI, “Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders”, *Material Science and Engineering B* 111 (2004) 49-56

[42] JOHNSON, M. T. and VISSER, E. G., “A coherent model for complex permeability in polycrystalline ferrites.” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 26, n° 5, pp. 1987-1989, September 1990

[43] VERMA, A., SAXENA, A.K. and DUBE, D.C., “Microwave permitivity and permeability of ferrite-polymer thick films”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 263, pp. 228–234 2003.

[44] VON AULOCK, W. H., *Handbook of Microwave Ferrite Materials*, Academic Press, London, 1965, p385.

[45] PINHO, M. S. - *Dsc. Tese - Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002*. “Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno”.

[46] Silaex Química, “Silicones” – Página disponível na INTERNET via <http://www.silaex.com.br/silicone.htm>, acesso em janeiro de 2006.

[47] WHITBY, G. S., *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954, pp 911-917.

[48] SMITH F. C.; CHAMBRES B.; BENETT J. C.; “Calibration techniques for free space reflection coefficient measurements”; *IEEE Proceedings A*-139, 5, 247-253, 1992.

[49] IGLESIAS T. P.; SEAONE, A.; RIVAS, J.; “An improved method for suppression of ambiguity in measurements of permitivity in low and high loss materials at microwave frequencies”, *VIIth IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference Proceedings*, vol. 2, 482-483, 1994.

[50] BAKER-JARVIS J.; “Transmission/reflection and short circuit line methods for measuring permitivity and permeability”; *NIST Technical Notes* 1335-R, 1993.

[51] QUEFFLEC P.; GELIN P.; GIERALTOWSKI J.; LOAEC J.; “A micro strip device

for the broad band simultaneous measurement of complex permeability and permittivity”; *IEEE Transactions on Magnetics*, 30, 2 224-230, 1994.

[52] NICOLSON, A. M.; ROSS, G.; “Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques”, *IEEE Trans. Instrumen. Meas.*, IM – 19, 377-382, 1970.

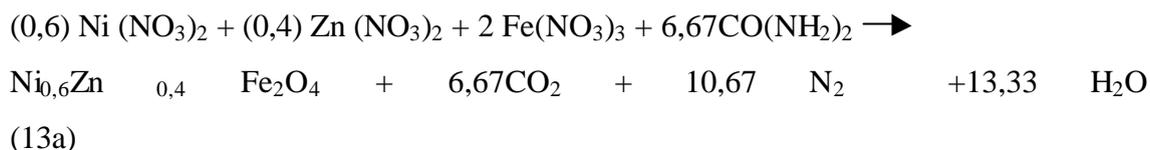
[53] WEIR, W., “Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies”, *Proceedings of the IEEE*, 62, 1, pp. 33-36, 1974.

[54] DEAN, J. A. Lange’s Handbook of Chemistry. 12. ed New York: McGraw Hill, 1979.

[55] ZHANG, Y., STANGLE, G. C., “Preparation of the multicomponent oxide ceramic powder by combustion synthesis process”, *J. Mater. Res.* **9**, 8 1997-2004, 1994.

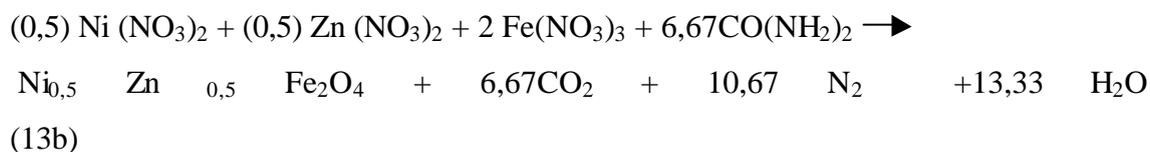
[56] LUNG, H. & ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*. New York - Wiley, 1962.

