

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE NiZn DOPADA COM ÍONS METÁLICOS PARA APLICAÇÕES EM ABSORVEDORES DE RADIAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS

Alexandre Rocha Bueno

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Profª. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

---

Dra. Maria Luisa Gregori, Ph.D.

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

---

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc.

---

Dr. Luiz Carlos de Carvalho Benyosef, D.Sc.

---

Dra. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2003

BUENO, ALEXANDRE ROCHA

Síntese e caracterização da Ferrita de NiZn Dopada com Íons Metálicos para Aplicações em Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas [Rio de Janeiro] 2003

XX, 164 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Absorvedores de Microondas
2. Ferritas de NiZn

I. COPPE/UFRJ II. Título ( série )

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA DE NiZn DOPADA COM ÍONS METÁLICOS PARA APLICAÇÕES EM ABSORVEDORES DE RADIAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS

Alexandre Rocha Bueno

Agosto/2003

Orientadores: Maria Cecília de Souza Nóbrega  
Maria Luisa Gregori

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A utilização de ferritas de Níquel-Zinco como materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas nas regiões VHF, UHF, L e S, é amplamente reconhecida devido ao melhor desempenho que estas apresentam quando comparadas a outros materiais utilizados para este mesmo fim. Porém, este comportamento não se verifica para frequências entre 8-12 GHz (banda-X). Para intensificar a absorção na banda-X é necessário aumentar as perdas eletromagnéticas. Em ferritas, quanto maiores forem as perdas maior será a absorção de microondas. O objetivo deste trabalho foi o ajuste das propriedades eletromagnéticas em ferritas de Níquel-Zinco visando seu aproveitamento como absorvedores de microondas na banda-X. Para isto, baseando-se na literatura, foram propostas modificações na composição química através da substituição parcial de cátions. Os cátions  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  foram parcialmente substituídos por  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  e os efeitos sobre as propriedades absorvedoras avaliados. Os resultados experimentais corroboram as expectativas previstas. A substituição com  $Cu^{2+}$  resultou em absorções maiores que 99,9%. A substituição com  $Mn^{2+}$  apresentou-se promissora, porém a substituição com o  $Mg^{2+}$  não se demonstrou efetiva. As propriedades eletromagnéticas para aplicações em baixa frequência (0,06-10 kHz) também foram avaliadas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NiZn FERRITE SUBSTITUTED  
WITH METALLIC IONS FOR APPLICATIONS IN ELECTROMAGNETIC  
RADIATION ABSORBER

Alexandre Rocha Bueno

August/2003

Advisors: Maria Cecília de Souza Nóbrega  
Maria Luisa Gregori

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The use of Nickel-Zinc ferrites as electromagnetic absorber materials in the range of VHF, UHF, L and S, is recognized thoroughly due to the best performance that they present comparing to the other materials used for this same purpose. Nevertheless, this behavior is not verified for frequencies in the range of 8-12 GHz (X-band). To increase the absorption in the X-band it is necessary to increase the electromagnetic losses. In ferrites, increasing the losses, the microwave absorption will show an improvement. The objective of this work was to adjust the electromagnetic properties of Nickel-Zinc ferrites seeking its use as microwave absorber in the X-band. So that, based on the literature, modifications were proposed in the chemical range through the partial substitution of the cations. The  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  were partially substituted by  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  and the effects on the absorber properties were evaluated. The experimental results corroborate the foreseen expectations. The substitution with  $\text{Cu}^{2+}$  resulted in absorptions higher than 99,9%. The substitution with  $\text{Mn}^{2+}$  showed also good results, but the substitution with the  $\text{Mg}^{2+}$  was not effective. The electromagnetic properties in low frequencies (0,06 - 10 kHz) were also evaluated.

Aos meus familiares e amigos  
Pelo total apoio e carinho  
Durante todos estes anos

## Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus sinceros agradecimentos:

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cecília de Souza Nóbrega, pela orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha co-orientadora, Dra. Maria Luisa Gregori, por sua orientação, ajuda e disponibilização dos laboratórios do Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM junto ao Departamento de Materiais.

Ao Sr. Márcio Sens, do CEPEL, por sua ajuda na realização dos ensaios de caracterização das propriedades elétricas.

À Sra. Cleonice Silveira Martins, do CETEM, por sua ajuda na realização das análises químicas por Fluorescência de Raios-X.

Ao Sr. Ronaldo Pedro da Silva, da Pontifícia Universidade Católica - RJ, por sua ajuda na realização das análises de Difractometria de Raios-X.

Ao Dr. Ângelo M.S. Gomes, do CBPF, pela disponibilização dos laboratórios e na caracterização das propriedades magnéticas por Magnetometria de Amostra Vibrante.

Ao Mestre Roberto C. Lima, do IPqM, pela ajuda em discussões sobre materiais absorvedores e na realização dos ensaios de absorção de microondas.

À Dra. Magali Silveira Pinho, do IPqM, pela ajuda em discussões sobre materiais absorvedores, na confecção de corpos de prova e na realização dos ensaios de absorção de microondas.

Aos amigos, professores e técnicos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

Ao PADCT, FAPERJ e CNPq, pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

Aos meus familiares e amigos, pelo constante incentivo em todas as etapas de minha vida.

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 As Ferritas de NiZn como Absorvedores.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.1 Ferrita de Níquel-Zinco.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1.2 Escolha da Composição Química .....</b>	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Propriedades Eletromagnéticas em Ferritas.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1.1 Propriedades Intrínsecas.....</b>	<b>14</b>
2.1.1.1 Anisotropia.....	14
2.1.1.2 Temperatura de Curie .....	15
2.1.1.3 Magnetização de Saturação.....	15
<b>2.1.2 Propriedades Extrínsecas.....</b>	<b>16</b>
2.1.2.1 Permeabilidade Complexa .....	16
2.1.2.2 Permissividade Complexa.....	18
<b>2.1.3 Paredes de Domínio Magnético .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas e Microondas.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.1 Histórico.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2 Classificação de Absorvedores.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.3 Principais Aplicações.....</b>	<b>26</b>
2.2.3.1 Aplicações Cívicas .....	26
2.2.3.2 Aplicações Militares .....	29
<b>2.2.3.2.1 Tecnologia Furtiva (“Stealth Technology”).....</b>	<b>29</b>
<b>2.2.3.2.2 O Radar.....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.3.2.3 Redução da RCS .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.4 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2.5 Princípios Fundamentais.....</b>	<b>41</b>
2.2.5.1 Ondas eletromagnéticas .....	41
2.2.5.2 Refração e Reflexão da Onda Eletromagnética .....	43
<b>2.2.6 Freqüências e Espessuras.....</b>	<b>48</b>
<b>2.2.7 Absorvedores de Banda Estreita X Absorvedores de Banda Larga ....</b>	<b>52</b>
<b>2.2.8 Ferritas policristalinas X Compósitos de Ferritas .....</b>	<b>56</b>
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>59</b>
<b>3.1 Reagentes e Equipamentos.....</b>	<b>59</b>
<b>3.1.1 Reagentes .....</b>	<b>59</b>
<b>3.1.2 Equipamentos.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2 Preparação de Amostras. ....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.1 Produção dos Pós pelo Método de Precursores Químicos .....</b>	<b>62</b>
<b>3.2.2 Produção de Toróides.....</b>	<b>63</b>

3.2.3	<b>Produção de Pastilhas</b> .....	64
3.2.4	<b>Produção de Amostras para Testes de Absorção de Microondas</b> .....	64
3.3	<b>Caracterizações</b> .....	65
3.3.1	<b>Caracterização Microestrutural</b> .....	65
3.3.2	<b>Caracterização das Propriedades Absorvedoras</b> .....	65
3.3.2.1	Utilização de Guia de ondas .....	65
3.3.2.2	Algoritmo de Nicolson-Ross-Weir - Obtenção das permeabilidades e permissividades complexas.....	68
3.3.2.3	Medidas de Refletividade .....	70
3.3.3	<b>Caracterização Magnética e Elétrica</b> .....	73
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	74
4.1	<b>Síntese e Caracterização dos Pós das Ferritas</b> .....	74
4.1.1	<b>Fluorescência de Raios-X (FRX)</b> .....	74
4.1.2	<b>Análise Térmica (ATD e ATG)</b> .....	75
4.1.3	<b>Difratometria de Raios-X (DRX)</b> .....	78
4.1.4	<b>Propriedades magnéticas - Caracterização por MAV</b> .....	85
4.1.5	<b>Análise do tamanho de aglomerados</b> .....	93
4.1.6	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	94
4.1.7	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	98
4.2	<b>Compósitos de Ferritas</b> .....	100
4.2.1	<b>Caracterização das Propriedades Absorvedoras na Banda-X</b> .....	100
4.2.1.1	- Grupo A .....	101
4.2.1.2	- Grupo B .....	104
4.2.1.3	- Grupo C .....	106
4.2.2	<b>Permeabilidade e Permissividade Complexas na Banda-X</b> .....	109
4.3	<b>Toróides e Pastilhas</b> .....	116
4.3.1	<b>Caracterização Magnética</b> .....	116
4.3.2	<b>Caracterização Elétrica</b> .....	120
4.3.3	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	123
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	128
6.	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	136
7.	<b>ANEXO I</b> .....	138
8.	<b>ANEXO II</b> .....	141
9.	<b>ANEXO III</b> .....	142
10.	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	152

## Índice de Figuras

- Figura 1 - Dois octantes da unidade de célula de uma estrutura espinélio: íons A estão distribuídos nos sítios tetraédricos; B nos octaédricos e  $X^{-2}$  representa o íon oxigênio.....10
- Figura 2 - Curva de histerese magnética.....16
- Figura 3 - Representação das paredes de domínio magnético. No detalhe à esquerda, representação da reorientação dos Spins na direção do campo aplicado.....19
- Figura 4 - Tela de Salisbury. Nesta ilustração, as partes numeradas são: 1 - camada de carbono pulverizado; 2 - madeira; 3 - superfície metálica (refletora) ; 4 - espaço interno que pode ser preenchido por borracha, espumas, etc.; 5 - placa metálica externa.....21
- Figura 5 - Absorvedores com geometria piramidal. a) vista lateral da pirâmide. Os números 1 e 2 indicam as alturas de  $\lambda/2$  e  $\lambda$ , respectivamente; b) vista superior de absorvedor formado por pirâmides de 6 faces; c) vista superior de absorvedor formado por pirâmides de 4 faces.....22
- Figura 6 - Ilustração das ferritas em forma de hexágonos sobrepostos em duas camadas.....23
- Figura 7 - Figura 7 - Absorvedor de ferrita e dielétrico. 1 - ferrita; 2 - fina placa metálica; 3 - dielétrico, 0 - composto absorvedor (combinação dos materiais).....24
- Figura 8 - Características de absorvedores.a) absorvedores do tipo N; b) absorvedores do tipo W.....25

Figura 9 - Utilização de absorvedores no campo civil - Revestimento em fornos de microondas (esquerda); revestimento de antenas (centro); telefonia celular (direita)....	27
Figura 10 - Câmaras Anecóicas - É possível notar a utilização de absorvedores com geometria piramidal.....	28
Figura 11 - a) absorvedor tipo grade empregado em câmaras anecóicas; b) placas absorvedoras utilizadas em revestimento de exteriores; c) revestimentos para superfícies internas de equipamentos.....	29
Figura 12 - Modelos de reflexão de ondas considerando-se os tipos de superfícies.....	35
Figura 13 - As regiões frontal e a retaguarda recebem maior atenção dos projetistas para reduzir a RCS.....	36
Figura 14 - O Horton “ Ho IX V2” - Considerada a primeira aeronave de combate a utilizar propulsão a jato.....	36
Figura 15 - O Northrop XB-35 (esquerda) e o YB-49.....	37
Figura 16 - Vista lateral do “U.S. Air Force Blackbird SR-71 Spy Plane” (esquerda) e vista lateral do “Lockheed F-117A Stealth Fighter”.....	37
Figura 17 - B2 Stealth Bomber “spirit”.....	38
Figura 18 - Arleigh Burke DG-51 (esquerda) e o La Fayette.....	39
Figura 19 - Sea-Shadow .....	39
Figura 20 - Representação das componentes de campo elétrico e magnético da onda...42	42

Figura 21 - Representação dos fenômenos de interação da onda eletromagnética com o material.....	43
Figura 22 - Onda eletromagnética plana incidindo sobre a superfície de um absorvedor de ferrite. Superfície externa da ferrita em contato com o ar e superfície interna em contato com a placa metálica.....	45
Figura 23 - Movimento de precessão do Spin em torno do campo $H$ .....	48
Figura 24 - Os dois tipos característicos de dispersão da permeabilidade.....	51
Figura 25 - Absorvedor ressonante monocamada. A onda incidente é cancelada na superfície externa do absorvedor com a onda refletida pela superfície metálica.....	53
Figura 26 - Absorvedor do tipo piramidal.....	54
Figura 27 - Aplicação de um absorvedor multicamadas (ferrita + dielétrico) sobre uma superfície refletora.....	55
Figura 28 - Representação da distribuição do pó de ferrita em matriz não magnética....	57
Figura 29 - Distribuição homogênea das espiras num toróide.....	63
Figura 30 - Porta-amostra utilizando para análises de refletividade na banda-X.....	68
Figura 31 - Representação esquemática do guia de onda retangular .....	71
Figura 32 - Esquema ilustrativo da aparelhagem utilizada nas medidas de refletividade .....	72
Figura 33 - Curvas de ATG e ATD da ferrita $Ni_{0,35}Zn_{0,35}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ .....	75
Figura 34 - Curvas de ATG e ATD da ferrita $Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ .....	76

Figura 35 - Curvas de ATG e ATD da ferrita $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	77
Figura 36 - Difratoograma de Raios-X da ferrita NiZn (padrão).....	78
Figura 37 - Difratoograma de Raios-X das ferritas do grupo A (substituídas com cobre).....	81
Figura 38 - Difratoograma de Raios-X das ferritas do grupo B (substituídas com manganês).....	82
Figura 39 - Difratoogramas das ferritas $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B2) e $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B3). O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1100 °C por 4 horas. (●) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	83
Figura 40 - Difratoograma de Raios-X das ferritas do grupo C (substituídas com magnésio) .....	84
Figura 41 - Curva de Histerese Magnética da ferrita NiZn (padrão).....	85
Figura 42 - Curva de Histerese Magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	86
Figura 43 - Curva de Histerese Magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	87
Figura 44 - Curva de Histerese Magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	88
Figura 45 - Gráficos dos valores de magnetização versus composição (parte de cima) e coercividade versus composição (parte de baixo).....	89

Figura 46 - Curvas de Histerese Magnética da amostra A3 nas temperaturas de 200°C, 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C.....	90
Figura 47 - Difratoogramas de Raios-X da ferrita $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nas temperaturas de 200°C até 1000°C, em intervalos de 200°C.....	91
Figura 48 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós da amostra $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A3) tratadas nas temperaturas de 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.....	92
Figura 49 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas das ferritas do grupo A. Tratamento térmico 1000°C/3h.....	95
Figura 50 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas das ferritas do grupo B. Tratamento térmico 1000°C/3h.....	96
Figura 51 - a), b) e c) Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas de ferritas do grupo C (substituídas com magnésio); d) fotomicrografia do pó/partícula da ferrita de NiZn. Tratamento térmico: 1000°C/3h.....	97
Figura 52 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão dos pós da ferrita A3, após tratamento térmico a 400°C. Magnificação de 100.000 vezes. Escala: 5mm=50nm.....	99
Figura 53 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão dos pós da ferrita A3, após tratamento térmico a 600°C. Magnificação de 100.000 vezes. Escala: 5mm=50nm.....	100
Figura 54 - Refletividades das ferritas do grupo A comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5mm de espessura.....	102

Figura 55 - Refletividades das ferritas do grupo A comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0mm de espessura.....	103
Figura 56 - Refletividades das ferritas do grupo B comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5mm de espessura.....	104
Figura 57 - Refletividades das ferritas do grupo B comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0mm de espessura.....	105
Figura 58 - Refletividades das ferritas do grupo C comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5mm de espessura.....	107
Figura 59 - Refletividades das ferritas do grupo C comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0mm de espessura.....	108
Figura 60 - Perdas por refletividade nas amostras substituídas com cobre (grupo A). Porcentagem de carregamento é de 60% em peso de ferrita.....	109
Figura 61 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexas, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência nas amostras do grupo A .....	112
Figura 62 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexas, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência nas amostras do grupo B .....	113
Figura 63 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexas, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência nas amostras do grupo C.....	114
Figura 64 - Comparação entre os comportamentos das perdas magnéticas e perdas dielétricas com a frequência entre os grupos A, B e C.....	115
Figura 65 - Curva de histerese magnética da ferrita NiZn policristalina.....	116

Figura 66 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ policristalina (A1).....	117
Figura 67 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ policristalina (B3).....	118
Figura 68 - Curva de histerese magnética da ferrita $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ policristalina (C3).....	119
Figura 69 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência nas ferritas do grupo A e de NiZn.....	121
Figura 70 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência nas ferritas $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A2) e $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A3).....	121
Figura 71 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência em ferritas do grupo B e de NiZn.....	122
Figura 72 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência em ferritas do grupo C e de NiZn.....	123
Figura 73 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A1), $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A2) e $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A3).....	124
Figura 74 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B1), $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B2) e $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B3).....	125
Figura 75 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C1), $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C2) e $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C3).....	126

Figura 76 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas NiZn.....	127
Figura 77 - Medidas de Refletividade da amostra padrão NiZn (80% p/p em ferrita) na banda X.....	142
Figura 78 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,45}Zn_{0,45}Cu_{0,1}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	143
Figura 79 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,4}Zn_{0,4}Cu_{0,2}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	144
Figura 80 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,35}Zn_{0,35}Cu_{0,3}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	145
Figura 81 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mn_{0,1}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	146
Figura 82 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,4}Zn_{0,4}Mn_{0,2}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	147
Figura 83 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,35}Zn_{0,35}Mn_{0,3}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	148
Figura 84 - Medidas de Refletividade da amostra $Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mg_{0,1}Fe_2O_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	149

Figura 85 - Medidas de Refletividade da amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	150
Figura 86 - Medidas de Refletividade da amostra $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (80% p/p em ferrita) na banda X.....	151

### Índice de Tabelas

Tabela I - Raios Iônicos dos cátions de interesse .....	11
Tabela II - Estequiometrias e as nomenclaturas utilizadas nesta Tese.....	13
Tabela III - Regiões limites de operação de radar para cada faixa nominal.....	33
Tabela IV - Redução no alcance de detecção do radar.....	34
Tabela V - Valores da RCS de alguns objetos.....	34
Tabela VI - Redução no alcance para detecção quando o RCS diminui.....	34
Tabela VII - Composição química das ferritas dos grupos A, B e C (% em peso).....	74
Tabela VIII - Tamanhos de partícula pela técnica de espalhamento de luz.. ..	94
Tabela IX - Propriedades magnéticas dos toróides dos grupos A,B e C.....	119
Tabela X - Características absorvedoras das ferritas .....	132
Tabela XI - Propriedades eletromagnéticas das ferritas.....	134

Tabela XII - Momentos magnéticos de algumas ferritas simples.....139

Tabela XIII - Estimativa dos momentos magnéticos.....140

## Lista de Símbolos

- Alcance do Radar -  $R$
- Ângulo de Fase -  $\delta$
- Anisotropia de Forma -  $H_{forma}$
- Campo Coercivo -  $H_c$
- Campo Crítico -  $H_{crit}$
- Campo Elétrico -  $E$
- Campo Magnético -  $H$
- Coefficiente de Reflexão -  $\Gamma$
- Comprimento de Onda -  $\lambda$
- Comprimento de Onda no Vácuo -  $\lambda_0$
- Comprimento (ou profundidade) de Penetração da Onda Eletromagnética -  $\partial$
- Condutividade elétrica -  $\sigma$
- Constante de Anisotropia -  $K_1$
- Constante de Atenuação -  $\alpha$
- Constante de Fase -  $\beta$
- Constante de Propagação -  $\gamma = \alpha + \beta j$
- Energia de Anisotropia -  $H_a$
- Energia de Anisotropia Total -  $K$
- Energia que Retorna ao Radar -  $P_R$
- Energia Transmitida Pelo Radar -  $P_T$
- Espessura de casamento -  $t_m$
- Espessura do Absorvedor de Ferrita ou Composto de Ferrita -  $t$
- Espessura do Absorvedor Ressonante -  $L$
- Fator Giromagnético -  $\gamma_0$
- Frequência -  $f$
- Frequência Angular de precessão -  $\omega_0$
- Frequência Angular de Ressonância -  $\omega$
- Frequência de casamento -  $f_m$

Frequência de Ressonância -  $f_r$

Ganho da Antena -  $G$

Impedância -  $Z$

Impedância Intrínseca do Ar -  $Z_0$

Impedância no Material Absorvedor (Normalizada para o Vácuo) -  $Z_{in}$

Indução Magnética -  $B$

Indução Magnética de Saturação -  $B_s$

Indução Magnética Máxima -  $B_{máx}$

Indução Magnética Remanente -  $B_r$

Magnetização -  $M$

Magnetização de Saturação -  $M_s$

Parte Imaginária da Permeabilidade Complexa -  $\mu''$

Parte Imaginária da Permissividade Complexa -  $\epsilon''$

Parte Real da Permeabilidade Complexa -  $\mu'$

Parte Real da Permissividade Complexa -  $\epsilon'$

Perda por Ciclo de Histerese -  $P_c$

Permeabilidade Complexa -  $\mu^* = \mu' - \mu''j$

Permeabilidade do Espaço Livre -  $\mu_0$

Permeabilidade Inicial -  $\mu_i$

Permissividade Complexa -  $\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon''j$

Permissividade do Espaço Livre (vácuo) -  $\epsilon_0$

Seção Reta-Radar -  $\sigma$

Tangente das Perdas Dielétricas -  $\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$

Tangente das Perdas Magnéticas -  $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$

Taxa de Remanência -  $R$

Temperatura de Curie -  $T_c$

Unidade de Número Complexo -  $j = -1^{0,5}$

Título: Síntese e Caracterização da Ferrita de NiZn Dopada com Íons Metálicos para Aplicações em Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas.

## 1. Introdução

A crescente demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas tem se constituído em uma importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas. Impulsionadas principalmente por aplicações no campo civil e militar, essas pesquisas reúnem uma gama de profissionais de áreas distintas como matemáticos, físicos, químicos, projetistas, engenheiros de materiais, engenheiros navais e de aeronáutica, entre outros.

A radiação eletromagnética indesejada é a responsável por um tipo específico de poluição ambiental, conhecido por Interferência Eletromagnética (EMI - Electromagnetic Interference). Para que ocorra interferência eletromagnética são necessárias as presenças de um sistema gerador de interferência, um sistema que seja susceptível à interferência gerada e um meio de ligação entre estes dois sistemas. Quando o meio de ligação entre estes dois sistemas é diferente do ar ou do vácuo, como no caso de cabos de transmissão de energia elétrica, a interferência é do tipo conduzida. Quando o meio de ligação é o ar, gás ou vácuo a interferência é do tipo irradiada.

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 trabalharem integrados e em espaços cada vez menores, devido à miniaturização dos equipamentos, tem agravado este problema. A habilidade de sistemas trabalharem sem

causarem interferência eletromagnética é chamada de compatibilidade eletromagnética (EMC - Electromagnetic Compatibility).

As ondas eletromagnéticas com frequências dentro da faixa de microondas, 1 - 30 GHz, são utilizadas em sistemas de comunicação por satélites, radares, aparelhos científicos, industriais e eletrodomésticos.

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 de informática, geração de imagens e equipamentos hospitalares, representam a maior fatia do mercado para aplicações de materiais absorvedores de microondas no campo civil.

No campo militar, as maiores aplicações são como materiais absorvedores de radar (RAM - Radar Absorbing Material) e estruturas absorvedoras de radar (RAS - Radar Absorbing Structures). Os RAMs são utilizados no revestimento de superfícies externas e internas em aeronaves, veículos e embarcações militares visando a “invisibilidade” ao radar, através da redução da refletividade da energia da onda eletromagnética incidente. As RASs são utilizadas na construção de estruturas absorvedoras de radar como radomes, casamatas, etc.. Apesar de não representar uma fatia expressiva do mercado, esta é a área onde mais se aplicam recursos e a que recebe maior atenção governamental.

Basicamente, existem três técnicas de projeto e construção de absorvedores de radiações eletromagnéticas e de microondas: cancelamento da onda eletromagnética incidente; dispersão da onda eletromagnética; e utilização de materiais com perdas eletromagnéticas intrínsecas dentro da faixa de frequência de interesse.

A técnica de cancelamento da onda eletromagnética procura ajustar a espessura do absorvedor de forma a provocar o cancelamento da onda incidente com a onda

emergente do absorvedor na interface do material absorvedor com o ar. Esta técnica é amplamente utilizada na produção de absorvedores conhecidos como ressonantes. Absorvedores ressonantes representam a maior parte do mercado. Estes absorvedores apresentam desempenhos relativamente bons, porém são efetivos somente numa faixa de frequências muito estreita.

A técnica de dispersão da onda eletromagnética é mais utilizada quando o principal interesse é de provocar a dispersão da onda refletida em direções diferentes. Absorvedores com geometria piramidal utilizam esta técnica.

A técnica de utilização de materiais com perdas eletromagnéticas visa a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente pela geração de calor no interior do absorvedor. Neste caso, é necessário se otimizar o absorvedor de forma que a onda incidente penetre no absorvedor.

Acredita-se que os melhores absorvedores são os que associam mais de uma destas técnicas em sua construção. Infelizmente, estes absorvedores são economicamente custosos devido aos problemas relacionados com investimento em pesquisa e construção.