ANEXO A

Memorial de cálculo da entalpia de formação das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Para $x = 0,4$ 

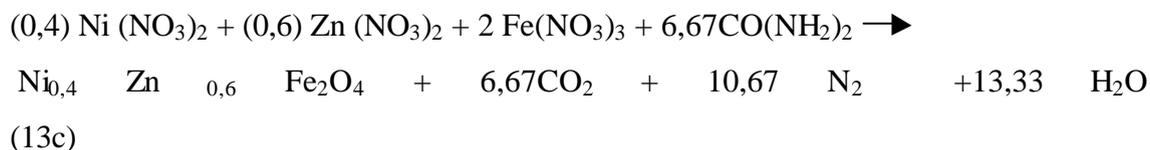
$$\Delta H^\circ_{R(13,a)} = \Delta H^\circ_f Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4 + 6,67\Delta H^\circ_f CO_2 + 13,33\Delta H^\circ_f H_2O - 0,6\Delta H^\circ_f Ni(NO_3)_2 -$$

$$0,4\Delta H^\circ_f Zn (NO_3)_2 - 2\Delta H^\circ_f Fe(NO_3)_3 - 2\Delta H^\circ_f 6,67CO(NH_2)_2$$

Para $x = 0,5$ 

$$\Delta H^\circ_{R(13,b)} = \Delta H^\circ_f Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4 + 6,67\Delta H^\circ_f CO_2 + 13,33\Delta H^\circ_f H_2O - 0,5\Delta H^\circ_f Ni(NO_3)_2 -$$

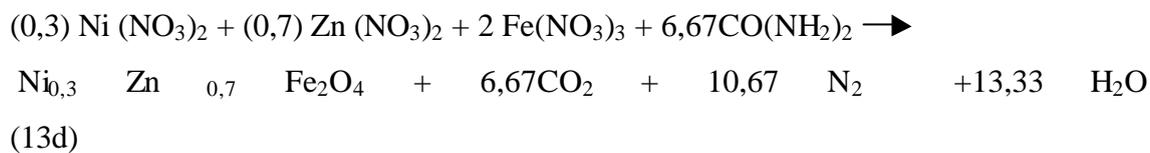
$$0,5\Delta H^\circ_f Zn (NO_3)_2 - 2\Delta H^\circ_f Fe(NO_3)_3 - 2\Delta H^\circ_f 6,67CO(NH_2)_2$$

Para $x = 0,6$ 

$$\Delta H^\circ_{R(13,c)} = \Delta H^\circ_f Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4 + 6,67\Delta H^\circ_f CO_2 + 13,33\Delta H^\circ_f H_2O - 0,4\Delta H^\circ_f Ni(NO_3)_2 -$$

$$0,6\Delta H^\circ_f Zn (NO_3)_2 - 2\Delta H^\circ_f Fe(NO_3)_3 - 2\Delta H^\circ_f 6,67CO(NH_2)_2$$

Para $x = 0,7$



$$\Delta H^\circ_{R(13,d)} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 6,67\Delta H^\circ_f \text{CO}_2 + 13,33\Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O} - 0,3\Delta H^\circ_f \text{Ni(NO}_3)_2 -$$

$$0,7\Delta H^\circ_f \text{Zn (NO}_3)_2 - 2\Delta H^\circ_f \text{Fe(NO}_3)_3 - 2\Delta H^\circ_f 6,67\text{CO(NH}_2)_2$$

Portanto:

$$\Delta(\Delta H^\circ_R)^{0,5}_{0,4} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 0,1\Delta H^\circ_f \text{Ni(NO}_3)_2 -$$

$$0,1\Delta H^\circ_f \text{Zn (NO}_3)_2$$

$$\Delta(\Delta H^\circ_R)^{0,5}_{0,4} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 0,1(-528.000) - 0,1(-$$

$$551.000)$$

$$\Delta(\Delta H^\circ_R)^{0,5}_{0,4} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2.270 \text{ cal}$$

Analogamente:

$$\Delta(\Delta H^\circ_R)^{0,6}_{0,5} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2.270 \text{ cal}$$

$$\Delta(\Delta H^\circ_R)^{0,7}_{0,6} = \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \Delta H^\circ_f \text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 2.270 \text{ cal}$$