Das técnicas descritas acima, a de utilização de materiais com perdas eletromagnéticas intrínsecas na região de frequências de interesse é a que será discutida nesta Tese.

A idéia de se colocar um material dissipativo de energia no caminho da onda eletromagnética para absorver a radiação incidente e reduzir sua energia é antiga. Este decaimento, conhecido por atenuação da onda eletromagnética, ocorre devido ao surgimento de correntes induzidas no material, produzindo perdas ôhmicas e geração de calor. Quanto maiores as perdas no material maior será a atenuação.

Materiais utilizados convencionalmente como absorvedores adotam um dos três tipos de mecanismos de perdas: perdas por condução, perdas dielétricas e perdas magnéticas [1]. Materiais como o carbono, absorvem via mecanismo de perdas por condução, o óxido de alumínio através de perdas dielétricas e as ferritas por perdas magnéticas. Estes materiais podem ser utilizados sozinhos ou na formação de compósitos dependendo do nível de perdas que se deseja alcançar.

Materiais como carvão vegetal, madeira compensada, espumas, Kevlar (aramida), grafite, fibra de carbono, alumínio, ferrocarbonila, óxido de titânio e ferritas, têm sido pesquisados com este fim.

Plásticos, fibra de vidro, borrachas ou elastômeros têm baixas perdas eletromagnéticas, não apresentando grande atenuação da onda incidente. A introdução nestes materiais de um ou mais materiais como dielétricos, condutores ou magnéticos, modificam suas propriedades eletromagnéticas e combinam os mecanismos de perdas, aumentando a atenuação.

Materiais absorvedores devem ser escolhidos de acordo com as restrições do tipo de aplicação, como frequência de interesse, facilidade de aplicação, facilidade de produção, durabilidade, desempenho e espessura do material absorvedor.

Entre os vários materiais que podem ser utilizados na confecção de absorvedores, as ferritas apresentam características especiais que as habilitam como escolha preferencial para este tipo de aplicação.

As ferritas apresentam excelente combinação entre as propriedades magnéticas e dielétricas reunidas em um mesmo material, sendo que suas propriedades podem ser ajustadas pela adição de íons metálicos divalentes e/ou trivalentes [2;3] ou por modificação no processamento [4]. A elevada resistividade elétrica permite que um maior volume da ferrita seja utilizada no processo de absorção. As ferritas são

absorvedores de radiações eletromagnéticas por natureza e apresentam a versatilidade de poderem ser confeccionadas com geometrias diferentes, ou utilizadas na forma de ferritas policristalinas (corpo sinterizado), ou de compósitos de ferrita (adição da ferrita em pó em uma matriz apropriada) tais como em tintas.

A questão da espessura do absorvedor é crítica para aplicações militares onde a falta de espaço físico ou a limitação de peso são fatores limitantes e determinantes na escolha do material absorvedor. Quando a espessura não é um fator crítico, a absorção de energia numa ampla faixa de frequência pode ser obtida pelo aumento de volume do material e/ou através de uma geometria que favoreça a absorção. Esta situação é mais freqüente em aplicações civis.

De qualquer forma, quanto menor for a espessura do absorvedor, menores serão o volume do material e o seu peso final e, conseqüentemente, menor será o custo de produção.

O principal desafio na área de absorvedores eletromagnéticos é ajustar as propriedades do material para que absorva na maior faixa de frequência e com a menor espessura possível do material absorvedor. Para tal, as ferritas devem apresentar altos valores de permeabilidade dentro da faixa de frequência de interesse.

As ferritas policristalinas macias em regiões de baixa frequência apresentam elevados valores de permeabilidade devido às contribuições do movimento das paredes magnéticas e do movimento de spin. Isto permite a construção de absorvedores relativamente finos, cobrindo ampla faixa de frequência, porém muito pesados e não aplicáveis para frequências maiores que 1,2 GHz.

Empresas no mercado de materiais absorvedores, como a TDK [5], Global-EMC [6], FDK Corporation [7], dentre outras, não costumam produzir absorvedores com ferritas para frequências superiores a 3 GHz. Em frequências menores que 3 GHz, as

ferritas policristalinas apresentam as maiores perdas eletromagnéticas e o melhor comportamento como absorvedor em comparação com outros materiais, apresentando boa relação entre a espessura e o intervalo de frequências onde ocorre a absorção. Porém, para frequências maiores, outros materiais mais leves apresentam comportamento absorvedor satisfatório para a maioria das aplicações civis, sendo portanto, preferíveis por estas indústrias.

Experimentalmente, verificou-se que a utilização de pós de ferrita dispersos em matriz não condutora, permitia construir absorvedores para a faixa de microondas entre 1-12 GHz. Porém, a ferrita em pó apresenta permeabilidade menor que a ferrita policristalina.

Infelizmente, para absorção na faixa de microondas nas proximidades da banda-X, principalmente nas frequências de operação de radares especiais para aquisição de alvos (6 - 12 GHz) e na de comunicação por satélites (9-12 GHz), existe uma escassez de materiais com valores de permeabilidade maiores que a unidade, importantes na produção de revestimentos finos e de banda larga. Isto tem levado à produção de absorvedores de ferritas com espessuras consideradas não satisfatórias.

Na busca por ferritas absorvedoras com maiores valores de permeabilidade, as ferritas macias como as de Níquel-Zinco e as duras como as hexaferritas de Bário, têm sido revistas.

Algumas hexaferritas de Bário atendem ao requisito de terem valores de permeabilidade maiores que a unidade, porém apresentam absorção em pequena faixa de frequência dentro da banda-X [8] ou, simplesmente, não apresentam absorção satisfatória dentro desta faixa [9]. Isto ocorre, parcialmente, porque sua frequência de ressonância é da ordem de 45 GHz, muito superior ao da faixa de interesse.

Já as ferritas macias, como as de Níquel-Zinco (NiZn), Lítio-Zinco (LiZn) e Manganês-Zinco (MnZn), apresentam ótimas propriedades absorvedoras de radiações eletromagnéticas nas faixas de VHF (30-300 MHz), UHF (300-1000 MHz), L (1-2 GHz) e S (2-4 GHz) [10;11;12], que estão abaixo da região de interesse, a banda-X.

Em frequências abaixo da banda-X, as ferritas macias, mesmo na forma de pós dispersos em matriz não condutora, apresentam comportamento absorvedor em faixas de frequências mais amplas que as ferritas duras.

Porém, para que se possa aproveitar as boas características absorvedoras das ferritas macias em baixas frequências para frequências superiores, será necessário modificar as propriedades eletromagnéticas intrínsecas destas ferritas para se produzir materiais com maior atenuação, ou seja, aumentar as perdas no material, visando reduzir a espessura final do absorvedor [13]. As perdas em ferritas são o somatório das perdas por histerese, perdas por condução, perdas por corrente de fuga e fenômenos de relaxação e ressonância ferrimagnéticas, sendo caracterizadas por meio da permeabilidade complexa ( $\mu^*$ ) e permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ) que são dependentes da frequência e da estequiometria [14].

O objetivo principal desta Tese foi de modificar as propriedades magnéticas e de absorção de microondas encontradas em ferritas macias de Níquel-Zinco buscando melhorar a absorção destas ferritas na faixa de frequência da banda-X (8-12 GHz). Com base na literatura, este objetivo pode ser alcançado pela modificação estequiométrica, através da substituição de cátions na rede cristalina, visando a produção de absorvedores monocamada, com menores espessura e peso final. A ferrita de NiZn escolhida como padrão devido às suas reconhecidas propriedades absorvedoras nas regiões de VHF e UHF [13] foi a  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

Esta Tese procura também contribuir com resultados originais ao desenvolvimento tecnológico e industrial de novas ferritas macias possibilitando um novo leque de opções para as companhias produtoras de absorvedores de microondas.

Para tal, a substituição parcial do Níquel e do Zinco pelos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , foi empregada para verificar os efeitos destes cátions nas propriedades absorvedoras de microondas da ferrita de NiZn. Nove composições estequiométricas distintas, divididas em três grupos, um grupo para cada íon metálico, foram estudadas.

A escolha destes cátions atende a dois objetivos: aumentar as perdas eletromagnéticas e reunir informações sobre o efeito destes cátions sobre as propriedades absorvedoras de microondas na banda-X.

A reunião de informações sobre o efeito destes cátions nas propriedades absorvedoras visa preencher a carência de informações na literatura sobre o comportamento absorvedor destas estequiometrias nesta faixa de frequência e, com isso, contribuir de forma positiva para o desenvolvimento científico-industrial na produção de absorvedores de microondas.

A análise das características eletromagnéticas das ferritas visando suas aplicações em baixa frequência (0,06-10 kHz) como indutores, circuitos impressos, bobinas de deflexão, novos transdutores, indutores multicamadas (MLFC - “Multilayer-Ferrite Chip-Components”) e como materiais multifuncionais, é outro objetivo desta tese.

Em especial, o melhor desempenho como absorvedor foi verificado no grupo substituído com cobre (A). A substituição parcial por íons  $\text{Cu}^{2+}$  mostrou-se mais efetiva na banda-X (8-12 GHz) que as outras substituições com os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . As perdas magnéticas aumentaram com o aumento da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na ferrita. Foram

obtidas absorções maiores que 99,9% nas ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

No grupo das ferritas substituídas com  $\text{Mn}^{2+}$ , grupo B, a ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou bom desempenho na banda-X. Porém, neste grupo, duas ferritas apresentaram mais de uma fase cristalina. Esta segunda fase foi caracterizada como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O melhor desempenho no grupo das ferritas substituídas com  $\text{Mg}^{2+}$ , grupo C, também ocorreu com a estequiometria que resultou em maiores perdas magnéticas. Porém, na banda-X, nenhuma das ferritas deste grupo apresentou propriedades absorvedoras melhores do que a ferrita de NiZn.

## **1.1 As Ferritas de NiZn como Absorvedores**

### **1.1.1 Ferrita de Níquel-Zinco**

As Ferritas de Níquel-Zinco são compostos espinélios de estrutura cúbica, isomórficos ao mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tendo a forma geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  e parâmetro de rede em torno de 0,834-0,844 nanômetros. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada com os íons metálicos assumindo uma posição intersticial como ilustrada na Figura 1.

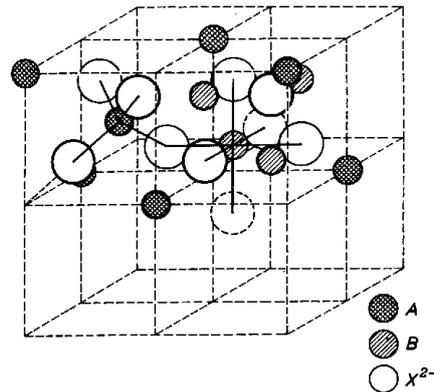


Figura 1 - Dois octantes da unidade de célula de uma estrutura espinélio: íons A estão distribuídos nos sítios tetraédricos; B nos octaédricos e  $X^{2-}$  representa o íon oxigênio.

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

A origem do magnetismo em ferritas se deve a presença de elétrons 3d desemparelhados e a não equivalência no número de sítios octaédricos e tetraédricos. As ferritas de NiZn exibem uma magnetização permanente, denominada ferrimagnetismo, que é um termo proposto por Néel [15,16] para descrever o magnetismo em ferritas. As características magnéticas de ferromagnéticos e ferrimagnéticos são similares. A magnetização espontânea é resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos,  $M_s = M_{octaed} - M_{tetraed}$ .

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 metade dos íons  $Fe^{3+}$  estiverem nos sítios tetraédricos, metade nos octaédricos e todos os  $Me^{2+}$  nos sítios octaédricos, será chamada de espinélio inverso. As ferritas de NiZn são uma combinação destas duas estruturas.

### 1.1.2 Escolha da Composição Química

O objetivo foi encontrar uma estequiometria apropriada para que as perdas no material fossem as maiores possíveis. Segundo Hahn [17], a ferrita de NiZn apresenta os maiores valores de perdas magnéticas quando a concentração de Níquel e Zinco na ferrita são iguais. Desta forma, a composição escolhida como padrão foi a ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram parcialmente substituídos pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

As propriedades magnéticas dependem da distribuição dos íons dentro da rede cristalina. Esta distribuição leva em consideração a carga eletrônica do íon ou o raio iônico [18;19].

Teoricamente, a distribuição de cátions sobre os sítios octaédricos e tetraédricos pode ser estimada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas esta distribuição é muito aleatória. A teoria apresentada por Néel [16] permite estimar valores do momento magnético <sup>1</sup>.

A Tabela I fornece os valores dos raios iônicos de alguns cátions.

Tabela I - Raios Iônicos dos cátions de interesse.

Íons	Raio Iônico (Å)	Íons	Raio Iônico (Å)
$\text{Fe}^{2+}$	0,780	$\text{Mn}^{2+}$	0,830
$\text{Zn}^{2+}$	0,740	$\text{Mg}^{2+}$	0,720
$\text{Ni}^{2+}$	0,690	$\text{Cu}^{2+}$	0,730
$\text{Fe}^{3+}$	0,645		

O  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam maior preferência pelos sítios octaédricos e  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  apresentam maior preferência pelos sítios tetraédricos. Algumas ferritas

podem apresentar o fenômeno de inversão da rede que ocorre quando os cátions, apesar de terem preferências por um determinado sítio, se distribuem em outro. Nas ferritas, o  $Mn^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  podem apresentar distribuições nos dois sítios cristalográficos [19;20].

Os cátions para substituição foram escolhidos por diferentes razões.

O aumento das perdas eletromagnéticas pode ser alcançado por mecanismos diferentes: aumento da condutividade elétrica; aumento da anisotropia; aumento do efeito de relaxação da magnetização; e introdução de tensões mecânicas nos cristais.

O  $Cu^{2+}$  apresenta raio iônico próximo aos do  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Este íon tem preferência pelos sítios octaédricos, o que deve provocar transferência do ferro do sítio octaédrico para o tetraédrico, aumentando o momento magnético neste sítio e reduzindo a magnetização. Em outros trabalhos [21], tal substituição demonstrou-se ser efetiva no aumento das perdas pelo mecanismo de condução. Acredita-se também, que substituições com  $Cu^{2+}$  possam aumentar as perdas por relaxação magnética [22].

O cobre funciona como um acelerador do crescimento de grão durante a sinterização. Em aplicações com frequências maiores que 1 MHz este tipo de microestrutura acarreta elevadas perdas por histerese [23].

O  $Mn^{2+}$  apresenta raio iônico maior que os de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . A substituição deve provocar tensões na rede cristalina capazes de reduzir a permeabilidade e aumentar as perdas na ferrita. O momento magnético do  $Mn^{2+}$  é maior que o do  $Ni^{2+}$ , porém o  $Mn^{2+}$  tem maior preferência pelo sítio tetraédrico, provocando o deslocamento do ferro deste sítio para o octaédrico, que somado com a redução da concentração de níquel, tende a provocar uma leve redução na magnetização na ferrita. Em ferritas, parte do manganês pode se apresentar como  $Mn^{3+}$  [20]. A presença de  $Mn^{3+}$  aumenta as perdas por condução e pode aumentar as perdas por relaxação magnética [22;24].

---

<sup>1</sup> Ver Anexo I

O  $Mg^{2+}$  apresenta raio iônico próximo aos do  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . É um íon hexacoordenado, o que aumenta sua miscibilidade com a ferrita. Não apresenta momento magnético pois é um alcalino-terroso e não dispõe de elétrons desemparelhados. Por apresentar preferência pelo sítio octaédrico e ter momento magnético nulo, como o zinco, deve diluir o momento magnético dentro do sítio e reduzir a magnetização, porém de forma pouco acentuada.

As estequiometrias que foram estudadas nesta Tese estão listadas na Tabela II. A nomenclatura para identificar a ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , utilizada como padrão, é NiZn.

Tabela II - Estequiometrias e as nomenclaturas utilizadas nesta Tese

Grupo A	A1	A2	A3
	$Ni_{0,45}Zn_{0,45}Cu_{0,1}Fe_2O_4$	$Ni_{0,40}Zn_{0,40}Cu_{0,2}Fe_2O_4$	$Ni_{0,35}Zn_{0,35}Cu_{0,3}Fe_2O_4$
Grupo B	B1	B2	B3
	$Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mn_{0,1}Fe_2O_4$	$Ni_{0,40}Zn_{0,40}Mn_{0,2}Fe_2O_4$	$Ni_{0,35}Zn_{0,35}Mn_{0,3}Fe_2O_4$
Grupo C	C1	C2	C3
	$Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mg_{0,1}Fe_2O_4$	$Ni_{0,40}Zn_{0,40}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	$Ni_{0,35}Zn_{0,35}Mg_{0,3}Fe_2O_4$

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Propriedades Eletromagnéticas em Ferritas**

#### **2.1.1 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 [15].

##### **2.1.1.1 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 [25].

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

### 2.1.1.2 Temperatura de Curie

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

### 2.1.1.3 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 magnética entre em movimento. As regiões de domínio magnético com a mesma orientação 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 da magnetização está relacionada diretamente com a estequiometria do material. Isto indica que há um limite físico para a intensidade de magnetização e este limite é denominado de magnetização de saturação.

A curva de histerese magnética fornece informações sobre as propriedades magnéticas do material como indução magnética,  $B$ , indução remanescente,  $B_r$ , campo coercivo,  $H_c$ , que é o valor de campo necessário para se desmagnetizar o material, a permeabilidade magnética,  $\mu$ , que é dada pela tangente da inclinação da curva inicial de magnetização e a perda por ciclo de histerese,  $P_c$ , que é numericamente igual a área da curva de histerese. Na Figura 2 é apresentada uma curva de histerese.

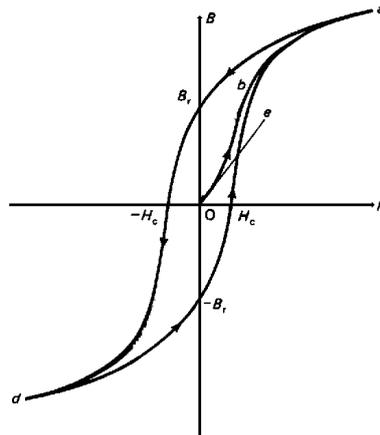


Figura 2 - Curva de histerese magnética.

### 2.1.2 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 [15].

#### 2.1.2.1 Permeabilidade Complexa

A permeabilidade magnética,  $\mu$ , é a extensão ou a facilidade com a qual um material pode ser magnetizado, freqüentemente expressa como um parâmetro relacionando à densidade de fluxo magnético  $B$  induzida por um campo magnético de intensidade  $H$  (Equação 1), sendo a permeabilidade inicial,  $\mu_i$ , o valor limite de  $B/H$  quando  $H$  se aproxima de zero (Equação 2).

$$\mu = \frac{B}{H} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\mu_i = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad \text{Equação (2)}$$

$\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}$  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.

Para absorvedores de microondas e interferências eletromagnéticas, os valores da permeabilidade complexa ( $\mu^*$ ) são importantes por estarem ligados às perdas. A permeabilidade complexa é representada pela Equação (3):

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad \text{Equação (3)}$$

onde,

$\mu'$  = parte real da permeabilidade indica a quantidade de energia acumulada

$\mu''$  = parte imaginária da permeabilidade indica a energia dissipada (perdas) no material.

Tanto as partes reais e imaginárias da permeabilidade são dependentes da frequência. A ressonância e fenômenos de relaxação magnética são responsáveis pelo surgimento de um ângulo de fase,  $\delta$ , entre o campo elétrico aplicado e a indução magnética resultante. A relação  $\tan \delta_\mu = \mu''/\mu'$  é a medida da energia dissipada.

### 2.1.2.2 Permissividade Complexa

Está relacionada com as características dielétricas do material. Em similaridade com a permeabilidade, a permissividade é dependente da frequência e assume valores complexos quando a condutividade elétrica no material é diferente de zero.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad \text{Equação (4)}$$

onde  $\varepsilon'$  está associado ao deslocamento da densidade de corrente e  $\varepsilon''$  está ligado à corrente de condução. As perdas dielétricas totais podem ser dadas por:

$$\tan \delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon' \quad \text{Equação (5)}$$

onde  $\delta_\varepsilon$  é o ângulo de fase da condução elétrica e  $\tan \delta_\varepsilon$  representa a energia perdida por meio período em relação à energia acumulada por meio período. Se  $\tan \delta_\varepsilon \gg 1$ , o material se comporta como um material condutor. Se  $\tan \delta_\varepsilon \ll 1$ , o material se comporta com um dielétrico.

### 2.1.3 Paredes de Domínio Magnético

Os domínios magnéticos são regiões onde ocorre o alinhamento dos dipolos magnéticos numa 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 [26]. Os domínios são microscópicos em tamanho podendo cada grão conter mais de um domínio. Na

ausência de um campo externo, a direção do alinhamento varia de domínio para 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 deformação 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. A representação gráfica dos domínios magnéticos e das paredes de Bloch são apresentadas na Figura 3.

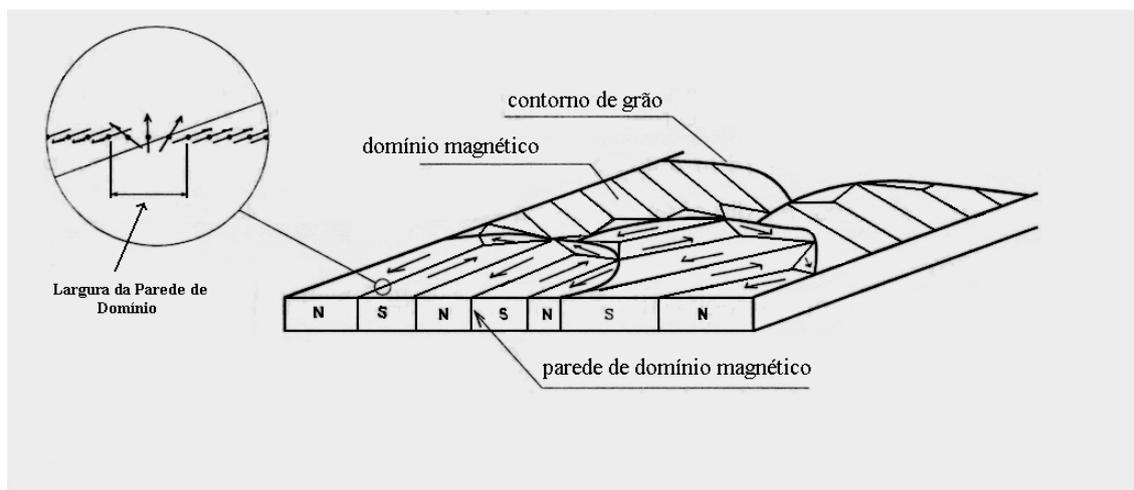


Figura 3 - Representação das paredes de domínio magnético. No detalhe à esquerda, representação da reorientação dos spins na direção do campo aplicado [27].

## 2.2 Absorvedores de Radiações Eletromagnéticas e Microondas

### 2.2.1 Histórico

Os primeiros trabalhos teóricos e experimentais sobre absorvedores de ondas eletromagnéticas surgiram na década de 30. A patente francesa FR 802.728 de 1936 [28], considerada uma das pioneiras sobre materiais absorvedores de radiações

eletromagnéticas, descreve a utilização de um absorvedor de radiações eletromagnéticas do tipo ressonante utilizado para melhorar as condições de recepção e transmissão de ondas de rádio em sistemas de radiodifusão. Este absorvedor eletromagnético tinha a forma de calhas e era montado perpendicularmente sobre a superfície refletora, sendo composto de carbono (utilizado para dissipar energia), e de  $\text{TiO}_2$  na forma de pó fino ou grânulos.

Os primeiros esforços concentrados para se desenvolver absorvedores visando reduzir a detecção de radar, ocorreram principalmente após a Segunda Guerra Mundial. Os alemães tinham interesse em desenvolver absorvedores para reduzir a capacidade de detecção ao radar. Já os americanos, tinham interesse em absorvedores que pudessem melhorar o desempenho dos radares pela redução de reflexões interferentes.

Os alemães desenvolveram dois tipos de absorvedores utilizados na camuflagem de periscópios de submarinos. O primeiro consistiu de uma placa semiflexível com 7 mm de espessura, formado pela dispersão de microesferas de ferrocarbonila em borracha, conhecido como Wesch. Este tipo de absorvedor era bem ajustado para frequência de 3 GHz. O segundo, do tipo multicamada, conhecido como Jaumam, era formado pela combinação de camadas alternadas de polímeros com baixa constante dielétrica e placas resistivas [29;30]. Este tipo de absorvedor é utilizado até hoje em absorções em ampla faixa de frequência. Tem como desvantagem a relativamente alta espessura, cerca de 7,5 cm.

Entre 1941 e 1945, os americanos foram felizes na produção de dois tipos de absorvedores, conhecidos como HARP (Halpern-Anti-Radar-Paint) [31] e Salisbury Screen [32]. O HARP apresentou duas versões. A primeira versão, conhecida como MX-410, formada pela combinação de um grande número de pequenos flocos de diversos materiais e borracha, era utilizada em aeronaves e tinha 0,6 mm de espessura.

Estes flocos eram formados pela combinação de alumínio, grafite, ferro, cobre, aço e Permalloy em diversas proporções. Tinham espessura média entre  $3 \times 10^{-5}$  e  $2 \times 10^{-4}$  cm e comprimento de aproximadamente 70 vezes a espessura. Este material apresentava elevada permissividade dielétrica cuja parte real corresponde a 150. A outra versão, utilizada em embarcações, era composta basicamente dos mesmos materiais e apresentava a parte real da permissividade igual a 20. Tinha espessura final de 1,2 mm. Nas duas versões a redução máxima da reflexão era de  $-20$  dB<sup>2</sup>. Apesar da aplicação desta invenção ser de março de 1945, sua patente US 2,923,934 [31] só foi registrada em 2 de fevereiro de 1960.

Salisbury [32] demonstrou que um absorvedor ressonante poderia ser produzido ao se colocar uma placa com impedância elétrica igual a do ar,  $377\Omega$ , a distancia de uma superfície refletora igual a  $\frac{1}{4}$  do comprimento de onda, sendo o espaço entre a placa e a superfície refletora preenchido por espumas e/ou madeira. Carbono era pulverizado na superfície da placa externa para ajustar a impedância do material. A ilustração deste absorvedor esta na Figura 4.

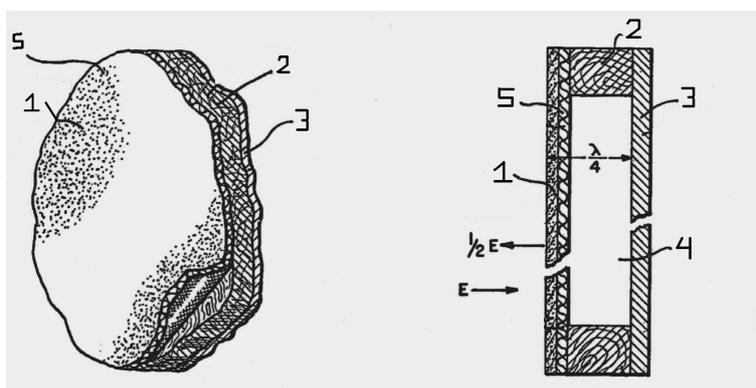
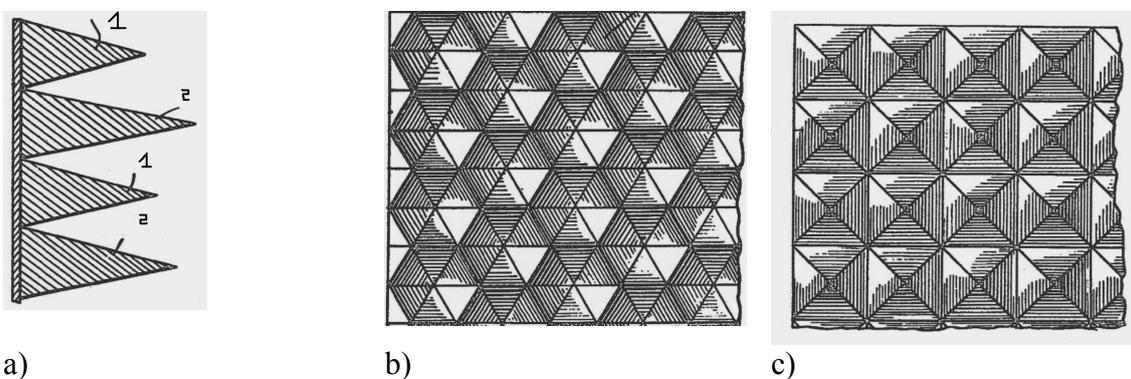


Figura 4 - Tela de Salisbury. Nesta ilustração, as partes numeradas são: 1 - camada de carbono pulverizado; 2 - madeira; 3 - superfície metálica (refletora) ; 4 - espaço interno que pode ser preenchido por borracha, espumas, etc.; 5 - placa metálica externa.

<sup>2</sup> Ver Anexo II

No fim da década de 40 e no início de 50, o principal objetivo era testar novas geometrias para absorção em banda larga. Além disso, pesquisas com novos materiais dissipativos como grafite, óxido de ferro, ferro em pó, alumínio e cobre em pó, plásticos e cerâmicos tiveram grande importância.

A US Patente 2,464,006 [33] descreve a construção de absorvedores eletromagnéticos com geometria piramidal em diversos arranjos, com alturas de pirâmides variando entre  $\lambda/2$  e  $\lambda$  da onda eletromagnética incidente. A Figura 5 apresenta ilustrações dos possíveis arranjos.



a) b) c)  
 Figura 5 - Absorvedores com geometria piramidal. a) vista lateral da pirâmide. Os números 1 e 2 indicam as alturas de  $\lambda/2$  e  $\lambda$ , respectivamente; b) vista superior de absorvedor formado por pirâmides de 6 faces; c) vista superior de absorvedor formado por pirâmides de 4 faces.

Nesta mesma época, surgiram os primeiros projetos e a construção de câmaras anecóicas. As pesquisas de Neher em câmaras anecóicas resultaram na patente US 2,656,535 de 1953 [34]. Esta demonstrava que a simples substituição de absorvedores com geometria plana por absorvedores de geometria piramidal melhoravam de forma significativa a absorção de ondas eletromagnéticas.

As patentes US 3,113,271 de 1963 [35], US 3,120,641 de 1964 [36] e US 3,308,463 de 1967 [37], descrevem a construção de câmaras anecóicas e seus campos de aplicação.

A década de 70 foi marcada pela busca de novos arranjos com geometrias complexas e o desenvolvimento de absorvedores multicamadas. A patente US 3,596,270 de 1971 [38], descreve a utilização de elementos absorvedores à base de ferrita na forma de hexágonos unidos uns aos outros e sobrepostos em duas camadas com uma pequena defasagem de alguns milímetros. A Figura 6 ilustra a montagem das camadas deste absorvedor.

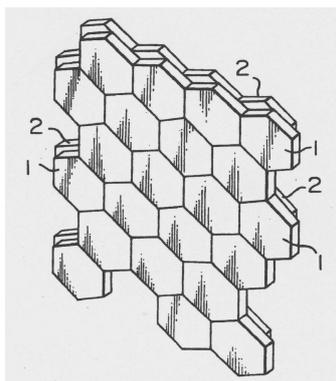


Figura 6 - Ilustração das ferritas em forma de hexágonos sobrepostos em duas camadas.

As patentes US 3,623,099 de 1971[39], US 4,023,174 de 1977 [40] e US 4,118,704 de 1978 [41], são outros exemplos de arranjos de geometria complexas.

A patente US 3,623,099 descreve a produção de um absorvedor de banda larga formado pela combinação de camada de ferrita, camada de dielétrico e uma fina placa metálica, dispostas em zigue-zague. A camada do dielétrico tem cerca de 30cm de espessura e é montada sobre uma placa de ferrita de 8mm de espessura. A placa de ferrita é terminada por uma fina placa metálica. Este absorvedor era empregado para freqüências de 100 MHz até alguns GHz. A Figura 7 ilustra a montagem deste absorvedor.

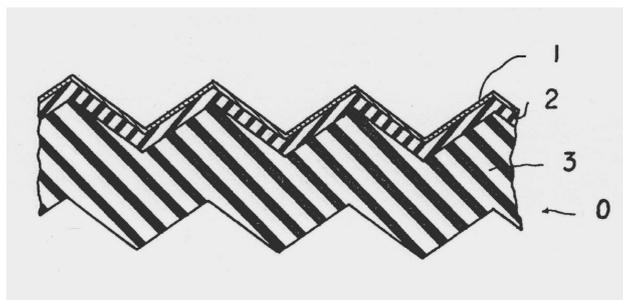


Figura 7 - Absorvedor de ferrita e dielétrico. 1 - ferrita; 2 - fina placa metálica; 3 - dielétrico, 0 - compósito absorvedor (combinação dos materiais).

A patente US 4,023,174 descreve a produção de um absorvedor de banda larga formado pela ferrita de NiZn com geometria piramidal com base retangular. Este absorvedor apresentou redução na reflexão superior a 95 % para a região entre 10 e 30 GHz. Um outro exemplo mais recente é apresentado por Forveille [42] onde é feita a escolha de uma geometria cônica e o material é formado pela combinação de ferritas e dielétricos. Esta estrutura apresentou nível de atenuação de  $-20$  dB entre 30 MHz e 20 GHz, o que representa 99% de redução da onda eletromagnética incidente.

Nesta mesma época, Naito demonstrou que a introdução de ferritas cerâmicas em matriz polimérica produziu significantes reduções nas espessuras de absorvedores eletromagnéticos e que somente desta forma seria possível produzir absorvedores de ferritas para a faixa de frequências entre 1 e 12 GHz [43]. Na patente US 3,720,951 de 1973 [44], é apresentado um método para melhorar a absorção de microondas em paredes absorvedoras formadas por ferritas. Em outra patente, US 4,862,174 de 1989 [45], ele apresenta os resultados de um absorvedor monocamada compósito por ferrita, carbono e borracha, combinados em diversas proporções. Neste absorvedor, as perdas são uma combinação de perdas por condução (carbono) e perdas magnéticas (ferritas) e apresentavam 99,9% de redução da energia incidente em 9,4 GHz.

## 2.2.2 Classificação de Absorvedores

Em aplicações técnicas, um material para ser considerado como um bom absorvedor de radiações eletromagnéticas deve apresentar redução da energia refletida de pelo menos 99% (-20dB), ou seja, no máximo 1% da energia incidente pode ser refletida.

Os absorvedores de radiações eletromagnéticas podem ser classificados de acordo com suas características em tipo N ou W.

Os do tipo N (Narrow-frequency-band - Banda de Frequência Estreita) apresentam como característica absorção dentro de estreita faixa de frequências. Os do tipo W (Wide-frequency-band - Banda de frequência larga) apresentam como característica a absorção dentro de faixa de frequência bem ampla.

Os comportamentos típicos de absorvedores do tipo N e W são apresentadas na Figura 8 a) e b). Uma linha demarcando o valor de -20dB auxilia na identificação do intervalo de frequências onde o absorvedor apresenta absorção  $\geq 99\%$ .

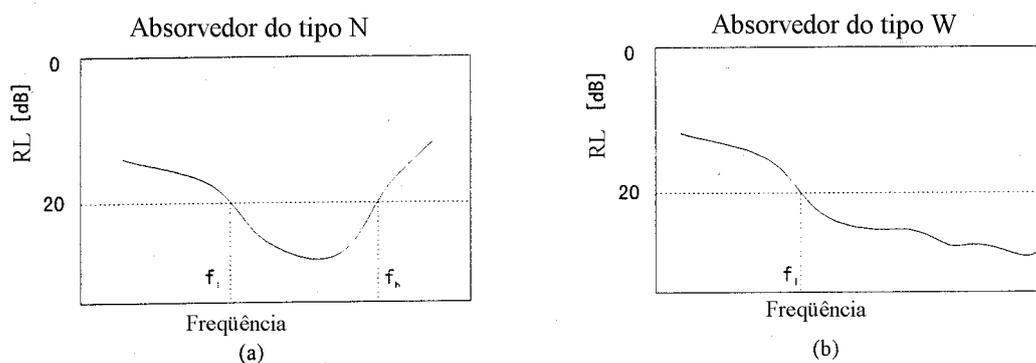


Figura 8 - Características de absorvedores. a) absorvedores do tipo N; b) absorvedores do tipo W.

Com relação à construção podem ser de dois tipos: absorvedores monocamada ou multicamadas.

Em absorvedores de ondas eletromagnéticas mais simples a absorção ocorre em uma única camada, porém esta camada pode ser formada por um ou mais materiais, sendo as propriedades homogêneas em sua extensão.

Absorvedores multicamadas são formados pela combinação de duas ou mais camadas de materiais diferentes. As camadas são sobrepostas de forma que a absorção aumente da camada mais externa para a mais interna. É possível a combinação de camadas com perdas magnéticas e outras com perdas dielétricas em um mesmo absorvedor.

### **2.2.3 Principais Aplicações**

#### **2.2.3.1 Aplicações Civas**

Entre as principais aplicações civis podemos citar:

- Prevenção de EMI em aparelhos de TV;
- Telefonia e sistemas de comunicação por satélite;
- Escudos protetores em satélites artificiais;
- Redução da Refletividade em superfícies refletoras como construções e pontes metálicas;
- Redução de ruídos ou falsos sinais em sistemas de radares, muito útil na segurança de embarcações;
- Antenas;
- Recobrimento interno em fornos de microondas para evitar fuga de radiação aumentando a segurança em usos domésticos;
- Construção de câmaras anecóicas;

Em situações onde se deseja utilizar apenas um escudo contra EMI para isolar a fonte geradora de interferência ou o sistema susceptível à EMI, a utilização de folhas

metálicas seria o suficiente, além de ser bem menos custoso. Os valores de absorção e reflexão de placas com diversos metais para diferentes faixas de frequências são tabelados [46], permitindo-se escolher o material mais adequado para uma determinada faixa de frequência desejada.

Nas aplicações citadas acima, estamos não apenas interessados na absorção como também na redução de reflexão da onda eletromagnética. Os absorvedores são aplicados principalmente sobre superfícies refletoras. Para evitar EMI em aparelhos de TV, absorvedores podem ser aplicados tanto nas paredes externas dos edifícios ou embutidos na própria parede. Aparelhos de telefonia móvel podem receber absorvedores para melhorar a recepção do sinal e para proteção do usuário. A utilização de RAMs em antenas e radares melhora a qualidade de recepção e evita falsos sinais [47;48]. Na Figura 9 são ilustrados alguns equipamentos onde são utilizados absorvedores de radiação eletromagnética.



Figura 9 - Utilização de absorvedores no campo civil - Revestimento em fornos de microondas (esquerda); revestimento de antenas (centro); telefonia celular (direita).

Uma importante aplicação de absorvedores é na construção de câmaras anecóicas. Câmaras anecóicas são uma espécie de “gaiolas aterradas” para realização de testes de EMI e EMC. Elas podem operar desde frequências tão baixas quanto 30 MHz

até 100 GHz. Alguns tipos podem alcançar níveis de reflexão de cerca de  $-70$  dB. São empregadas em diversas medidas como ganho de antenas, impedância de antenas, sensibilidade de sistemas e energia irradiada [49]. Podem ser utilizados diversos tipos de materiais em sua construção como espumas especiais, borrachas, ferritas cristalinas e compósitos de ferritas, entre outros. A escolha de uma geometria apropriada do absorvedor pode melhorar muito o desempenho. Na Figura 10, são ilustradas câmaras anecóicas para testes de antenas.

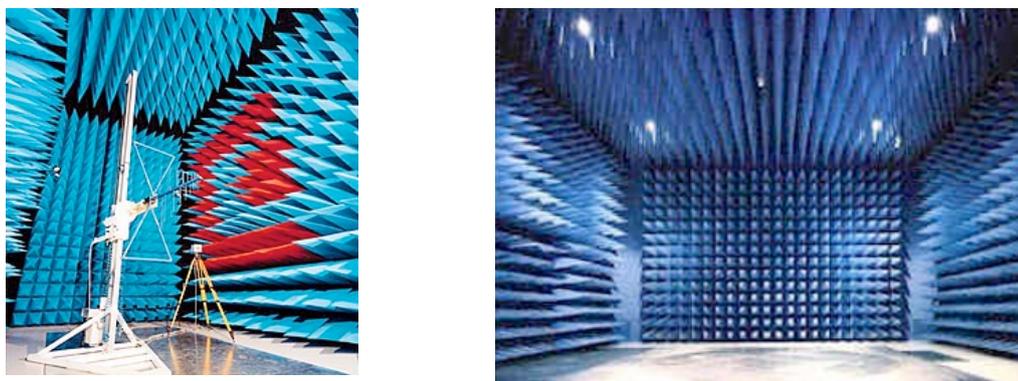
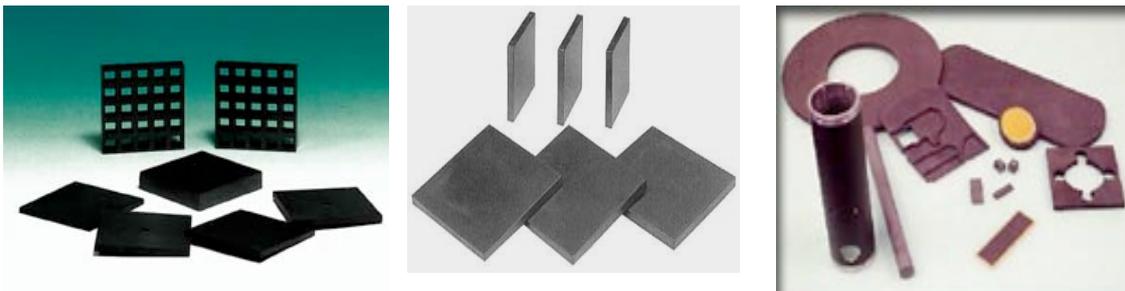


Figura 10 - Câmaras Anecóicas - É possível notar a utilização de absorvedores com geometria piramidal.

O absorvedor de ferrita policristalina no formato de grade (Figura 11a) é um dos mais utilizados na construção de câmaras anecóicas na região de 30MHz a 800MHz. Esta geometria, introduzida por Naito [50], apresenta menos que 1% de reflexão e mede apenas 19 mm de espessura. É considerado como um dos absorvedores produzidos comercialmente com a menor espessura para esta faixa de frequência.

Absorvedores de ferrita policristalina ou compósitos utilizados como revestimento exterior em edifícios e pontes para evitar reflexão de sinais de TV são na maioria das vezes placas planas, como na Figura 11b. Em alguns casos, para aplicação na parte interna de equipamentos, absorvedores podem ser utilizados em revestimentos bem finos ou tintas (Figura 11c).



a) b) c)  
 Figura 11 - a) absorvedor tipo grade empregado em câmaras anecóicas; b) placas absorvedoras utilizadas em revestimento de exteriores; c) revestimentos para superfícies internas de equipamentos.

### 2.2.3.2 Aplicações Militares

#### 2.2.3.2.1 Tecnologia Furtiva (“Stealth Technology”)

Podemos chamar de tecnologia furtiva a reunião de conceitos e medidas para reduzir as características observáveis de um objeto, ou seja, tornar difícil a percepção deste objeto por um observador, eletrônico ou não. Estas características são “sistemas observáveis” ou “assinaturas”. A redução destas assinaturas é o objetivo principal para se dificultar a detecção. As principais assinaturas são:

- Assinatura Visual - O objeto pode ser detectado visualmente;
- Assinatura de Infravermelho - O calor das turbinas em aeronaves ou de motores em carros blindados é utilizado para detectar o objeto;
- Assinatura Acústica - O som dos motores, turbinas, etc., são utilizados para detectar o objeto;
- Assinatura de Rádio Transmissão - Transmissão de rádio e sistemas susceptíveis à interferência eletromagnética são utilizados para detectar o objeto; e

- Assinatura Eco - Radar - A reflexão das ondas de radar pelo objeto são utilizadas para sua detecção.

A redução de todas estas assinaturas é importante para se minimizar as características observáveis do objeto e dificultar ao máximo sua detecção. Entre as assinaturas, a que recebe maior atenção é a Eco-Radar devido ao longo alcance que ela possui (cerca de 640 Km para radares comuns). Todas as outras assinaturas possuem relativamente curto alcance.

É na redução da assinatura Eco-Radar onde principalmente são empregados Materiais Absorvedores de Radar (RAM) [51]. Para maior entendimento desta idéia é necessário ter uma pequena noção sobre o funcionamento do radar.

#### **2.2.3.2.2 O Radar**

O radar é um sistema eletromagnético para detecção e localização de objetos (distância do alvo e sua elevação). Opera pela transmissão de energia na forma de ondas eletromagnéticas, varrendo um volume do espaço de cima para baixo e da esquerda para direita procurando potenciais alvos e detectando a natureza dos sinais de eco [52].

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

Muitos radares 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 ao radar. A onda refletida que não retorna ao radar não tem utilidade para detectar o alvo.

Quando a energia da onda de radar ilumina um alvo, ela é refletida de volta para a unidade de radar. A onda que retorna ao radar é chamada de Eco-Radar, ou simplesmente Eco, e sua energia dependerá do tamanho do alvo, de suas características observáveis e da distância do alvo até o radar. Quanto menores forem suas características observáveis, assinaturas, menor ele parecerá e menor será a energia da onda retornada. O eco que retorna de um alvo recebe o nome de Seção Reta-Radar (“Radar Cross Section” - RCS) e representa um tamanho virtual (uma área de seção reta) como se fosse “visto” pelo radar [53].

O RCS de aeronaves e de outros alvos pode ser interpretado como “ a área de um fictício refletor perfeito de ondas eletromagnéticas que deve refletir a mesma quantidade de energia de volta para o transmissor/receptor da antena de radar, como se fosse o atual alvo” [51;54] . O RCS é medido em termos de “área de captura” e quanto menor esta área, mais fraco é o eco.

A idéia da importância do RCS pode ser evidenciada pela fórmula de alcance do radar, dada pela Equação 6 [55].

$$P_R = P_T \frac{G^2 \lambda^2 \sigma}{4\pi^3 R^4} \quad \text{Equação (6)}$$

onde:

$P_R$  - Energia que retorna ao Radar;

$P_T$  - Energia transmitida pelo Radar;

$G$  - Ganho da Antena;

$\lambda$  - Comprimento de onda;

$\sigma$  - RCS , dado em unidades de área (ex.: m<sup>2</sup>);

$R$  - Alcance do radar.

A máxima distancia que um alvo pode ser detectado ocorre quando o radar recebe o mais fraco sinal de eco possível,  $S_{\min}$ . Fazendo a  $P_R$  igual ao menor sinal detectável e reescrevendo a Equação 6, tem-se que o alcance máximo é dado pela Equação 7. Esta Equação fornece valores teóricos para alcance máximo de detecção, porém em radares reais estes valores são menores devido à muitos fatores que podem reduzir a capacidade de detecção como o tipo de radar, a frequência de operação, condições climáticas, falsos ecos produzidos por irregularidades do terreno e a curvatura da terra.

$$R = \left[ P_T \frac{G^2 \lambda^2 \sigma}{4\pi^3 S_{\min}} \right]^{1/4} \quad \text{Equação (7)}$$

Há vários tipos de radares operando nas mais diversas faixas de frequências. Os radares comuns operam em frequências tão baixas quanto 2 MHz e tão altas quanto 35 GHz. As faixas de frequência de operação de radar foram designadas por um código de letras. Apesar de se utilizar este código para faixa de frequências nominais, existe uma diferença entre elas. Na Tabela III são dadas as regiões limites de operação de radar para cada faixa nominal.

Tabela III - Regiões limites de operação de radar para cada faixa nominal.

Nomenclatura	Frequência Nominal	Frequência de Radar
HF	3 - 30 MHz	
VHF	30 - 300 MHz	138-144 MHz / 216-225MHz
UHF	300 - 1000 MHz	420-450 MHz / 890-942 MHz
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 <sub>u</sub>	12 - 18 GHz	13,4-14 GHz / 15,7-17,7 GHz
K	18 - 27 GHz	24,05-24,25 GHz
K <sub>a</sub>	27 - 40 GHz	33,4 - 36,0 GHz
Mm	40 - 300 GHz	

### 2.2.3.2.3 Redução da RCS

O objetivo principal é reduzir ao máximo a RCS a ponto de se enganar os sistemas de radares, tornando a detecção do alvo possível somente quando ele já se encontrar muito perto do radar. A Tabela IV fornece valores da redução do alcance de detecção do radar com a redução da RCS. A Tabela V apresenta valores típicos de RCS de alguns objetos.

Os valores de RCS são aproximações, não sendo considerados fixos, pois dependem do ângulo de incidência da iluminação do radar sobre o alvo e também da faixa de frequência de operação. Para frequências diferentes o mesmo objeto apresentará valores de RCS diferentes [56].

Tabela IV - Redução no alcance de detecção do radar:

Redução de RCS (dB)	Fator de Redução do Alcance
10	0,56
15	0,42
20	0,32
25	0,24
30	0,18
40	0,10

Tabela V - Valores estimados da RCS de alguns objetos

	RCS (m <sup>2</sup> )		RCS (m <sup>2</sup> )
Jumbo (avião)	100	Homem	1
B-52 Bomber	10	Pequeno Pássaro	0,01
B-1 Bomber	1	F-117A Stealth	0,1
Jatos militares	2 -6	B-2 Stealth	0,01

Vamos supor que um possível alvo apresenta RCS igual a unidade e é inicialmente detectado a uma distância de 100 milhas. A Tabela VI apresenta os valores da distancia de detecção quando o RCS é reduzido por um fator de 10, 100, 1000 e 10000.

Tabela VI - Redução no alcance para detecção quando o RCS diminui:

Redução de RCS	Distancia de detecção (milhas)
1,0	100
0,1	56
0,01	32
0,001	18
0,0001	10



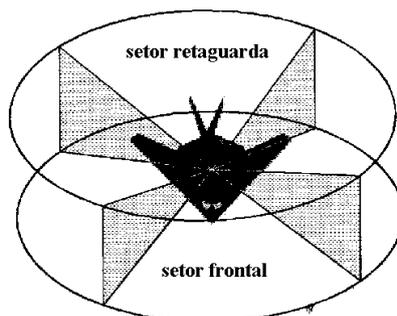


Figura 13 - As regiões frontal e a retaguarda recebem maior atenção dos projetistas para reduzir a RCS.

Durante a Segunda Guerra Mundial, os alemães desenvolveram muitos projetos de aviões de combate. Os irmãos Horton, a partir de projetos de planadores com configurações especiais, desenvolveram o primeiro jato militar a incorporar materiais absorvedores de radar em sua construção.

O “Ho IX V2” foi construído com laminados de madeira, colados uns sobre os outros, e preenchidos com carvão mineral. O primeiro vôo ocorreu em janeiro de 1945. A Figura 14 ilustra o “Ho IX V2” cuja produção em escala foi impedida com o fim da guerra. Na versão oficial, somente uma unidade foi construída.

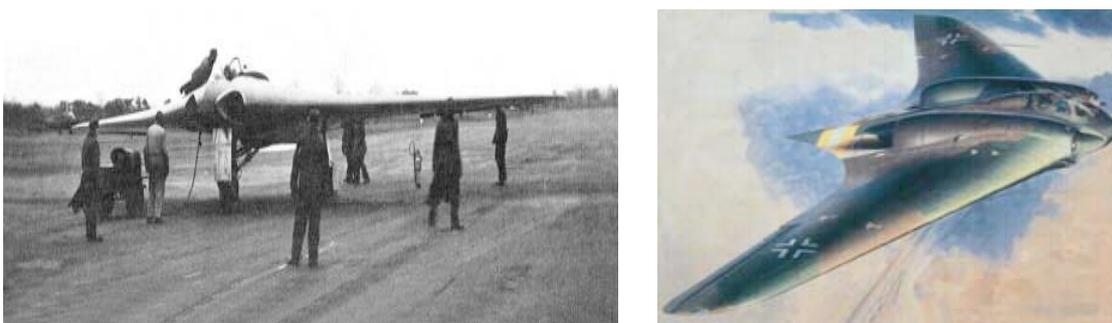


Figura 14 - O Horton “ Ho IX V2” - Considerada a primeira aeronave de combate a utilizar propulsão a jato.

Outra aeronave a utilizar uma configuração aerodinâmica não convencional visando a redução de RCS, foi o Northrop XB-35, que voou pela primeira vez em 1946. Mais tarde, esse modelo recebeu turbinas a jato e foi rebatizado com o nome YB-49. A Figura 15 apresenta os dois modelos. Não foram utilizados RAMs na produção destas aeronaves.

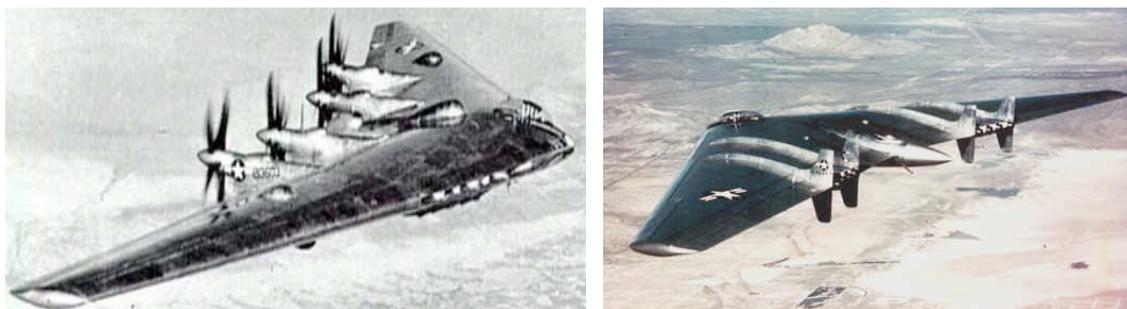


Figura 15 - O Northrop XB-35 (esquerda) e o YB-49.

O jato militar americano, o Blackbird SR-71, é considerado o primeiro a incorporar todos os conceitos de tecnologia furtiva (“Stealth Technology”) e voou pela primeira vez em 22 de dezembro de 1964. Cerca de 90% da aeronave foi construída utilizando titânio. Vários tipos de materiais absorvedores de radar (RAM) como fibras de carbono, plásticos e ferritas foram testados nesta aeronave. Os resultados destes testes foram empregados mais tarde na construção do “Lockheed F-117A Stealth Fighter.” Na Figura 16 são apresentadas as duas aeronaves.



Figura 16 - Vista lateral do “U.S. Air Force Blackbird SR-71 Spy Plane” (esquerda) e vista lateral do “Lockheed F-117A Stealth Fighter.”

O “B2 Stealth Bomber”, considerada a mais sofisticada e conseqüentemente a mais cara aeronave de combate, lembra os modelos “Ho IX V2” e o “YB-49”. Acreditasse que o B2 incorpore as mais avançadas tecnologias anti-radar e de contra medidas eletrônicas existentes, além do mais bem planejado e executado projeto aerodinâmico para redução de RCS. A guerra eletrônica é um conjunto de operações que tem por objetivo impedir, dificultar e/ou tirar proveito das emissões eletromagnéticas das forças oponentes, bem como, assegurar as emissões eletromagnéticas próprias, sendo que contra medidas eletrônicas são responsáveis por evitar que o inimigo tire proveito destas operações. Na Figura 17 podemos observar o arrojado projeto. As turbinas são embutidas nas asas propiciando além da redução da RCS a redução da assinatura de infravermelho devido ao menor efeito térmico.



Figura 17 - B2 Stealth Bomber “spirit”

Na Marinha de Guerra, há projetos de embarcações que adotam técnicas furtivas. O Arleigh Burke DG-51 foi a primeira embarcação a incorporar estas técnicas. A Fragata da Classe La Fayette utiliza sistemas de contra medidas eletrônicas, superfícies revestidas com RAM, sendo a maior parte de sua superfície externa inclinada em  $10^{\circ}$ . Na Figura 18 são ilustrados o Arleigh Burke DG-51 e Fragata da classe La Fayette.



Figura 18 - Arleigh Burke DG-51 (esquerda) e o La Fayette.

O projeto “Sea-Shadow” foi recentemente apresentado. Informações detalhadas sobre dispositivos de contramedidas eletrônicas e a utilização de RAMs não estão disponíveis. Acredita-se que a construção de sua estrutura visa a redução de reflexão da onda de radar incidente, notável pela inclinação das superfícies laterais para dificultar a detecção de radar, visível na Figura 19.



Figura 19 - Sea-Shadow

Mesmo com os maiores cuidados por parte dos projetistas, não é possível apenas através da geometria das superfícies reduzir satisfatoriamente a RCS. É necessária a utilização de RAMs, como ferritas, em matrizes especiais aplicáveis nas superfícies externas, principalmente nas arestas e nos setores mais visados para detecção.

#### 2.2.4 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

Materiais absorvedores são geralmente utilizados no revestimento de superfícies externas ou internas. Em sua seleção deve-se levar em consideração a localização da frequência natural de ressonância, a durabilidade do material, resistência mecânica, resistência à intempéries, peso do material, espessura, custo de produção, facilidade no manuseio e aplicabilidade.

Os primeiros absorvedores eram constituídos basicamente de materiais dielétricos e foram amplamente empregados na absorção de ondas de rádio. Estes materiais podiam ser absorvedores do tipo N ou W. Alumina,  $\text{TiO}_2$ , grafite e espumas, são alguns dos muitos materiais utilizados. O principal problema destes materiais está relacionado com a espessura em baixas frequências. Em 100 MHz a espessura do absorvedor do tipo N era de 135 cm e do tipo W cerca de 72 cm [43]. Muitos destes materiais são ainda hoje bastante utilizados na construção de câmaras anecóicas.

Plásticos, fibra de vidro, borrachas, espumas e compósitos dielétricos não são considerados bons RAM's [57]. Na maioria das vezes, apresentam constante dielétrica muito maior que a do ar. Quando a onda eletromagnética incide sobre estes materiais, a diferença entre a impedância da onda no ar e a impedância na superfície do material é responsável pelo surgimento de reflexões. Por não apresentarem perdas magnéticas e as perdas dielétricas serem consideradas baixas, a absorção de energia é baixa, o que torna necessário a parede do absorvedor ser bastante espessa.

Os primeiros trabalhos em RAM's visavam mais o ajuste das propriedades elétricas dos materiais dielétricos do que das propriedades magnéticas [58]. Como estes materiais apresentavam baixas perdas internas, a onda ao atravessar o absorvedor sofria pouca redução em sua energia e amplitude e acabava sendo refletida pela superfície

metálica, podendo até ter energia suficiente para emergir pela superfície externa do absorvedor.

A adição de materiais com perdas magnéticas ou a combinação de materiais com mecanismos de perdas diferentes foi a melhor solução para se melhorar as propriedades absorvedoras nestes materiais. Mecanismos de perdas por condução, perdas dielétricas e perdas magnéticas são considerados os mais importantes. Entre muitos materiais, o carbono era preferencialmente utilizado em perdas por condução, o  $Al_2O_3$  em perdas dielétricas e as ferritas em perdas magnéticas. Estes materiais podem ser utilizados sozinhos ou na formação de compósitos [59;60] dependendo do nível de perdas que se deseja alcançar.

A utilização de ferritas em absorvedores possibilitou uma grande redução na espessura. Em 200 MHz, um absorvedor de ferrita do tipo N apresentava cerca de 8 mm de espessura [43].

## **2.2.5 Princípios Fundamentais**

### **2.2.5.1 Ondas eletromagnéticas**

Os conceitos teóricos e todo o desenvolvimento matemático a ser apresentado a partir deste ponto, levam em consideração que:

1. a onda eletromagnética é plana;
2. os meios onde a onda se propaga são homogêneos;
3. o ângulo de incidência da onda eletromagnética é normal ao plano de incidência;
4. o meio absorvedor é homogêneo e isotrópico e a onda incide no absorvedor pelo lado da ferrita.

Uma onda eletromagnética apresenta componentes do campo magnético e do campo elétrico. O campo elétrico é polarizado na vertical e o campo magnético na horizontal. A relação entre estas componentes recebe o nome de impedância de onda,  $Z$ .

No espaço livre (vácuo), onde a permeabilidade do vácuo ( $\mu_0$ ) e a permissividade do vácuo ( $\epsilon_0$ ) são iguais a unidade,  $Z$  torna-se a impedância do espaço livre,  $Z_0$ , e vale  $376,7 \Omega$ . A representação gráfica da onda eletromagnética com as componentes de campo elétrico e magnético é apresentada na Figura 20.

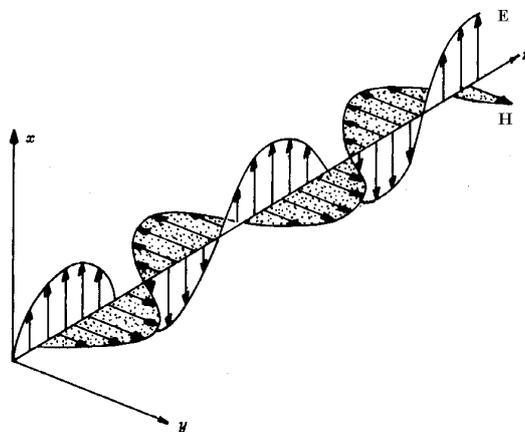


Figura 20 - Representação das componentes de campo elétrico e magnético da onda.

Quando uma onda eletromagnética plana se propaga de um meio material para outro, na interface de contato entre os dois meios podem ocorrer alguns fenômenos simultâneos. A onda pode ser parcialmente refletida, parcialmente refratada e parcialmente absorvida. Este comportamento dependerá das impedâncias características dos dois meios [61]. Neste processo, a potência da onda incidente é igual ao somatório das potências da onda refletida e da onda refratada. Esta situação está ilustrada na Figura 21.

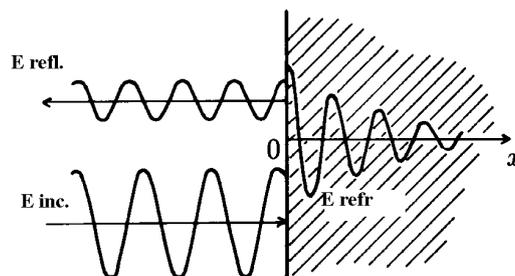


Figura 21 - Ilustração dos fenômenos de interação da onda eletromagnética com o material.  $E_{inc} = E_{refl} + E_{refr}$ .

Para otimizar o desempenho do absorvedor é necessário levar em consideração estes fenômenos. Desta forma, torna-se necessário o ajuste das propriedades eletromagnéticas do absorvedor, de modo que não ocorra reflexão e que a onda refratada tenha sua energia dissipada enquanto se propaga no interior do absorvedor.

### 2.2.5.2 Refração e Reflexão da Onda Eletromagnética

Se uma onda eletromagnética se propaga num meio isolante perfeito (ideal), no qual a densidade de corrente é nula, não existirá absorção ou perda de energia. Porém, quando a onda se propaga num meio real, metálico, condutor ou mesmo isolante, sempre ocorrerão perdas [62]. A presença de campos elétricos vai criar correntes elétricas que aquecerão o material por efeito Joule, retirando energia da onda. Estas perdas reduzirão a amplitude e a energia da onda eletromagnética incidente.

A dissipação de energia da onda eletromagnética é chamada de Atenuação. A constante de propagação,  $\gamma$ , relaciona as perdas eletromagnéticas com o fator de atenuação, para uma determinada frequência  $f$ , sendo dada pela Equação (8) [63] .

$$\gamma = \alpha + j\beta$$

Equação (8)

A constante de propagação é um número complexo. A parte real é chamada de constante de atenuação,  $\alpha$ , e determina a energia dissipada. A parte imaginária é chamada de constante de fase,  $\beta$ , ou constante de comprimento de onda, sendo expressa em radianos por unidade de comprimento [64].

Para que o material apresente alta atenuação é necessário que  $\alpha$  tenha o maior valor possível. Sendo  $\alpha$  dada pela Equação 9, o seu valor será máximo quando os valores das partes imaginárias das permeabilidades e permissividades forem as maiores possíveis [65].

$$\alpha = 2\pi f \sqrt{\mu_o \varepsilon_o} \sqrt{\frac{\mu' \varepsilon'}{2}} \left[ (\tan \delta_\mu \tan \delta_\varepsilon - 1) + \left\{ 1 + \tan^2 \delta_\mu \tan^2 \delta_\varepsilon + \tan^2 \delta_\mu + \tan^2 \delta_\varepsilon \right\}^{1/2} \right] \quad (9)$$

A constante de atenuação está relacionada com a condutividade do material. Através de tratamento algébrico da Equação 8, o valor de  $\alpha$  pode ser dado pela Equação 10 [66].

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu \varepsilon}{2} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma}{\omega \varepsilon} \right)^2} - 1 \right)} \quad \text{Equação (10)}$$

Pela Equação anterior, quando o material é isolante ideal, ou seja,  $\sigma \rightarrow 0$ , não haverá atenuação e a onda se propagará no meio sem sofrer perdas de energia. Quando o material for condutor ideal,  $\sigma \rightarrow \infty$ , a constante de atenuação será elevada e a absorção de energia também.

A distância que a onda eletromagnética percorre dentro do material até sua amplitude cair para 37% do seu valor inicial é chamada de profundidade (ou comprimento) de penetração (“skin depth”),  $\delta$ . Seu valor é inversamente proporcional a atenuação. Quanto mais condutor for o material, menor a profundidade de penetração da onda [43;66].

Quando uma onda eletromagnética passa de um meio material para outro, uma reflexão desta onda ocorre na interface do material devido as diferenças entre as impedâncias dos meios. Quanto maior esta diferença, maior será a refletividade.

Consideremos a situação onde um material absorvedor com espessura “ $t$ ”, neste caso uma ferrita policristalina ou um composto de ferrita, tem sua superfície externa em contato com o ar e sua superfície interna em contato com um material condutor e que a onda eletromagnética incide o material absorvedor pelo lado da ferrita, como apresentado na Figura 22.

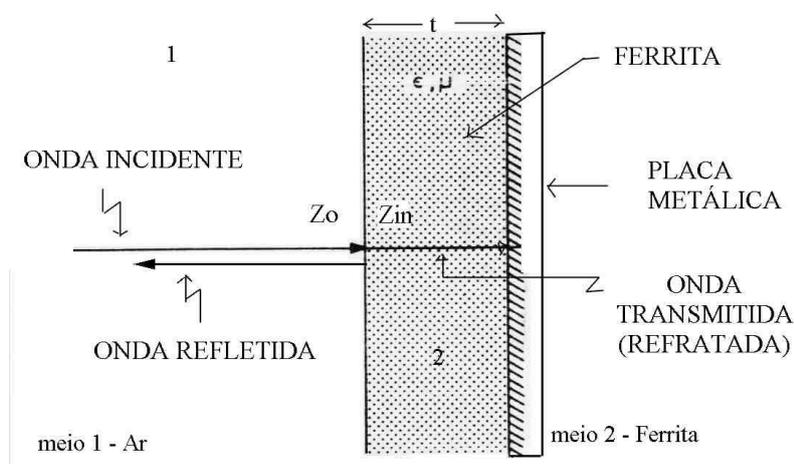


Figura 22 - Onda eletromagnética plana incidindo sobre a superfície de um absorvedor de ferrite. Superfície externa da ferrita em contato com o ar e superfície interna em contato com a placa metálica.

A redução de energia da onda plana refletida pela superfície numa infinita porção do material absorvedor é chamada de refletância do material. O coeficiente de reflexão,  $\Gamma$ , devido à descontinuidade na interface entre o ar e a superfície do

absorvedor, é calculada pela Equação 11, onde  $Z_{in}$  é a impedância do material absorvedor normalizado para impedância do vácuo. Esta impedância depende de suas propriedades eletromagnéticas que são controladas pela estequiometria. A energia refletida, em decibéis (dB), é calculada pela Equação 12 [67].

$$\Gamma = \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \quad \text{Equação (11)}$$

$$\text{Perdas por Reflexão} = 20 \log_{10} |\Gamma| \quad \text{Equação (12)}$$

Para que não ocorra reflexão e toda energia seja absorvida pelo absorvedor, devemos ter  $\Gamma$  nulo ( $\Gamma = 0$ ). Para tal, o valor de  $Z_{in}$  deve ser igual a unidade. Esta situação é chamada de “Reflexão Especular Zero” e pode ser alcançada por dois métodos distintos [68].

No primeiro método, considerando-se a Equação 13, para que  $Z_{in}$  seja igual a unidade, os valores da parte real da permeabilidade e permissividade complexas devem ser iguais, o que implica que os valores de permeabilidade imaginária e permissividade imaginária também devem ser iguais [65].

$$Z_{in} = \left( \frac{\mu'}{\epsilon'} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\{1 + j \cdot \tan \delta_{\epsilon} - j \cdot \tan \delta_{\mu} + \tan \delta_{\epsilon} \cdot \tan \delta_{\mu}\}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{1 + \tan^2 \delta_{\epsilon}}} \quad \text{Equação (13)}$$

Neste caso, não haverá reflexão da onda na superfície do absorvedor. O absorvedor deverá ser espesso o suficiente para garantir que a energia da onda incidente seja completamente absorvida ao longo do material.

Infelizmente, para vários materiais na região de microondas, os valores de permeabilidade e permissividade complexas são muito diferentes, o que dificulta a construção de absorvedores por este método.

No segundo método, devemos tornar a impedância da onda na superfície da parte posterior do absorvedor igual à impedância intrínseca do espaço livre. Neste caso,  $Z_{in}$  será determinada pela Equação 14 [69] e seu valor dependerá da combinação de seis parâmetros diferentes: comprimento de onda,  $\lambda$ , espessura do absorvedor,  $t$ , permeabilidade complexa real, permeabilidade complexa imaginária, permissividade complexa real e permissividade complexa imaginária [40].

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\epsilon^*}} \tanh \left[ j.2\pi \left( \frac{t}{\lambda} \right) \cdot \sqrt{\mu^* \cdot \epsilon^*} \right] \quad \text{Equação (14)}$$

A constante de propagação do material,  $\gamma$ , está englobada na equação 14 [70]. A resolução desta Equação para duas incógnitas ( $t$  e  $\lambda$ ) é numérica e requer trabalho computacional, principalmente que os valores de permeabilidade e permissividade complexas sofrem dispersão com a frequência ( $f = c/\lambda$ ). Outra possibilidade é a resolução através de gráficos especialmente construídos [65], porém a precisão não é considerada boa.

### 2.2.6 Freqüências e Espessuras

Devido às características de dispersão das permeabilidades e permissividades complexas, a reflexão será mínima e a absorção será máxima no casamento de uma determinada freqüência com uma determinada espessura, denominadas de freqüência e espessura de casamento,  $f_{m1}$  e  $t_{m1}$ . Se houver uma segunda espessura,  $t_{m2}$ , e uma segunda freqüência,  $f_{m2}$ , serão denominadas segunda espessura e freqüência de casamento [40]. As ferritas são o único tipo de material absorvedor conhecido que apresenta dois pares de espessuras e freqüências de casamento.

A  $t_{m1}$  estaria relacionada com a freqüência de ressonância,  $f_0$ , e com a permeabilidade inicial estática,  $\mu_{in}$ , ( $f = 0$ ). Porém,  $t_{m2}$  não teria nenhuma relação com qualquer parâmetro do material absorvedor, dependendo somente de  $f_{m2}$ .

A freqüência de ressonância está ligada ao movimento de precessão da magnetização. No modelo semiclássico de precessão de um spin no campo magnético, quando o spin está em sua posição de equilíbrio, orientado na mesma direção do campo, sua energia será mínima. Se o spin for desviado desta posição de equilíbrio pela aplicação de um campo externo transversal ou por excitação térmica, ele passará a precessionar em torno do campo  $\mathbf{H}$ , com uma freqüência angular,  $\omega_0$ , semelhante ao giroscópio no campo gravitacional da terra, como ilustra a Figura 23.

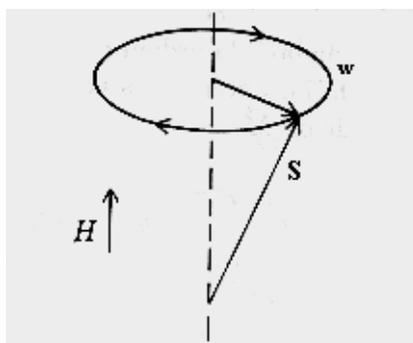


Figura 23 - Movimento de precessão do Spin em torno do campo  $\mathbf{H}$ .

A frequência angular de precessão ( $\omega_0$ ) é diretamente proporcional à intensidade do campo magnético e pode ser calculada pela Equação 15, onde  $\gamma_0$  é o fator giromagnético do átomo, ou íon, magnético e seu valor é aproximadamente  $2\pi \cdot 2,8 \text{GHz/kOe}$ . Para campos típicos da ordem de alguns kOe, a resposta natural da ferrite está dentro da faixa de microondas.

$$\omega_0 = \gamma_0 \cdot H \quad \text{Equação (15)}$$

Quando a frequência se aproxima da frequência angular de ressonância,  $\omega$ , a amplitude da precessão do spin aumenta e a relaxação da magnetização não pode mais ser desprezada, fazendo com que parte da energia de magnetização seja transferida para a rede cristalina, o que resulta no amortecimento do movimento de spin [71].

O fenômeno pelo qual a potência absorvida cresce bruscamente e passa por um máximo,  $\omega_0 = \omega$ , é conhecido por ressonância ferromagnética. Os materiais ferrimagnéticos apresentam comportamento idêntico.

Quando a frequência da radiação for próxima à frequência de ressonância do material a amostra absorve energia da radiação de microondas. A potência absorvida de microondas pela ferrite está diretamente ligada à parte imaginária da susceptibilidade magnética, ou parte imaginária da permeabilidade complexa [72].

A frequência de ressonância do material pode ser calculada sem a aplicação de um campo externo, levando-se apenas em consideração seu campo de anisotropia,  $H_a$ , relacionado com a constante de anisotropia  $K_1$  e a magnetização de saturação (Equação 16). Substituindo a Equação 16 na Equação 15 e fazendo  $\omega = 2\pi \cdot f$ , resultará na Equação 17.

$$H_a = 2K_1/M_s \quad \text{Equação (16)}$$

$$2\pi.f = 2\gamma_0 K_1/M_s \quad \text{Equação (17)}$$

Desta forma, o aumento da constante de anisotropia resultaria em um aumento da frequência de ressonância na ferrita. Por outro lado, o aumento de  $K_1$  reduz a permeabilidade no material (Equação 18).

$$\mu = M_s^2/(3.K_1) \quad \text{Equação (18)}$$

Combinando as Equações 17 e 18, obtém-se a fórmula de Snoek [73], Equação 19, que relaciona a permeabilidade inicial com a frequência de ressonância. O lado direito desta Equação é uma constante e depende da estequiometria do material [74]. O lado esquerdo é conhecido como “limite teórico de Snoek”.

$$(\mu_{in} - 1).f_r = \frac{4\gamma_0 M_s}{3} \quad \text{Equação (19)}$$

A espessura  $t_{m1}$ , segundo Snoek, está relacionada com o limite teórico pela Equação 20, onde  $c$  é a velocidade da luz. Este limite é um valor fixo independente da estequiometria da ferrita, que segundo Snoek não deve ultrapassar o valor de 6 GHz para as ferritas macias cúbicas, o que implicaria na utilização de um absorvedor com espessura mínima de 8 mm.

$$t_{m1} \cong \frac{c}{2\pi(\mu_{in} - 1).f_r} \quad \text{Equação (20)}$$

Segundo esta teoria, seria possível deslocar a frequência de ressonância do material para frequências elevadas através da modificação da anisotropia, e não na espessura do absorvedor.

Naito [40], introduziu um novo conceito que possibilitou ampliar o valor do limite de Snoek. Segundo ele, a permeabilidade complexa pode apresentar dispersão do tipo relaxação ou ressonância. Na relaxação, a parte real da permeabilidade é inicialmente alta e decai lentamente com o aumento da frequência. Na ressonância, a permeabilidade, em um determinado ponto, se torna maior que o seu valor inicial para logo depois reduzir bruscamente. A Figura 24 apresenta as características dos dois tipos de dispersão da permeabilidade.

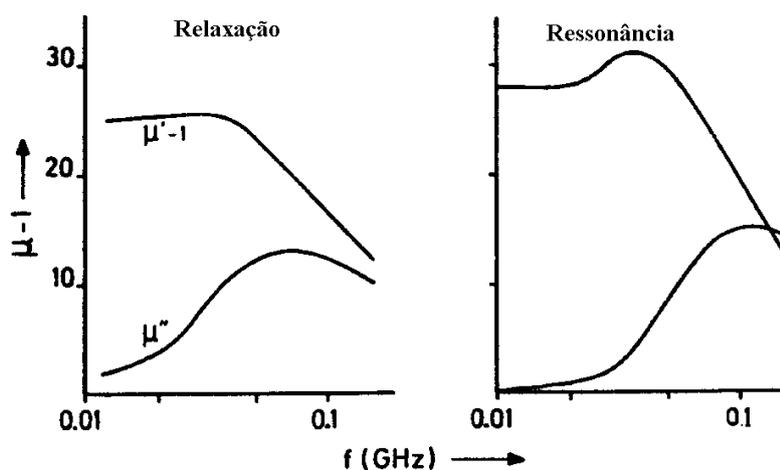


Figura 24 - Os dois tipos característicos de dispersão da permeabilidade.

O composto de ferrita se comporta como um modelo de relaxação e a ferrita policristalina como o modelo de ressonância. Segundo Globus [75], mesmo no mecanismo de ressonância há contribuição da relaxação. A relaxação da magnetização está relacionada com o amortecimento da precessão do spin durante o movimento da

parede magnética. Quanto maior o amortecimento da precessão maior será a perda na ferrita e maior será a absorção de microondas.

A permeabilidade complexa pode ser descrita como a superposição destes dois tipos de dispersão e a combinação de elevada frequência de ressonância e tempo de relaxação pode ser a forma mais efetiva para se conseguir absorção de microondas nos dois modelos de magnetização.

Este novo conceito possibilitou ampliar o limite de Snoek para um valor de 10 GHz. Naito concluiu que a menor espessura para um absorvedor de ferrita macia seria de 4 mm. Esta contribuição abriu um novo campo de pesquisas que impulsionou a produção de absorvedores de ferritas macias.

### 2.2.7 Absorvedores de Banda Estreita X Absorvedores de Banda Larga

Uma técnica muito difundida entre os fabricantes de materiais absorvedores monocamadas é a de se cancelar a onda refratada na superfície externa do absorvedor com as originadas na superfície interna do absorvedor assumindo a espessura do absorvedor igual a  $\frac{1}{4}$  do comprimento de onda, desde que o material apresente perdas eletromagnéticas para faixa de frequência de interesse. Todo absorvedor de espessura igual a  $\frac{1}{4}$  do comprimento de onda (ou múltiplo ímpar deste) passou a ser conhecido como absorvedor ressonante.

Em um absorvedor ressonante, a espessura “ $L$ ” pode ser calculada pela Equação 21 [65]. A Figura 25 apresenta o esquema de montagem do absorvedor ressonante.

$$L = \frac{\lambda_o}{4 \cdot \sqrt{\frac{\mu \cdot \epsilon'}{2}} \cdot \left[ (1 - \tan \delta_\mu \cdot \tan \delta_\epsilon) + (1 + \tan^2 \delta_\mu \cdot \tan^2 \delta_\epsilon + \tan^2 \delta_\mu + \tan^2 \delta_\epsilon)^{0,5} \right]^{0,5}} \quad (21)$$

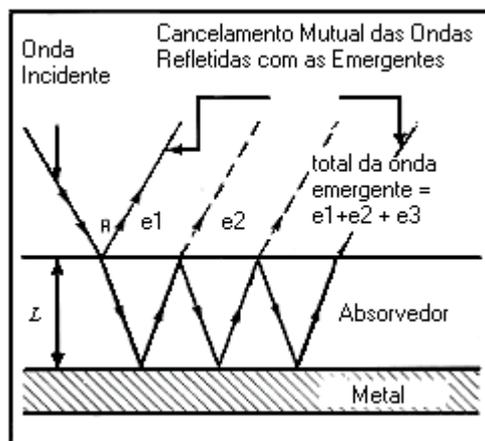


Figura 25 - Absorvedor ressonante monocamada. A onda incidente é cancelada na superfície externa do absorvedor com a onda refletida pela superfície metálica.

Esta técnica é amplamente utilizada na construção de absorvedores com características dielétricas. Porém, quando o material absorvedor apresenta características magnéticas, a perda máxima por reflexão ocorre quando a espessura se aproxima de  $\frac{1}{2}$  comprimento de onda [76].

Devido as características, os absorvedores ressonantes só são efetivos em faixas muito estreitas de frequência [13]. Para que o absorvedor apresente bom desempenho em diferentes frequências seria necessário mudar a espessura do absorvedor, o que não seria prático. Isto direcionou as pesquisas ao desenvolvimento de absorvedores de banda larga.

Inicialmente, uma pequena modificação na teoria de absorvedores ressonantes possibilitou a construção de absorvedores de banda larga para a região de baixas frequências de microondas. A partir da Equação 21, procurou-se ajustar as propriedades eletromagnéticas do material com a frequência, de modo que a redução dos valores de permeabilidade complexa e permissividade complexa fossem compensadas pelo aumento da frequência o que manteria a espessura do absorvedor constante [37].

Para frequências mais elevadas várias propostas são empregadas para se obter absorvedores de banda larga: modificação da geometria do absorvedor, a construção de absorvedores multicamadas, combinação de materiais diferentes em absorvedores monocamadas e a combinação de duas ferritas sinterizadas formando uma única camada [77].

A simples substituição de absorvedores com geometria plana por absorvedores de geometria piramidal melhora de forma significativa a absorção, isto porque considera-se que a estrutura piramidal englobe os conceitos de cancelamento da onda, dispersão da onda e absorção por material dissipativo de energia. A utilização de material dissipativo em sua construção aumenta a absorção de energia, sendo que a variação gradativa da espessura gera vários absorvedores ressonantes permitindo absorção em grande faixa de frequência e as reflexões que ocorram sobre as superfícies da pirâmide serão dispersas na direção de outras superfícies aumentando a absorção e tornando-o um absorvedor de banda larga. Na Figura 26 estão representados alguns modelos de absorvedores piramidais, são amplamente empregados em câmaras anecóicas.

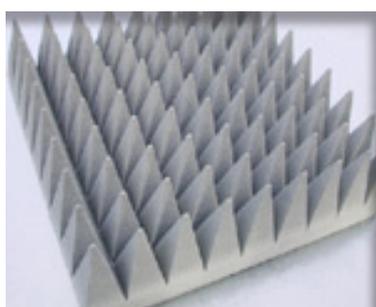


Figura 26 - Absorvedor do tipo piramidal.

Absorvedores multicamadas são construídos de forma que a onda eletromagnética seja absorvida gradativamente de uma camada para outra. Os valores de

permeabilidade complexa e permissividade complexa dependem do material de cada camada e as camadas são dispostas de forma que os valores sejam crescentes das camadas mais externas para as internas [78;79].

Experimentalmente, a combinação de uma camada de hexaferrita de bário e uma camada de ferrocarbonila, ambas dispersas em matriz polimérica, apresentou melhor desempenho de absorção do que as camadas individualizadas [57]. Neste caso, os dois materiais apresentam perdas magnéticas.

Também é possível a combinação de materiais magnéticos com materiais dielétricos visando se ampliar a faixa de frequência de operação. A Figura 27 apresenta a montagem de placas de ferritas policristalinas combinadas com um dielétrico aplicado à superfície metálica (refletora)

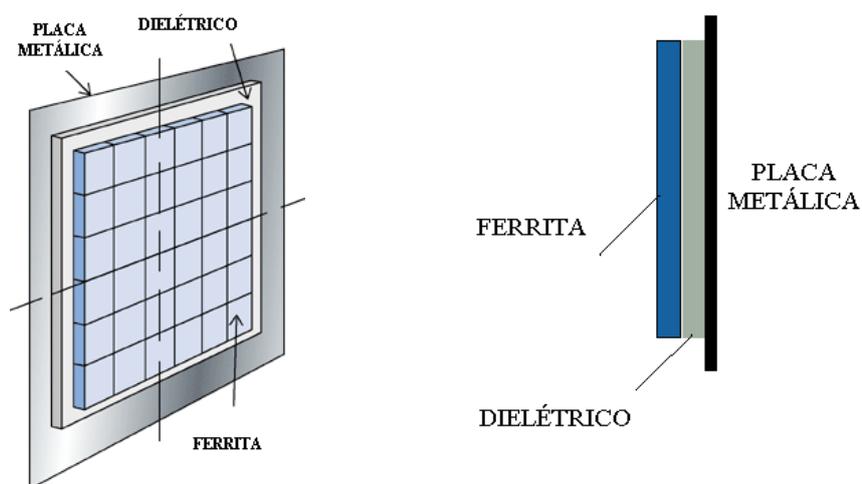


Figura 27 - Aplicação de um absorvedor multicamadas (ferrita + dielétrico) sobre uma superfície refletora.

## 2.2.8 Ferritas policristalinas X Compósitos de Ferritas

As propriedades magnéticas em ferritas policristalinas são superiores as dos compósitos de ferritas, porque muitas dessas propriedades magnéticas dependem de fatores microestruturais como tamanho de grão, região de contorno de grão, estrutura cristalina, homogeneidade da microestrutura e porosidade. Mesmo assim, nenhuma ferrita policristalina apresenta frequências de casamento ( $f_{m1}$  e  $f_{m2}$ ) entre 2 GHz e 5 GHz.

Em compósitos de ferritas as propriedades magnéticas dependem da porcentagem em peso da ferrita na matriz. Quanto maior esta porcentagem mais as propriedades magnéticas se aproximam das obtidas em ferritas policristalinas. Muitas leis de misturas são efetivas em prever os valores de permeabilidade e permissividade complexas em compósitos de ferrita [80-83]. Porém, nenhuma tem sido capaz de prever o comportamento da frequência de ressonância.

A frequência de ressonância em compósitos de ferritas pode ser fortemente modificada para diferentes frequências. Por exemplo, a ferrita de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  policristalina apresenta frequência de ressonância em 1,8 GHz [84], enquanto o compósito de ferrita ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  + polímero) apresenta ressonância em 4,5 GHz [85]. Os compósitos de ferritas não obedecem fielmente a lei de Snoek e apresentam frequências de casamento ( $f_{m1}$  e  $f_{m2}$ ) entre MHz e 12 GHz.

Nakamura [86] apresentou um modelo que explica este comportamento, com base no trabalho apresentado por Johnson e Visser [87], que explica o comportamento da permeabilidade em ferritas policristalinas considerando o tamanho de grão e a espessura de contornos de grãos. A região de contorno de grão foi considerada como fonte de campos desmagnetizantes na amostra.

No modelo de Nakamura, a porcentagem de carregamento da ferrita na matriz é importante. Considerando um absorvedor com volume fixo, com distribuição da ferrita

de forma homogênea na matriz, para 100% de carregamento teremos a ferrita policristalina e para 0% de carregamento teremos apenas a matriz. Quanto maior o carregamento da ferrita na matriz, menor será o volume da matriz no absorvedor. A matriz não apresenta propriedades magnéticas, podendo funcionar da mesma forma que a região do contorno de grão, que também não apresenta propriedades magnéticas. A Figura 28 representa este modelo.

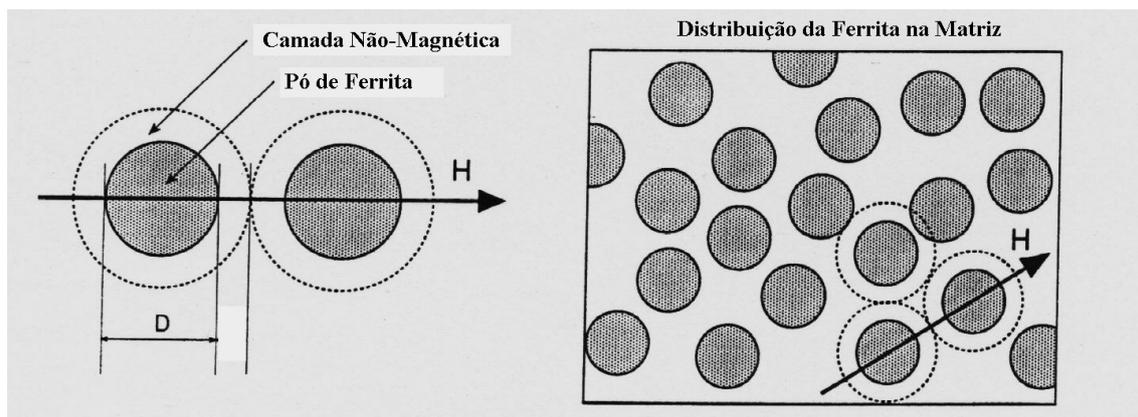


Figura 28 - Ilustração da distribuição do pó de ferrita em matriz não magnética.

A matriz funciona como “gaps” servindo como pontos geradores de campos desmagnetizantes. Isto cria um tipo de anisotropia que é chamado de anisotropia de forma,  $H_{forma}$  [88]. Quanto menor o carregamento de ferrita na matriz, maior o volume dos campos desmagnetizantes e maior a anisotropia de forma. Então, a Equação 15 deve incluir esta anisotropia de forma, resultando na Equação 22.

$$\omega_o = \gamma_o \cdot (H_a + H_{forma}) \quad \text{Equação (22)}$$

Quanto maior o carregamento da ferrita na matriz, menor a anisotropia de forma. Para carregamento de 100%, a frequência de ressonância será a mesma da ferrita policristalina. Quanto menor o carregamento da ferrita na matriz, maior a anisotropia de

forma e maior será a frequência de ressonância do compósito de ferrita. Desta forma, é possível se alterar a região de absorção da ferrita através do controle do percentual de carregamento.

Por outro lado, como o desempenho do absorvedor depende da porcentagem de carregamento, quanto maior for o carregamento melhor será o desempenho do absorvedor. Quanto menor a porcentagem, menor a quantidade de material magnético para manter as perdas, e menos efetivo será o seu desempenho.

Sláma [89], trabalhando com compósitos de ferritas e polímeros com a geometria de toróides, chegou a resultados semelhantes aos da pesquisa de Nakamura. Além da importância do tamanho de partícula e da porcentagem de carregamento, foi experimentalmente comprovado que a carga de compactação modifica a região da frequência de ressonância, provavelmente pela modificação da distribuição da ferrita dentro da matriz.

Estes resultados foram parcialmente verificados nesta tese através da variação do percentual do carregamento (80 e 60 % em peso).

### **3. Metodologia**

As etapas principais deste trabalho compreendem a síntese, caracterização microestrutural, caracterização magnética e elétrica e avaliação das propriedades absorvedoras de microondas das ferritas de  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5-x}\text{Me}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , sendo  $\text{Me}=\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e  $x = 0,00$ ;  $0,05$ ;  $0,10$  e  $0,15$ .

### 3.1 Reagentes e Equipamentos.

#### 3.1.1 Reagentes

1. Nitrato Férrico -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  P.A. - Distribuidores: Vetec (>98% de pureza) e Merck (>99% de pureza);
2. Nitrato de Níquel -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A. - Distribuidores: Vetec (>97%) e Merck (>98%);
3. Nitrato de Zinco -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A. - Distribuidores: Vetec (>98%) e Isofar (>98%);
4. Nitrato de Cobre -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  P.A. - Distribuidor: Quimibrás (>97%);
5. Nitrato de Magnésio -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A. - Distribuidores: Vetec (>99%) e Isofar (>98%);
6. Nitrato de Manganês -  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  solução Título = 0,5 P.A. - Distribuidor: Carlos Herba ;
7. Ácido Cítrico - Distribuidores: Quimibrás, Isofar e Vetec, todos com pureza >99%.

#### 3.1.2 Equipamentos

1. Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV);

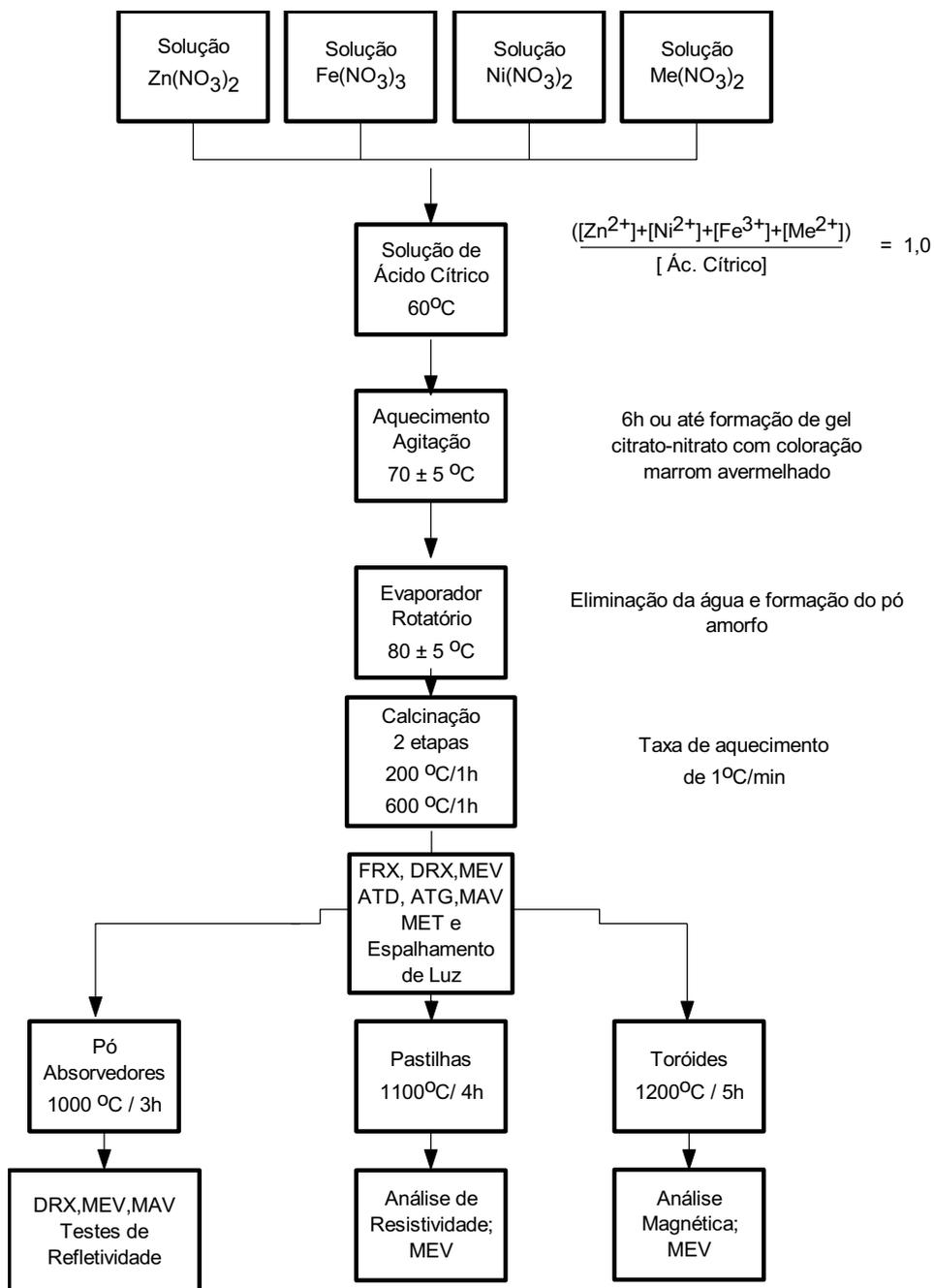
2. Histeresígrafo AMH-10 - Automatic Soft Hysteresisgraph. Fabricado pela Walker S.A.;
3. Analisador de Redes - Sistema de medidas de Refletividade (dB):
  - a. Analisador vetorial de redes HP 8510C (Network Analyzer);
  - b. Gerador de radiofrequência (RF) HP 83621A (Synthesized Sweeper);
  - c. Unidades de parâmetros S HP 8515A;
  - d. Computador HP 90001300.

Todos fabricados pela Hewlett Packard;

4. Microscópio Eletrônico de Varredura modelo DSM 940A, equipado com o sistema de análise qualitativa por energia dispersiva de raios-x (EDX). Fabricado pela Zazz;
5. Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo JEM-2000FX, com EDX acoplado. Fabricado pela Jeol.
6. Difrátômetro de Raios-X - modelo D5000 . Fabricado pela Siemens;
7. Aparelhos para Análises Termogravimétricas (TGA-50), Térmica Diferencial (DTA-50), todos da Shimadzu;
8. Forno Carbolite - modelo RHF 1500 - T<sub>máx</sub> 1500 °C. Fabricado pela Carbolite;
9. Forno Tubular EDG modelo 1300 - T<sub>máx</sub> 1195 °C;
10. Equipamento de Fluorescência de Raios-X modelo PW 2400. Fabricado pela Philips;
11. Prensa Hidráulica de 15 t modelo de acionamento manual. Fabricado pela Carver;
12. Prensa isoestática DAN-PRESSE de acionamento automático (63 MPa);
13. Sistema para Medidas de Resistividade - Precision Inductance Analyzer 3245 e Measurement System Controler - produzidos pela Wayne Kerr.
14. Facilidades de Laboratório de Análises Química (vidraria, balanças eletrônicas, placas de aquecimento, e etc.).
15. Analisador de tamanho de partícula - Mastersizer Microplus MAF 5001 da Malvern Instruments Ltda.

### **3.2 Preparação de Amostras.**

O fluxograma abaixo apresenta de forma simplificada as etapas experimentais realizadas nesta Tese.



### 3.2.1 Produção dos Pós pelo Método de Precursores Químicos

Para produção de pós de ferrita foi utilizado o método dos precursores químicos conhecido por método de formação de citrato-amorfo (ACP - Amorphous Citrate Process) [90-93]. Neste método, são utilizados sais de nitrato dos cátions metálicos e solução de ácido cítrico para a formação de gel citrato-nitrato para posterior combustão.

Foram preparadas soluções de cada um dos sais de nitratos metálicos de acordo com a estequiometria escolhida e posteriormente reunidas numa única solução. Uma solução aquosa concentrada de ácido cítrico foi aquecida até a temperatura de  $60\pm 5^\circ\text{C}$  e mantida nesta temperatura sob vigorosa agitação por 30 minutos. A relação entre a concentração dos cátion metálicos ( $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Me}^{2+}]$ ) e a concentração do ácido cítrico foi de 1,0. A solução dos sais de nitratos metálicos foi adicionada à solução aquosa concentrada de ácido cítrico sob vigorosa agitação. Após completar a adição, a temperatura foi ajustada para  $70\pm 5^\circ\text{C}$  e mantida por aproximadamente 6h ou até a formação de um gel viscoso de coloração escura. O aumento da viscosidade ocorre devido à retirada de água e pela formação de ligações cruzadas no complexo polimérico citrato-nitrato. Neste ponto, o gel deve ser transferido para um evaporador rotatório ou uma estufa a vácuo e mantido na temperatura de  $80\pm 5^\circ\text{C}$  até eliminação completa da água e formação do pó extremamente fino e de coloração marrom clara.

O pó obtido foi tratado termicamente para completa combustão do complexo citrato-nitrato para formação das ferritas. O pó formado é de granulometria nanométrica e apresenta aglomerados muito macios, não havendo necessidade de cominuição dos pós. As estequiometrias e nomenclaturas utilizadas nesta Tese encontram-se na Tabela II na página 13.

### 3.2.2 Produção de Toróides

Após o tratamento térmico, para completa eliminação do complexo nitrato-citrato, parte do pó foi utilizada na produção de toróides. Ao pó foram adicionados 2 % em peso de álcool polivinílico (APV), usado como ligante. O ligante deve ser distribuído homogeneamente. Após esta etapa, o pó foi conformado em toróides, sobre pressão uniaxial de  $750 \text{ Kg/cm}^2$  em prensa manual. Para auxiliar na compactação foram adicionados ao pó 0,2% em peso de estearato de zinco ( $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$  - PM: 632,33 ). A quantidade de zinco introduzida é mínima, podendo ser desprezada. Os toróides foram sinterizados com o patamar em  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas.

Após o resfriamento e inspeção visual, os toróides receberam enrolamento primário para aplicação de corrente excitadora e enrolamento sensor, para o secundário. O número de espiras no enrolamento primário foi de 80 ( $N_p=80$ ), sendo enrolado de forma homogênea para evitar concentrações de campo em certas regiões. O número de espiras no secundário foi de 100 ( $N_s=100$ ), sendo que o enrolamento secundário foi realizado primeiro. A Figura 29 apresenta uma idéia deste procedimento.

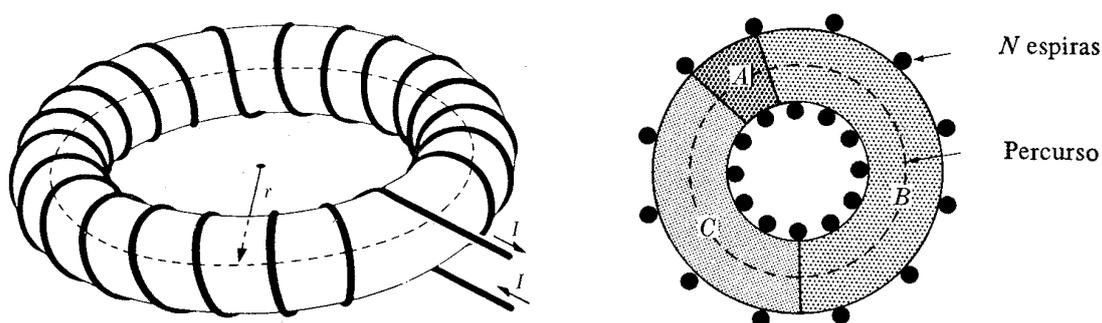


Figura 29 - Distribuição homogênea das espiras num toróide.

A análise magnética foi realizada com o emprego de um histeresígrafo Walker AMH-10 dotado de um sistema capaz de medir as propriedades magnéticas de materiais magneticamente macios em corrente direta e alternada.

### **3.2.3 Produção de Pastilhas**

Após o tratamento térmico, parte dos pós foi utilizada para produção de pastilhas. Aos pós foi adicionada de forma homogênea 1% em peso de APV como ligante. Os pós foram compactados na forma de pastilhas sob carga uniaxial de  $750\text{g/cm}^2$  em prensa manual. As pastilhas assim obtidas, foram sinterizadas com taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ , com patamar de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas.

As pastilhas sinterizadas receberam recobrimento de cola-prata sobre as superfícies externas (superior e inferior), que funciona como contato elétrico. Para isolar eletricamente as superfícies uma da outra, foi utilizada uma resina não-condutora sobre a borda da pastilha. Dois fios de telefone foram fixados sobre as duas superfícies para funcionarem como condutores. Após estas etapas, as pastilhas foram completamente vedadas com resina para se evitar a absorção de umidade.

### **3.2.4 Produção de Amostras para Testes de Absorção de Microondas**

Para testes na região de 8 a 12 GHz (banda-X) foram produzidos compósitos com parafina. A porcentagem de carregamento da ferrita na matriz foi de 80% em peso. Também foram produzidas amostras com os pós do grupo A com carregamento de 60%.

A parafina é inicialmente fundida. A parafina foi misturada em vidro de relógio às ferritas e aquecida a  $54\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura de fusão da parafina). Procedeu-se então, a

mistura manual dos 2 componentes até a solidificação da parafina à temperatura ambiente. É necessário manter a agitação para evitar a deposição da ferrita no fundo do recipiente, devido à elevada densidade da ferrita ( $d=5\text{g/cm}^3$ ). O material é vertido em molde de aço propriamente confeccionado e prensado uniaxial e manualmente (1 MPa por 2 minutos). Após o resfriamento, a peça é retirada e verifica-se a distribuição da ferrita na amostra. Se visivelmente a amostra não for homogênea será necessário repetir o procedimento.

A amostra é ajustada no porta-amostra do equipamento de forma que a superfície frontal da mesma fique paralela ao plano de referência da onda eletromagnética incidente. Deve-se tomar cuidado para que a amostra tenha ajuste o mais perfeito possível no porta-amostra.

### **3.3 Caracterizações**

#### **3.3.1 Caracterização Microestrutural**

A caracterização microestrutural foi realizada pela difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica (ATG e ATD), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, sendo a última técnica empregada exclusivamente para o pó.

#### **3.3.2 Caracterização das Propriedades Absorvedoras**

##### **3.3.2.1 Utilização de Guia de ondas**

A medição das perdas por refletividade é a melhor forma para caracterização das propriedades absorvedoras de RAM's. As medidas de refletividade são de dois tipos: em espaço aberto (câmeras anecóicas) e espaço fechado (guias de onda). Os valores das

perdas por refletividade são obtidos através de tratamento matemático dos valores de permeabilidade complexa e permissividade complexa na região de microondas, obtidos pelo “Método de Transmissão/Reflexão” [94], utilizado nesta Tese, realizado em guias de ondas. A principal vantagem em se utilizar guia de ondas é a pequena quantidade de amostra que é utilizada para as medições.

A onda eletromagnética pode se propagar dentro de guias de ondas de  $n$  modos. Modos são diferentes configurações de linhas de campo elétrico e magnético que se propagam nos guias de ondas caso as condições sejam favoráveis. Se a onda se propaga de forma que as componentes dos campos magnéticos e elétricos se alinham em planos transversos à direção de propagação, a onda é chamada de eletromagnética transversa (TEM). Neste caso, não há componente de campo longitudinal [94].

A escolha por se utilizar guias de ondas ao invés de cabos coaxiais se deve ao fato que em cabos coaxiais as perdas no dielétrico são muito grandes para a faixa de microondas, não podendo ser desconsideradas, além da grande dificuldade de se confeccionar uma amostra vazada na forma cilíndrica. Outra vantagem é que no guia de ondas o dielétrico é o ar, que possui perda dielétrica inferior aos isolantes comuns. As desvantagens em sua utilização são o tamanho físico, dependente da faixa de frequência de operação, e sua estrutura rígida que dificulta o seu manuseio.

Guias de ondas são tubos metálicos ocos construídos de materiais condutivos onde a onda eletromagnética é conduzida em um único sentido. Sua seção pode ser retangular, elíptica ou circular. A configuração escolhida foi a retangular.

Em um guia retangular a onda plana com o campo elétrico polarizado verticalmente é envolvida por quatro planos condutores. Nos planos horizontais a onda se propagará tranquilamente, pois o campo elétrico ficou ortogonal e o campo magnético tangencial. Nos planos verticais, o campo elétrico vai se anular junto a estes

planos e o magnético terá de se curvar para ficar tangencial aos planos verticais. Isto sugere que a nova onda deve ser composta por duas ondas planas uniformes que se propagam no interior do guia de ondas fazendo um ângulo  $\theta$  com as paredes verticais.

Na verdade, a onda é gerada na entrada do guia sobre vários ângulos, mas para um dado guia e uma dada frequência, somente um ângulo  $\theta$  permite a propagação. As dimensões do guia de ondas são escolhidas de forma a manter as condições de contorno e permitir que a onda se propague no interior destes. A Equação 23 relaciona a dimensão do guia de ondas com o ângulo de propagação e a frequência abaixo da qual não há propagação (frequência de corte do guia). Por esta Equação, a largura do guia ( $a$ ), em metros, corresponde a metade da onda para a frequência de corte [95].

$$f = \frac{3 \times 10^8}{2 \cdot a \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação (23)}$$

Para se evitar que as ondas lançadas no guia de ondas se propaguem através de reflexões nos planos horizontais, a altura ( $b$ ), em metros, deve corresponder a metade da largura no guia de onda. A frequência limite para operação no guia de ondas é dada pela Equação 24 [95].

$$f_{\text{lim}} = \frac{3 \times 10^8}{2 \cdot b} \quad \text{Equação (24)}$$

A Figura 30 apresenta o porta-amostra retangular utilizado na banda-X. As dimensões estão em milímetros.

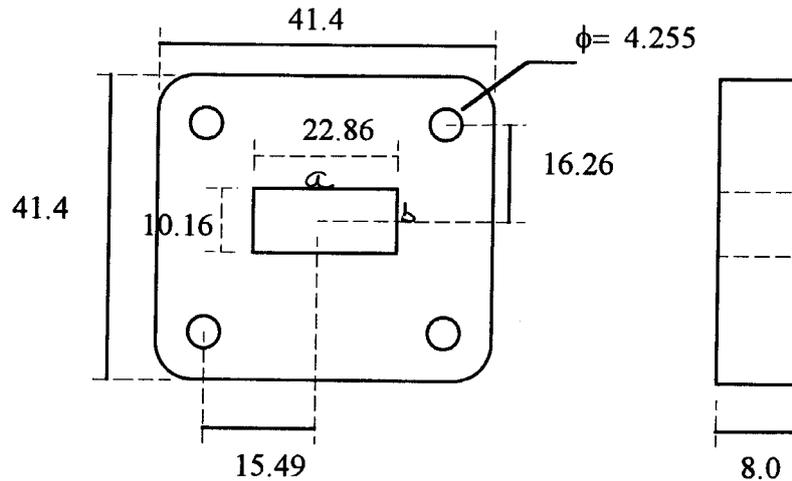


Figura 30 - Porta-amostra utilizando para análises de refletividade na banda-X [96].

Pelas Equações 23 e 24, este guia tem frequência de corte de 6,56 GHz e a frequência acima da qual haverá reflexões na horizontal é de 14,76 GHz. Como a banda-X cobre a região de frequências de 8-12 GHz, este guia atende as condições.

### 3.3.2.2 Algoritmo de Nicolson-Ross-Weir - Obtenção das permeabilidades e permissividades complexas

Nicolson e Ross [97;98] apresentaram uma técnica para determinar a permeabilidade complexa e permissividade complexa de materiais lineares na faixa de frequência de VHF até a banda-X. A técnica consiste em colocar uma amostra desconhecida em um guia de ondas no modo de onda eletromagnética transversa (TEM) e excitar a amostra com um pulso de subnanossegundos. O arranjo da amostra no guia de ondas é usado para medir os parâmetros de espalhamento transmitido ( $S_{21}$ ) e o refletido ( $S_{11}$ ), que através desta técnica, estão relacionados diretamente com a permeabilidade e permissividade complexa.

Os valores dos parâmetros de espalhamento do material podem ser obtido pelas Equações 25 e 26, onde  $\Gamma$  é o coeficiente de reflexão e  $z$  é o coeficiente de transmissão.

$$S_{21}(\omega) = \frac{(1 - \Gamma^2)z}{1 - \Gamma^2 \cdot z^2} \quad \text{Equação (25)}$$

$$S_{11}(\omega) = \frac{(1 - z^2)\Gamma}{1 - \Gamma^2 \cdot z^2} \quad \text{Equação (26)}$$

As Equações 27 e 28 são as somas e diferenças dos coeficientes de espalhamento. O coeficiente de reflexão pode ser reescrito considerando-se os coeficientes de espalhamento, resultando na Equação 29.

$$V_1 = S_{21} + S_{11} \quad \text{Equação (27)}$$

$$V_2 = S_{21} - S_{11} \quad \text{Equação (28)}$$

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad \text{Equação (29)}$$

Sendo  $X$  dado pela Equação 30, segundo de Nicolson-Ross e Weir [99], os parâmetros  $S$  devem ser rebatidos para o plano das faces da amostra para que o retardamento do grupo correto seja calculado, pela escolha apropriada do sinal da Equação 29 para que  $|\Gamma| \leq 1$ . Desta forma, o coeficiente de transmissão é dado pela Equação 31. Nestas equações,  $X$  e  $V$  são variáveis auxiliares.

$$X = \frac{1 - V_1 \cdot V_2}{V_1 - V_2} \quad \text{Equação (30)}$$

$$z = \frac{V_1 - \Gamma}{1 - V_1 \Gamma} = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21}) \Gamma} \quad \text{Equação (31)}$$

A permeabilidade complexa passa a ser dada pela Equação 32, onde  $\lambda_o$  e  $\lambda_c$  são o comprimento de onda no espaço livre e o comprimento de onda de corte, respectivamente. O valor de  $\Lambda$  é calculado a partir da Equação 33 e a permissividade complexa é dada pela Equação 34.

$$\mu_r^* = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma) \Lambda \sqrt{\frac{1}{\lambda_o^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad \text{Equação (32)}$$

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[ \frac{1}{2 \pi x} \ln \left( \frac{1}{z} \right) \right]^2 \quad \text{Equação (33)}$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\lambda_o^2}{\mu_r^*} \left[ \frac{1}{\lambda_c^2} - \left[ \frac{1}{2 \pi x} \ln \left( \frac{1}{z} \right) \right]^2 \right] \quad \text{Equação (34)}$$

### 3.3.2.3 Medidas de Refletividade

As medidas em guia de ondas consistem basicamente de duas etapas: calibração e medida das amostras. A calibração deve ser iniciada pela inserção e fixação no guia de ondas, e tem por objetivo eliminar os erros sistemáticos. A calibração do equipamento é realizada pelo emprego de 2 padrões, que consistem de uma placa metálica maciça, utilizada como curto-circuito, e do porta-amostra, confeccionado a partir de uma seção de guia de ondas, inicialmente utilizado apenas com o isopor para preenchimento do

mesmo. O emprego do isopor é devido ao fato deste apresentar valores de permissividade e de permeabilidade idênticos ao do ar e sua utilização torna-se necessária, devido à grande espessura do porta-amostra (8,0 mm).

O procedimento de medidas propriamente dito, é realizado, pela inserção de teflon (PTFE) na seção de guia de ondas, que é utilizado como padrão interno de calibração, pois seus valores de permeabilidade e permissividade encontram-se descritos na literatura. Posteriormente, ocorre a inserção de amostras, cujas curvas de refletividade (dB) deseja-se obter.

A amostra deve ser perfeitamente acomodada dentro do porta-amostra para ser submetida a um campo eletromagnético incidente ( $E_{inc}$ ). As distribuições dos campos incidentes e refletidos ( $E_{ref}$ ) são indicadas na Figura 31 [96]. As portas 1 e 2 denotam a calibração das posições do plano de referência. A onda se propaga na direção  $x$  e a área da seção reta do guia de onda é perpendicular a esta direção e constante ao longo da espessura do guia.

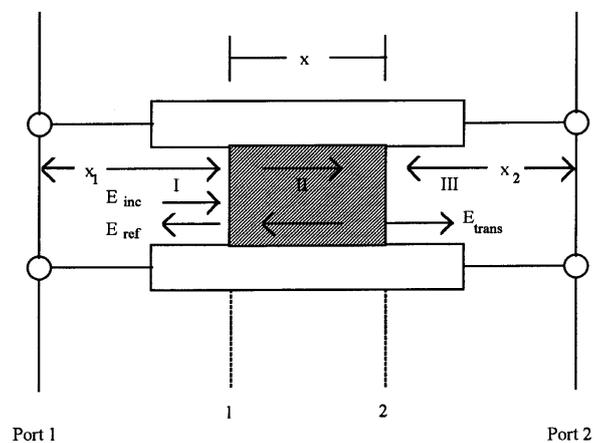


Figura 31 - Representação esquemática do guia de onda retangular [96]

Os equipamentos são acoplados de forma a se verificar o arranjo destes como ilustra a Figura 32.

No que diz respeito à espessura da amostra, como o sistema de medidas detecta as ondas refletidas pela superfície e as transmitidas através das amostras, a espessura deve permanecer entre 1,0 - 2,0 mm. Na verdade, ela depende também da capacidade de atenuação da radiação do material que se está analisando. Se o material for espesso e tiver alta atenuação, será difícil a detecção do sinal transmitido. Mesmo assim, são preferíveis amostras espessas para se reduzir as incertezas estatísticas das medidas.

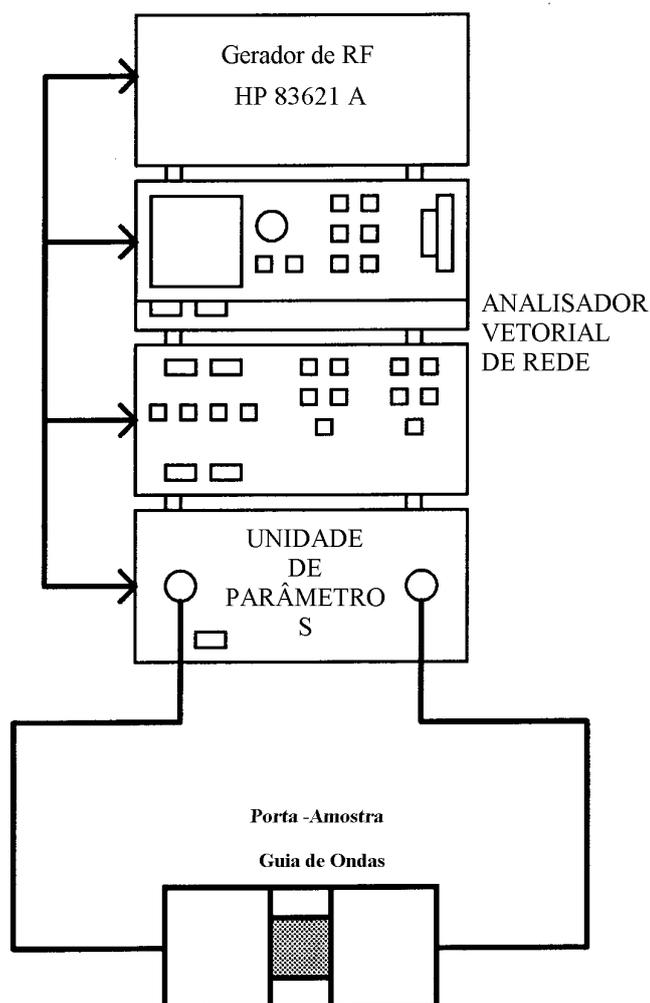


Figura 32 - Esquema ilustrativo da aparelhagem utilizada nas medidas de refletividade [96].

### 3.3.3 Caracterização Magnética e Elétrica

As propriedades magnéticas dos pós de ferritas foram determinadas no Magnetômetro de Amostras Vibrantes (MAV). Utilizou-se cerca de 10 mg de amostra que foram embrulhados em fita teflon e submetidos a campos magnéticos da ordem de 10 kOe ( 800 kA/m).

Para os toróides foi utilizado o histeresígrafo Walker AMH-10. Todas as amostras foram submetidas ao campo de 62,5Oe na frequência de 1kHz.

A caracterização elétrica foi realizada em amostras na forma de pastilhas sinterizadas. Os materiais foram testados sob as condições de 1,0 volt, frequências de 0,02 até 200 kHz e corrente de 1,0 A.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Síntese e Caracterização dos Pós das Ferritas

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As composições químicas foram confirmadas através de análises semiquantitativas por FRX. Na Tabela VII, os valores das porcentagens em peso dos principais cátions metálicos são apresentados.

Tabela VII - Composição química das ferritas dos grupos A, B e C (% em peso).

	A1	A2	A3
Fe	44,797	44,663	45,568
Ni	12,011	10,379	9,051
Zn	12,833	11,634	10,233
Cu	3,470	6,279	8,464

	B1	B2	B3
Fe	45,38	46,084	44,897
Ni	11,851	9,755	9,433
Zn	12,769	11,116	9,126
Mn	2,62	4,945	7,32

	C1	C2	C3
Fe	44,041	47,473	46,799
Ni	11,826	11,524	10,371
Zn	13,391	9,96	9,508
Mg	1,087	2,287	3,37

#### 4.1.2 Análise Térmica (ATD e ATG)

O comportamento da decomposição térmica dos pós obtidos foi investigado com o uso simultâneo da ATD e ATG. As curvas apresentadas ilustram o comportamento típico encontrado em cada grupo.

A Figura 33 apresenta o comportamento térmico da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3). A curva ATG demonstra que a formação da ferrita se dá em etapas. As perdas de massa entre os intervalos de 22°C e 175°C, 175°C e 220°C, 220°C e 400°C são acompanhadas por pico endotérmico e três picos exotérmicos. No intervalo de 22°C até cerca de 100°C deve ocorrer perda de massa devido a eliminação de água. A decomposição do ácido cítrico livre, quando presente, ocorre nas proximidades de 150°C - 175°C. Os complexos de citratos formados são decompostos no intervalo de 220°C até 400°C. A eliminação do  $\text{NO}_3^-$  residual ocorre próxima a 550°C. Nenhuma perda de massa foi observada em temperaturas superiores a 776°C. A presença de degraus na curva de ATG em temperaturas superiores a 515 °C pode ser atribuído a ruídos na rede elétrica, pois não foram observados para demais amostras.

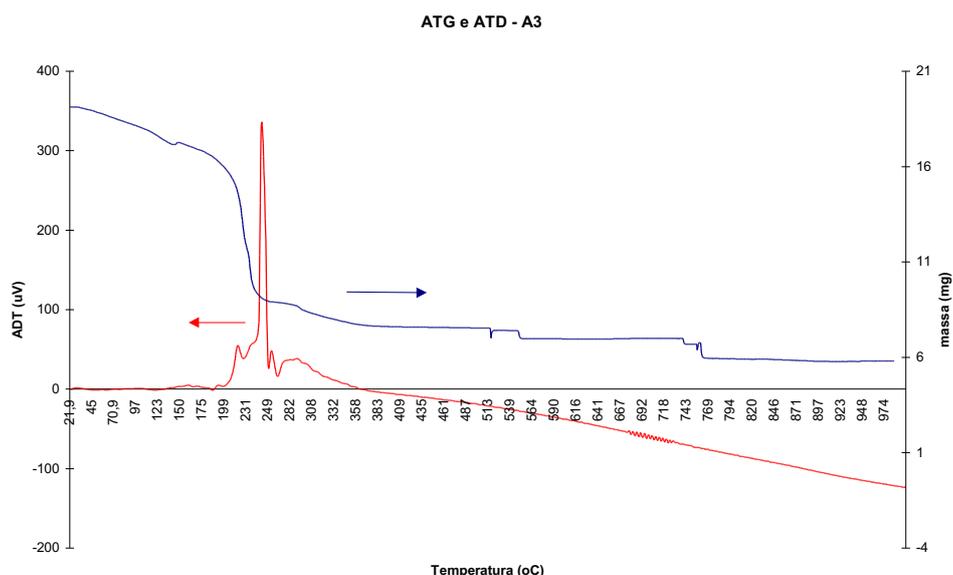


Figura 33 - Curvas de ATG e ATD da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

A massa da amostra A3 sofreu uma redução de 53% entre a temperatura inicial e 250°C. Considerando-se a temperatura de 776°C a perda de massa foi de 68%.

A Figura 34 apresenta o comportamento térmico da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1). A curva ATG demonstra que a decomposição/formação da ferrita se dá em etapas onde as reações individuais não são bem definidas.

No intervalo de 22°C até 114°C ocorre eliminação de água e dos leves (voláteis), caracterizado pelo pico endotérmico na curva de ATD. Desta temperatura até aproximadamente 180°C ocorre a decomposição do ácido cítrico livre. Há uma seqüência de picos exotérmicos entre 200°C e 380°C provavelmente ligados a liberação dos citratos. A partir de 395°C praticamente não ocorre perda de massa significativa. A formação da ferrita pura ocorre a partir de 400°C.

A massa da amostra B1 sofreu redução de 76% entre a temperatura inicial e 400°C.

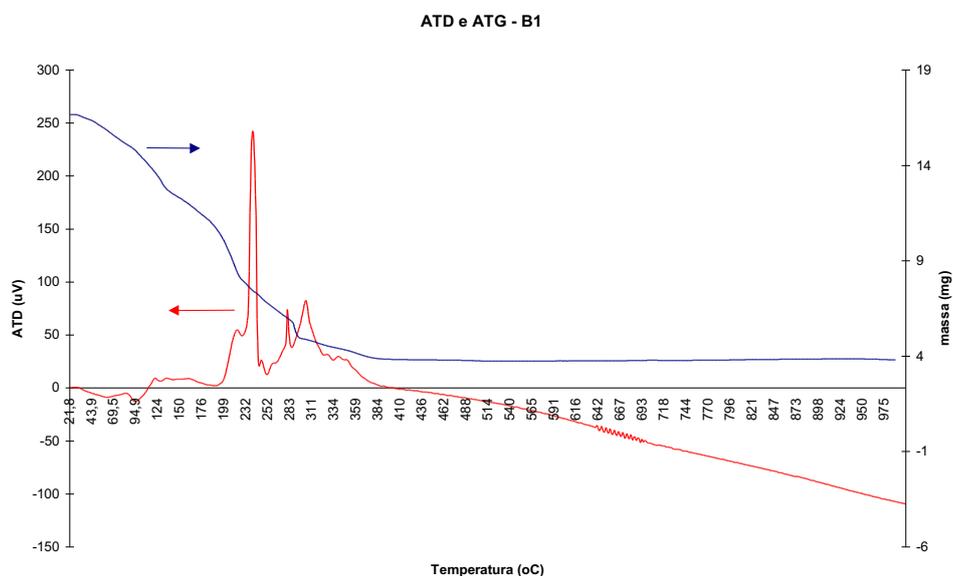


Figura 34 - Curvas de ATG e ATD da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

A Figura 35 apresenta o comportamento térmico da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1). A curva ATG demonstra que a formação da ferrita se dá em etapas bem definidas. Até  $130^\circ\text{C}$  ocorre eliminação de água e voláteis, caracterizada pelo pico endotérmico. Da temperatura inicial até  $168^\circ\text{C}$  a redução de massa foi de 47%. Entre as temperaturas de  $160^\circ\text{C}$  e  $168^\circ\text{C}$  ocorre uma brusca redução de massa de cerca de 32%, provavelmente devido à decomposição do ácido cítrico livre. Entre  $168^\circ\text{C}$  até  $350^\circ\text{C}$  há uma seqüência de picos exotérmicos ligados a decomposição dos citratos.

Praticamente não há perda de massa significativa a partir de  $350^\circ\text{C}$ . Esta temperatura deve corresponder à temperatura inicial de formação desta ferrita. A redução de massa entre a temperatura inicial e  $350^\circ\text{C}$  foi cerca de 49%.

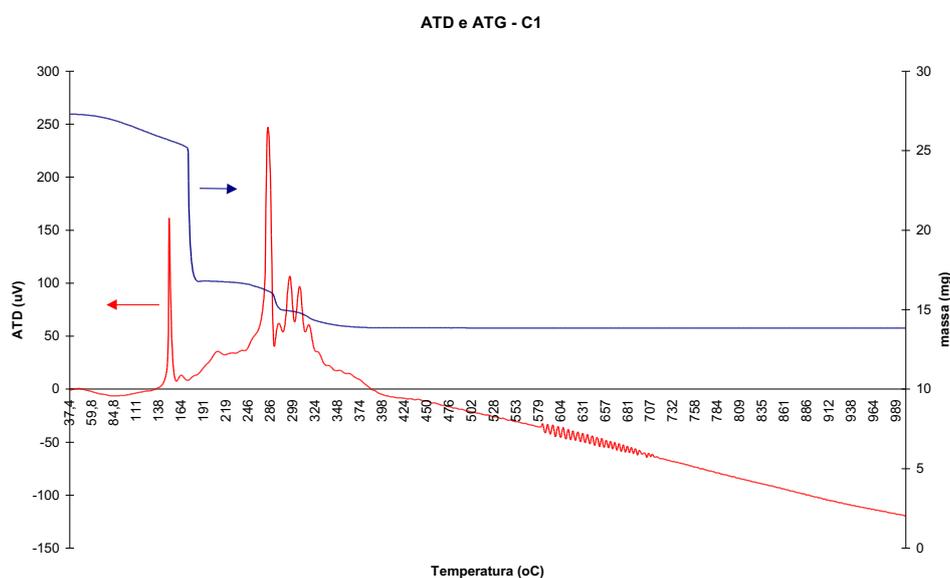


Figura 35 - Curvas de ATG e ATD da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

### 4.1.3 Difratomia de Raios-X (DRX)

Os pós das ferritas obtidas pelo método dos precursores químicos foram submetidos à análise por difração de Raios-X para caracterização das fases presentes. As condições de análise foram: catodo de cobre ( $\lambda=0,154178$  nm), varredura de  $10^\circ$  até  $80^\circ$  e utilização de  $\text{KNO}_3$  (sólido cristalino - 30% em massa) como padrão interno.

A Figura 36 apresenta o difratograma da ferrita de NiZn sintetizada pelo método ACP. Para cada reflexão pertencente à ferrita foi indexado o Índice de Miller correspondente. A estrutura cristalina CFC é caracterizada quando os Índice de Miller são todos pares ou ímpares. Esta ferrita apresenta uma única fase que foi caracterizada segundo o cartão ID 08-0234 como ferrita NiZn. A ferrita NiZn é cúbica, tipo CFC, espinel e com parâmetro de rede da ordem de 0,8365 nm.

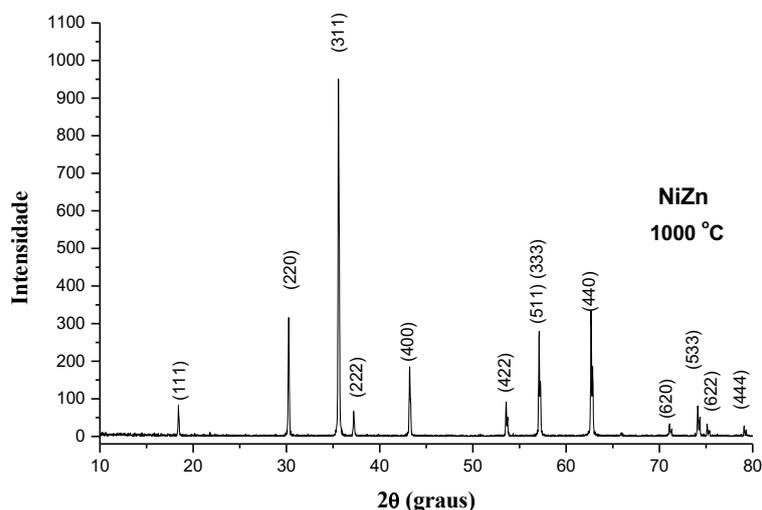


Figura 36 - Difratograma de Raios-X da ferrita NiZn.

A altura das amostras no porta-amostra pode modificar os valores dos ângulos, o que influenciaria o cálculo dos parâmetros de rede. A utilização do  $\text{KNO}_3$  (sólido cristalino) como padrão interno visa evitar este problema.

Para as ferritas dos grupos substituídos com cobre (A), com manganês (B) e magnésio (C), a difratometria de Raios-X foi utilizada para confirmar a formação de única fase cristalina, pois nos bancos de dados consultados não se encontrou difratogramas padrões que correspondessem às ferritas substituídas. Basicamente, as ferritas substituídas apresentam difratogramas semelhantes à ferrita NiZn apenas com modificação nos parâmetros de rede.

Os difratogramas das ferritas do grupo A são apresentados na Figura 37. Todas as ferritas deste grupo formaram uma única fase. As ferritas foram caracterizadas como espinelios de estrutura cúbica do tipo CFC. Os parâmetros de rede encontrados foram 0,8393 nm para  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A1), 0,8383 nm para  $\text{Ni}_{0,40}\text{Zn}_{0,40}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e 0,8386 nm para  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3), sendo todos superiores aos da ferrita padrão.

A Figura 38 apresenta os difratogramas das ferritas do grupo B. Nem todas as ferritas deste grupo formaram uma única fase. Somente  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1) apresentou única fase caracterizada como espinel de estrutura cúbica do tipo CFC, com parâmetro de rede de 0,8392 nm. Nas ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3) foi identificada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita - ID 33-0664) como segunda fase, que se mantém mesmo ao se utilizar temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  por 4h, como pode ser visto nos difratogramas de Raios-X na Figura 39. A presença de segunda fase

modifica a estequiometria das ferritas, modificando também os valores dos parâmetros de rede.

A formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  coincide com o aumento da concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  na ferrita de NiZn. Segundo Darken [100], na formação das ferritas de Manganês e Manganês-Zinco, dependendo da concentração de manganês, da possibilidade do mesmo em apresentar mais de um estado de valência e da atmosfera de sinterização, pode ocorrer a formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A utilização de atmosfera oxidante tenderia a favorecer a formação desta segunda fase.

A formação desta segunda fase com o aumento da concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  na ferrita poderia também ser atribuída ao maior raio iônico do  $\text{Mn}^{2+}$  em relação aos demais cátions.

A combinação destes fatores pode ter colaborado para a formação desta segunda fase. Pesquisas adicionais são necessárias antes que uma clara compreensão do mecanismo de formação desta segunda fase seja alcançada.

A Figura 40 apresenta os difratogramas de Raios-X das ferritas do grupo C. Todas as ferritas deste grupo formam um única fase. As ferritas foram caracterizadas como espinel de estrutura cúbica do tipo CFC. Os parâmetros de rede são 0,8388 nm para  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1), 0,8390 nm para  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C2) e 0,8391 nm para  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C3), sendo todos os valores superiores aos da ferrita NiZn.

É possível afirmar que as substituições modificaram os valores dos parâmetros de rede, porém estas modificações não ocorreram de forma linear com o aumento das concentrações dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dentro de cada grupo.

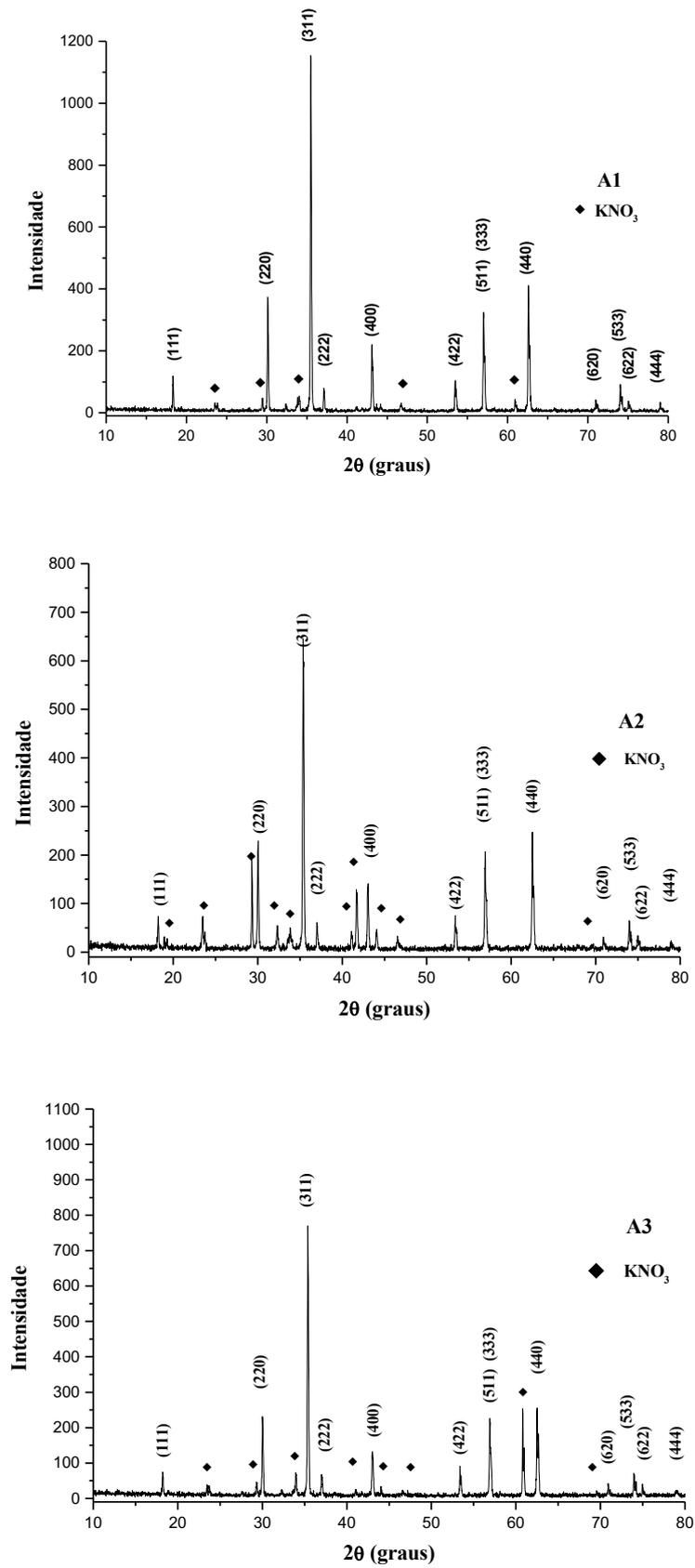


Figura 37 - Difractogramas de Raios-X das ferritas do grupo A (substituídas com cobre).

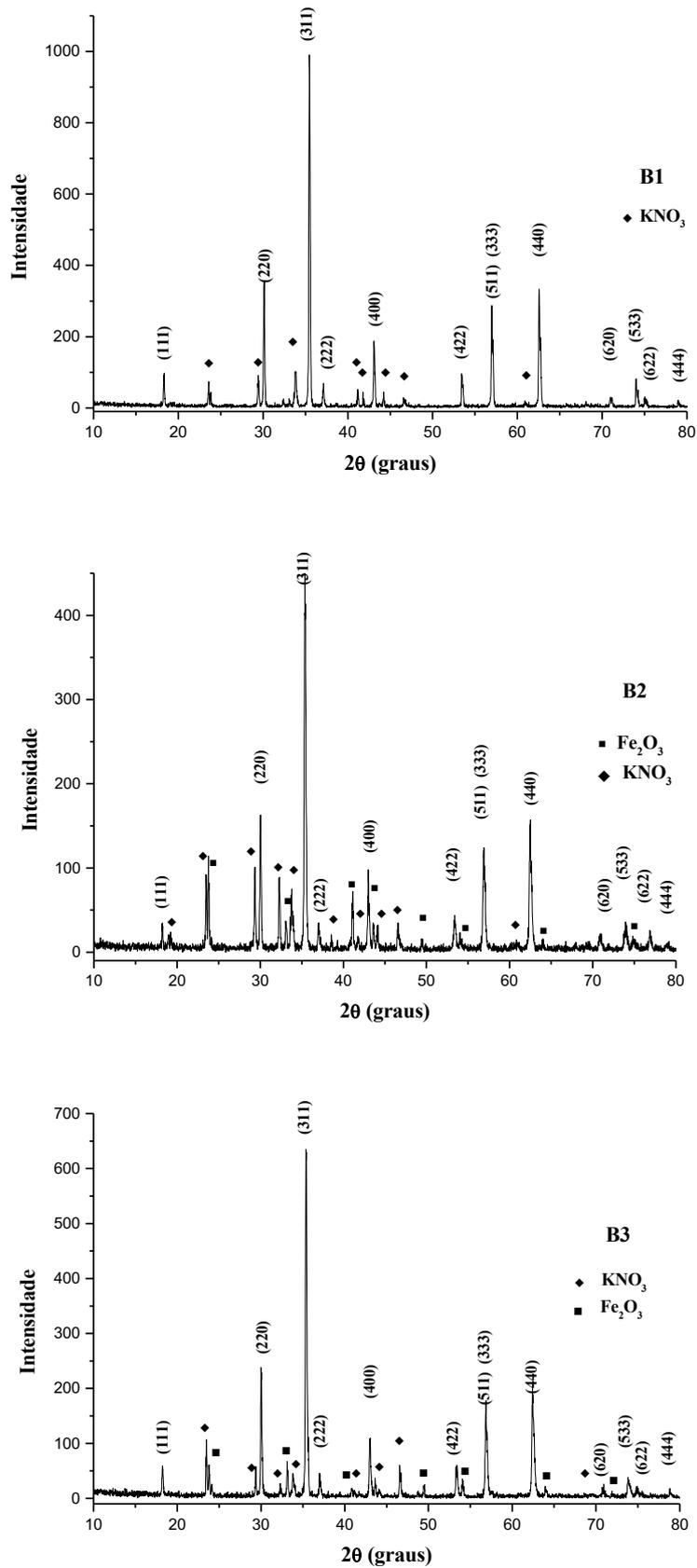


Figura 38 - Difratoformas de Raios-X das ferritas do grupo B (substituídas com manganês).

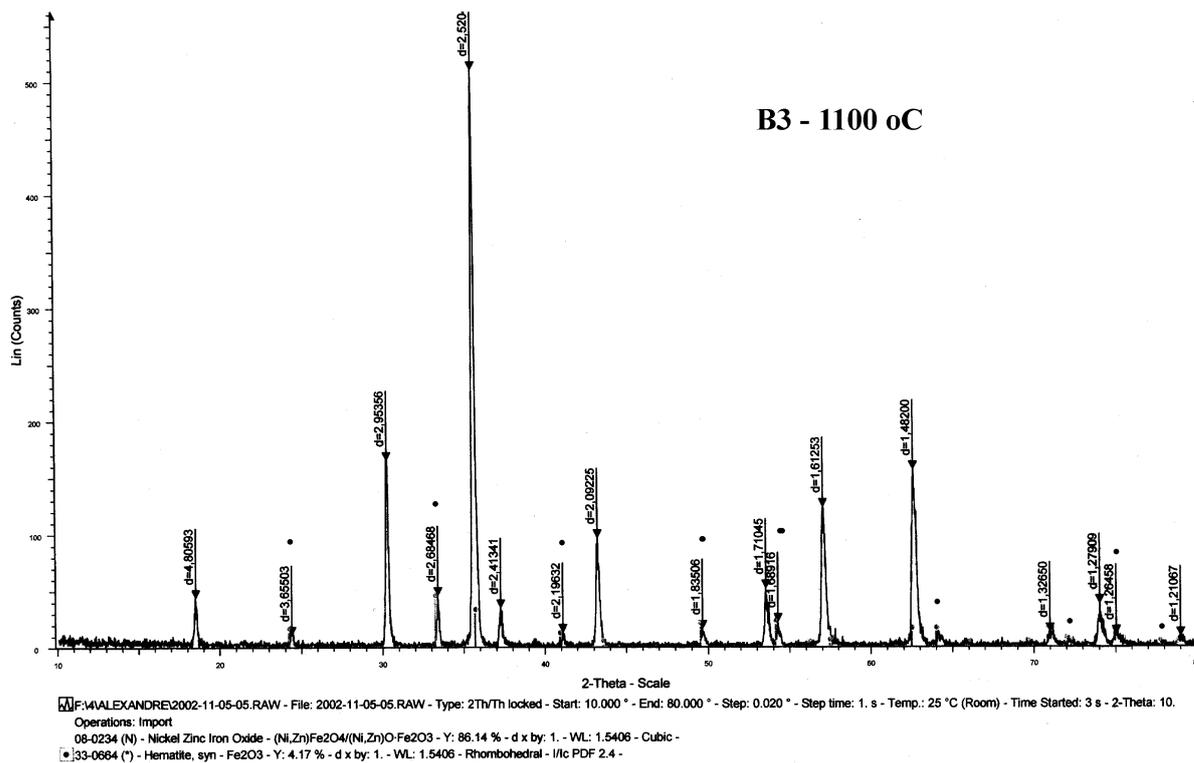
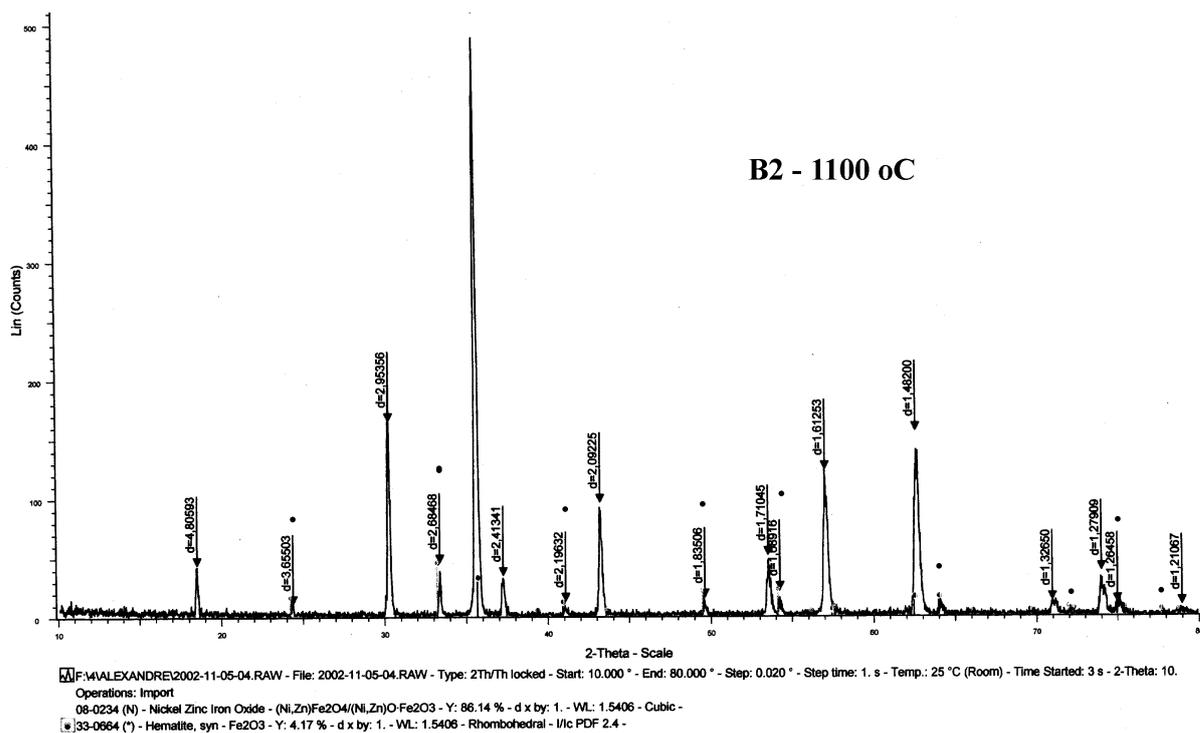


Figura 39 - Difractogramas de Raios-X das ferritas  $\text{Ni}_{10,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e  $\text{Ni}_{10,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3). O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 1100 °C por 4 horas. (●)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

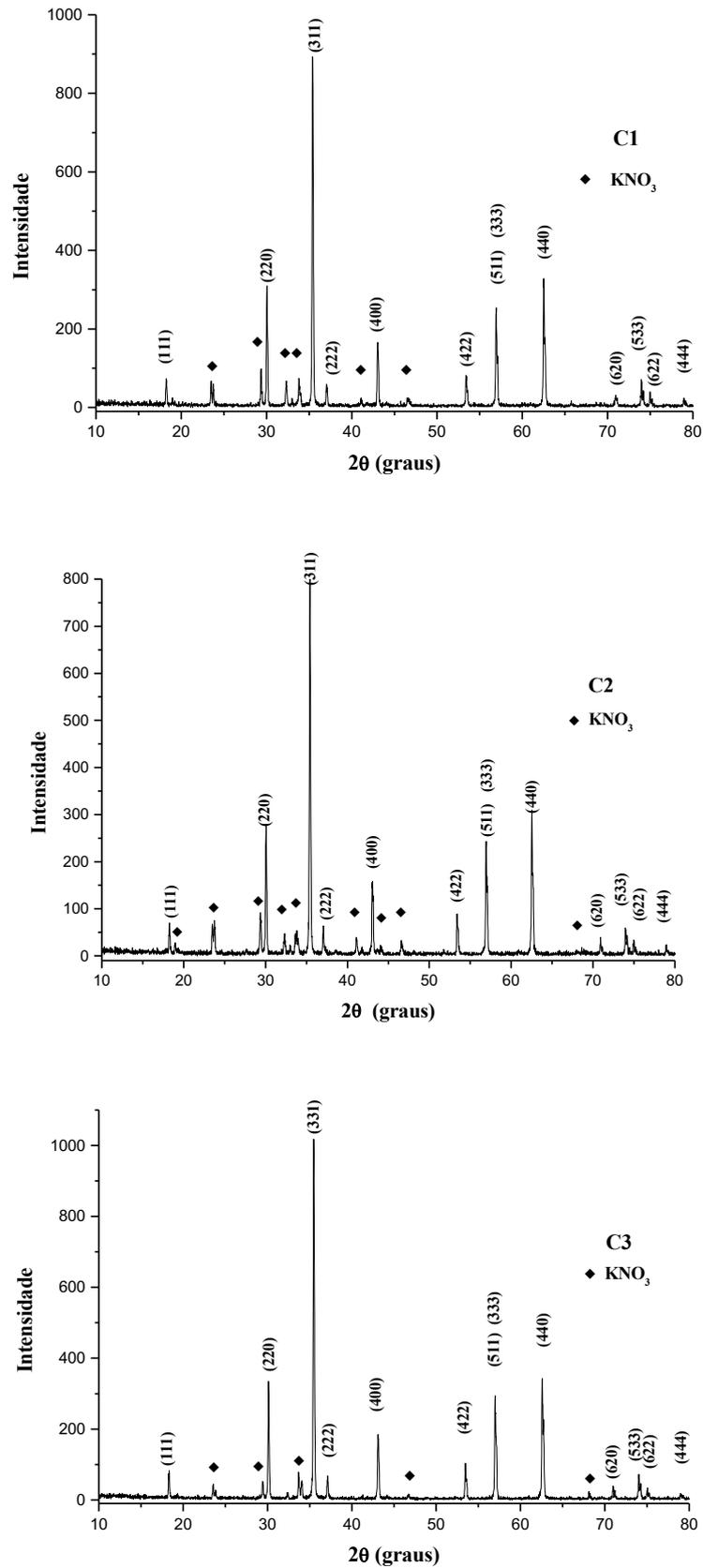


Figura 40 - Difratoogramas de Raios-X das ferritas do grupo C (substituídas com magnésio).

#### 4.1.4 Propriedades magnéticas - Caracterização por MAV

A magnetização das ferritas (pós/partículas) foi estudada através das curvas de histerese magnética obtidas no MAV. O valor de magnetização da ferrita de NiZn, utilizada como padrão, foi de 75,60 emu/g (Figura 41).

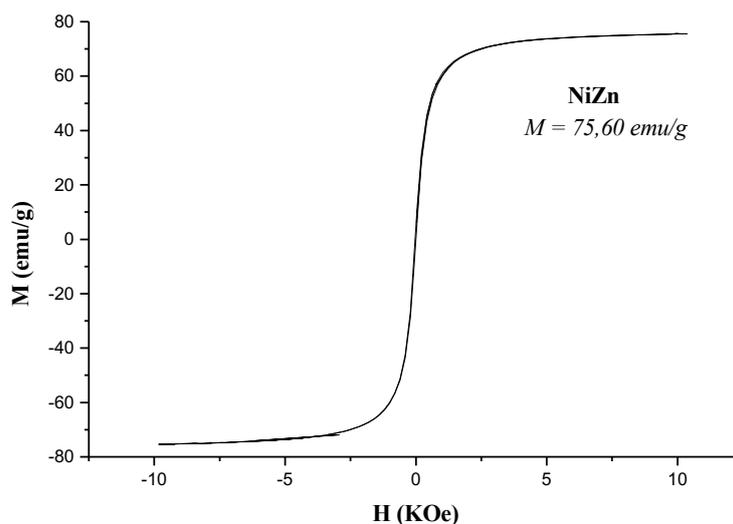


Figura 41 - Curva de Histerese Magnética da ferrita NiZn (padrão).

A Figura 42 apresenta a curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , representativa do comportamento magnético das ferritas substituídas com cobre. Para este grupo, a magnetização decai suavemente com o aumento da concentração de cobre na ferrita. A ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresenta o maior valor de magnetização. Teoricamente, o momento magnético esperado para ferrita de NiZn seria de  $6 \mu_B$ , porém, resultados experimentais demonstraram um valor de  $5 \mu_B$  [16]. No caso das substituições com cobre, teoricamente, os valores esperados seriam  $5,5 \mu_B$  para  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A1),  $5 \mu_B$  para  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e  $4,5 \mu_B$  para  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3) (ver Anexo I). Isto pode explicar o valor da magnetização de A1 ser superior ao da ferrita de NiZn, como também, a ferrita A2

apresentar valor próximo ao da ferrita NiZn. Os valores de coercividade e magnetização das ferritas deste grupo estão próximos aos encontrados na literatura [101].

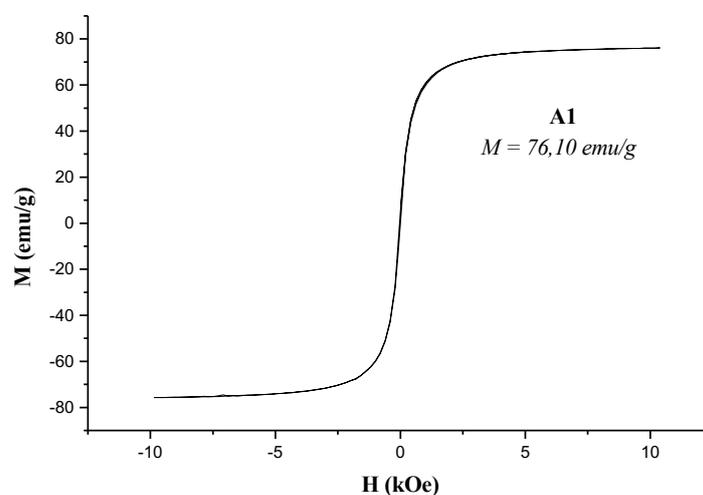


Figura 42 - Curva de Histerese Magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Teoricamente, a coercividade sofre influência da estequiometria, da anisotropia, presença de segunda fase e da microestrutura/morfologia do material [102]. Os valores apresentados devem sofrer influência da estequiometria e da morfologia do material.

A Figura 43 apresenta a curva de magnetização da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , representativa do comportamento das ferritas substituídas com manganês (grupo B). Neste grupo, o comportamento da magnetização não é linear com o aumento da concentração de manganês. A ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1) apresenta o maior valor de magnetização. O valor de magnetização passa por um mínimo na ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e aumenta novamente na ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3), sendo ambos inferiores ao da ferrita de NiZn. As ferritas deste grupo apresentam os mesmos valores teóricos dos momentos magnéticos esperados para as ferritas do grupo A, porém a redução na magnetização nas ferritas B2 e B3 são mais acentuadas. Isto

pode ser explicado pela presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como segunda fase, o que modifica a estequiometria da ferrita, alterando o comportamento da magnetização de forma não linear com o aumento da concentração de manganês.

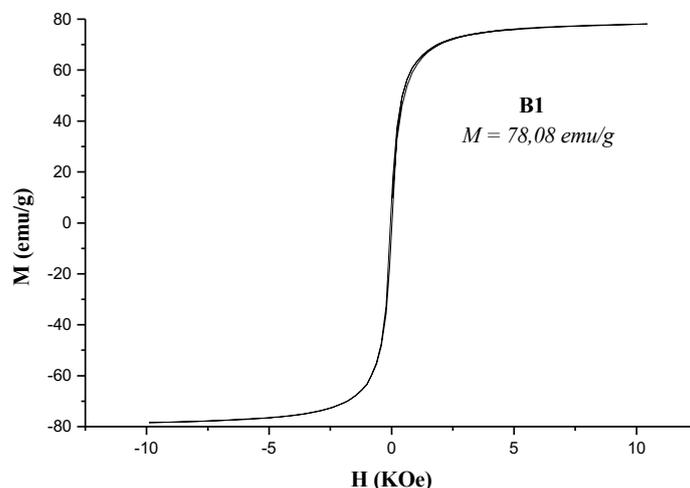


Figura 43 - Curva de Histerese Magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Esta segunda fase pode influenciar nos valores de coercividade da ferrita devido a formação de regiões de composições não homogêneas. Os valores de coercividade das ferritas B1, B2 e B3, foram 43 Oe, 32 Oe e 42 Oe, respectivamente.

A Figura 44 apresenta a curva de magnetização da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , representativa do comportamento das ferritas substituídas com magnésio (grupo C). Neste grupo, o comportamento da magnetização decai suavemente com o aumento da concentração de magnésio, corroborando com os valores calculados para o momento magnético. A ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1) apresenta o maior valor de magnetização neste grupo.

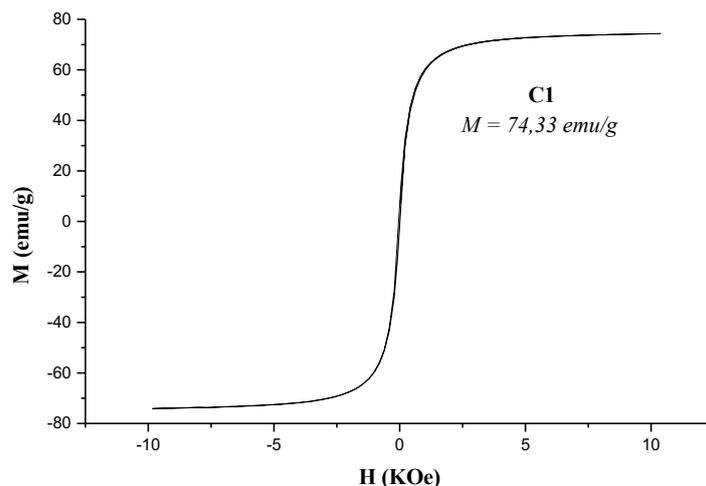


Figura 44 - Curva de Histerese Magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Os valores de coercividade das ferritas C1, C2 e C3, foram 38 Oe, 36 Oe e 45 Oe, respectivamente. Na literatura [103], o estudo para uma composição próxima a da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C3) apresentou valores de magnetização e de parâmetros de rede relativamente semelhantes, porém os valores de coercividade foram maiores.

Os valores de magnetização e coercividade das ferritas dos grupos A, B e C foram reunidos nos gráficos da Figura 45.

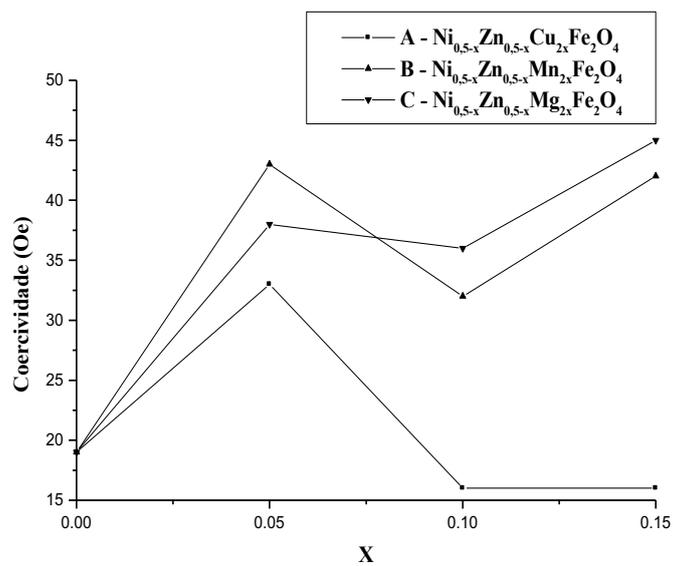
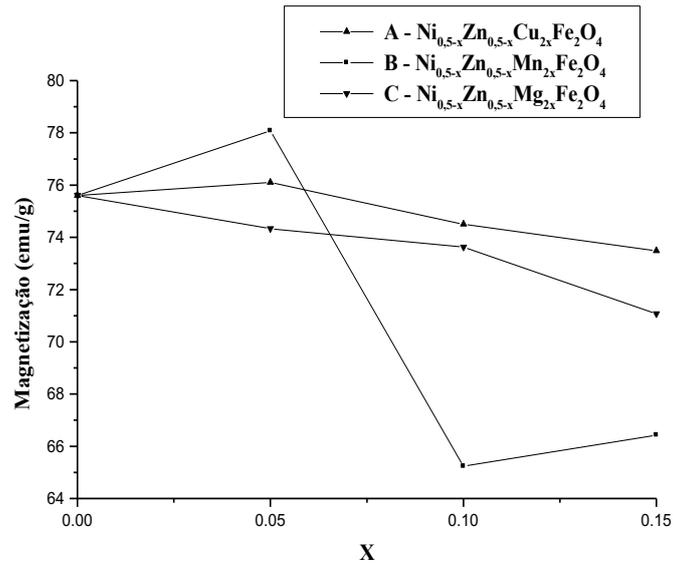


Figura 45 - Gráficos dos valores de magnetização versus composição (parte de cima) e coercividade versus composição (parte de baixo).

A1 - 76,10 emu/g e 33 Oe; A2 - 74,50 emu/g e 16 Oe; A3 - 73,48 emu/g e 16 Oe.

B1 - 78,08 emu/g e 43 Oe; B2 - 65,23 emu/g e 32 Oe; B3 - 66,43 emu/g e 42 Oe.

C1 - 74,33 emu/g e 38 Oe; C2 - 73,62 emu/g e 36 Oe; C3 - 71,07 emu/g e 45 Oe.

O compósito que apresentou melhor absorção na banda-X foi formado pela ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3). Isto motivou estudos mais detalhados por MAV do comportamento da magnetização e análise da temperatura de formação desta ferrita, pela técnica de difração de Raios-X. Os resultados foram compilados nas Figuras 46 e 47.

Entre as temperaturas de 200°C e 400°C a magnetização praticamente não sofreu modificações significativas. Ocorre um aumento na magnetização de 400°C até 800°C, porém entre 800°C e 1000°C os valores de magnetização sofrem pouca modificação.

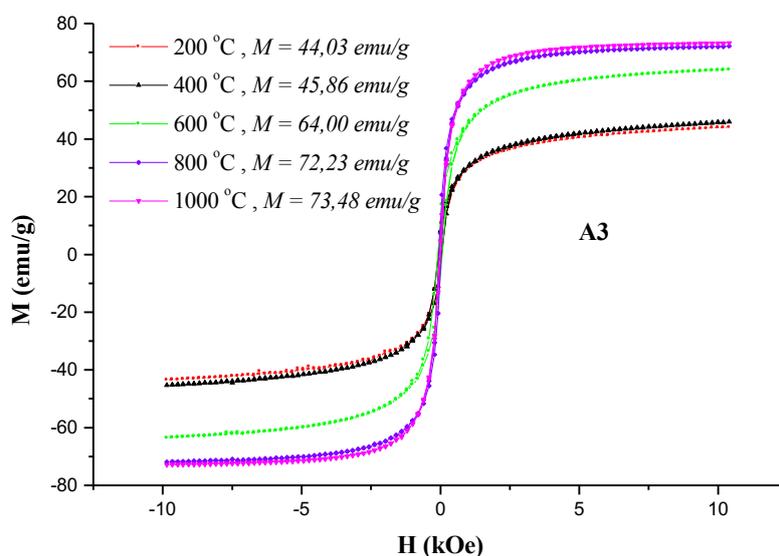


Figura 46 - Curvas de Histerese Magnética da amostra A3 nas temperaturas de 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

Nas temperaturas de 200°C e 400°C é possível notar baixa cristalinidade do material formado havendo ainda presença de material amorfo. Mesmo para temperatura de 200°C não há indicação da presença de outras fases cristalinas além da fase da ferrita

pura. A partir de 600°C ocorre o aumento da cristalinidade da ferrita. Há pouca diferença entre os difratogramas da ferrita tratada a 800°C e 1000°C.

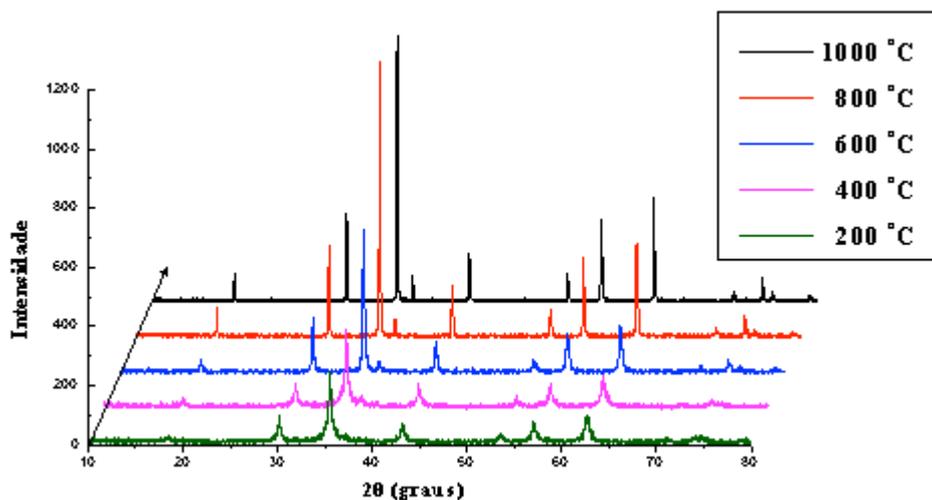
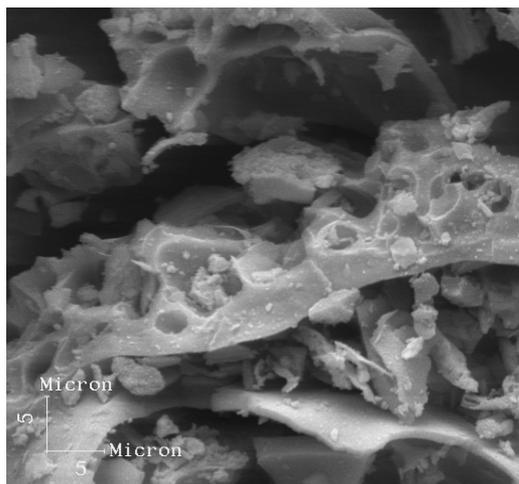
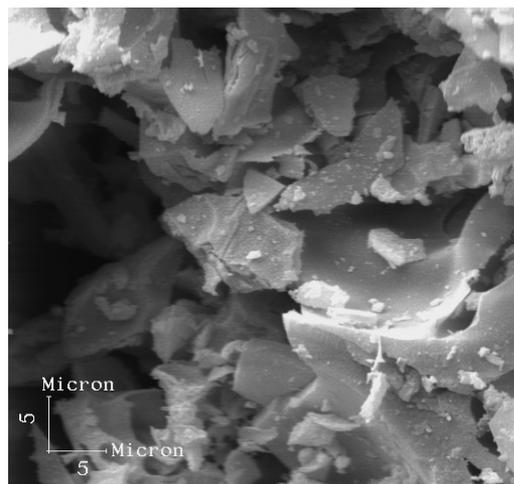


Figura 47 - Difratogramas de Raios-X da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nas temperaturas de 200°C até 1000°C, em intervalos de 200°C.

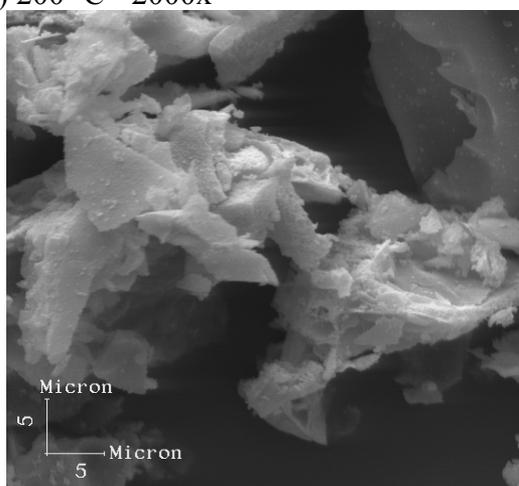
As fotomicrografias das partículas sob a forma de pós são apresentadas na Figura 48. Mesmo a 200°C já é possível notar a formação de aglomerados. A partir de 400°C há presença de vários cristais com a forma espinel. Na Figura 48-e), pode-se notar que o material foi relativamente bem sinterizado, sendo possível identificar bem definidos grãos e seus contornos.



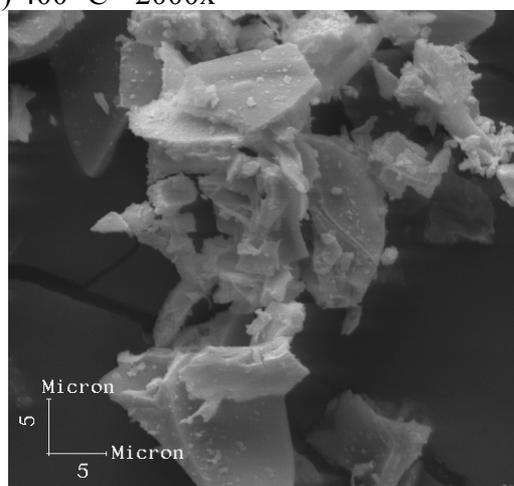
a) 200 °C - 2000x



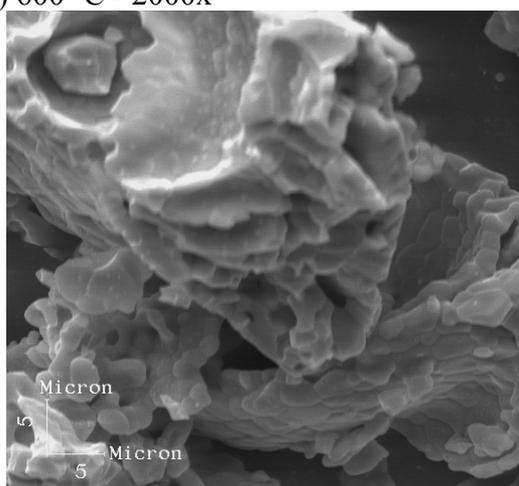
b) 400 °C - 2000x



c) 600 °C - 2000x



d) 800 °C - 2000x



e) 1000 °C - 2000x

Figura 48 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós da amostra

$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3) tratadas nas temperaturas de 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 46 e 47, a partir dos resultados de magnetização e de difração de Raios-X, a formação da ferrita/complexo já pode ser observada em temperaturas próximas a 200°C, porém nesta temperatura a baixa cristalinidade pode ser atribuída à presença do citrato (complexo metal-citrato), resultando em um caráter amorfo. Um aumento na cristalinidade é percebido a partir da temperatura de 600°C, coincidindo com o aumento da magnetização. Nas temperaturas de 800°C e 1000°C não há diferenças significativas nos resultados de difração de Raios-X, como também não há diferenças significativas na magnetização.

#### **4.1.5 Análise do tamanho de aglomerados**

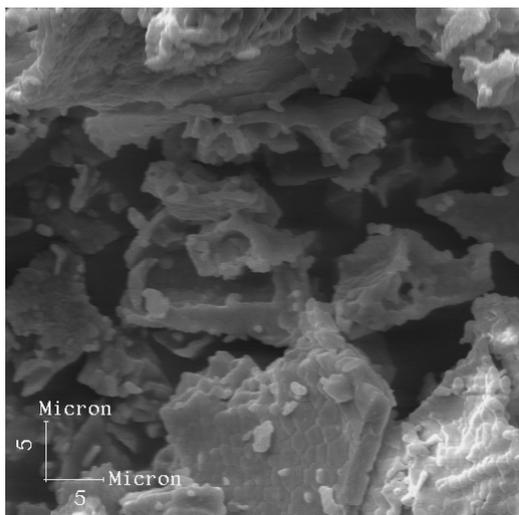
Os tamanhos de aglomerados foram medidos pela técnica de espalhamento de luz, utilizando o equipamento Mastersizer Microplus MAF 5001. Neste método, os tamanhos de partícula foram considerados para duas aberturas de peneiras,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ . O  $D_{50}$  e o  $D_{90}$  representam o valor onde 50% da amostra se encontra abaixo do tamanho de abertura da peneira e que 90% da amostra se encontra abaixo de outro determinado tamanho, respectivamente. Na Tabela VIII estão listados os tamanhos de partícula para cada amostra.

Tabela VIII - Tamanhos de partícula pela técnica de espalhamento de luz.

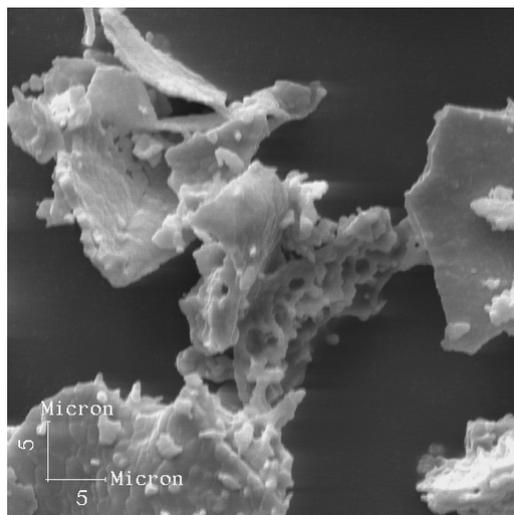
Amostras	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
NiZn	35,40	58,15
A1	32,95	64,86
A2	65,51	176,53
A3	37,14	74,33
B1	28,01	101,45
B2	129,11	382,29
B3	42,67	126,30
C1	22,71	56,61
C2	24,25	65,18
C3	23,79	58,60

#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

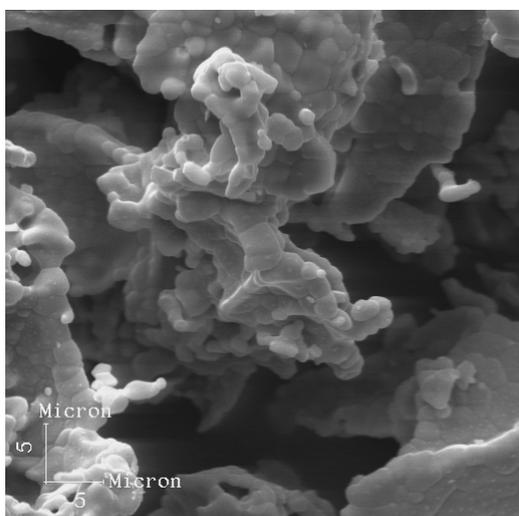
As fotomicrografias dos pós de ferritas substituídas com cobre (grupo A) submetidos ao tratamento térmico de 1000°C/3h são apresentadas na Figura 49. Os pós apresentam sinais de considerável sinterização, ilustrada pela interconectividade entre os grãos bem-formados e bem-definidas regiões de contorno de grão, principalmente na Figura 49-d).



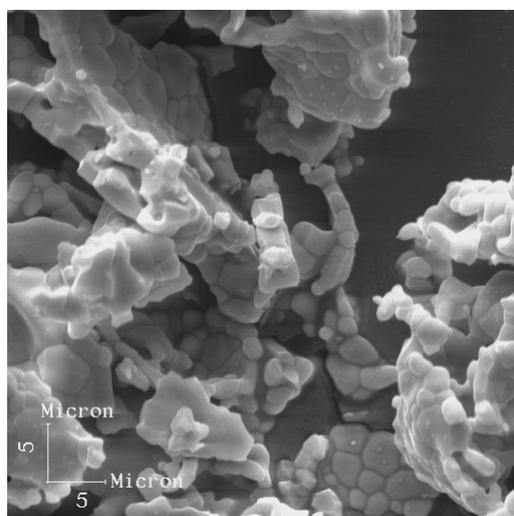
a) A1 - 2000x



b) A1 - 2000x



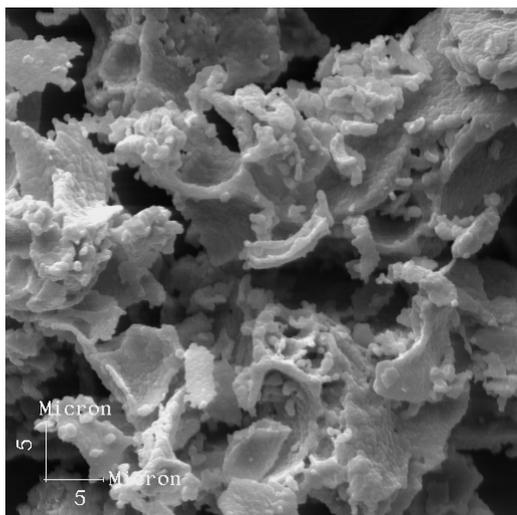
c) A2 - 2000x



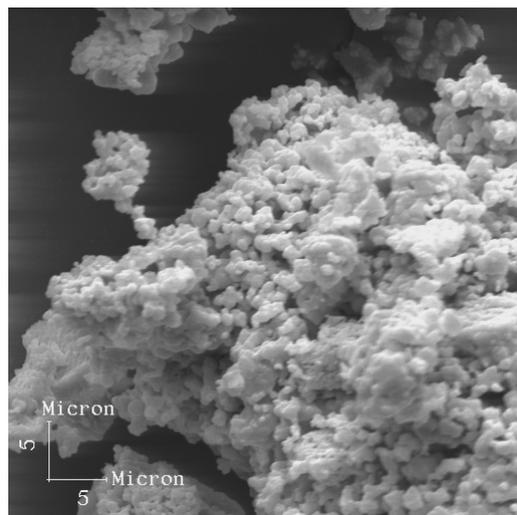
d) A3 - 2000x

Figura 49 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas das ferritas do grupo A. Tratamento térmico: 1000°C/3h.

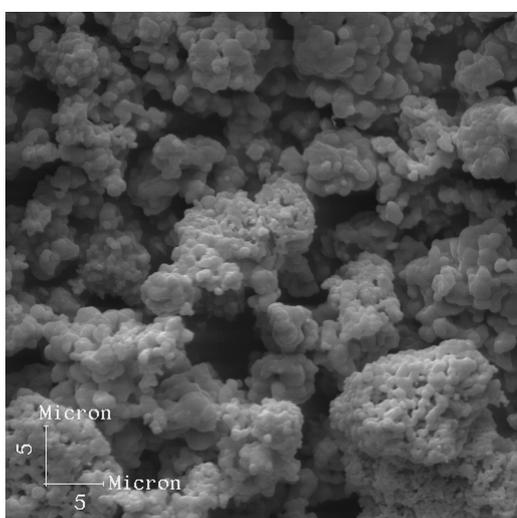
As fotomicrografias dos pós de ferritas substituídas com manganês (grupo B) submetidos ao tratamento térmico de 1000°C/3h são apresentadas na Figura 50. Notou-se maior tendência para formação de aglomerados neste grupo. Pelas fotomicrografias podemos perceber menor densificação. Em todas as amostras houve formação de aglomerados pela conectividade de grãos com tamanho menor que 5  $\mu\text{m}$ .



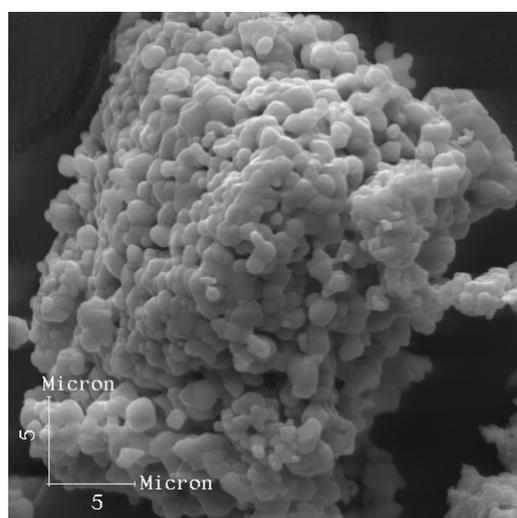
a) B1 - 2000x



b) B2 - 2000x



c) B3 - 2000x

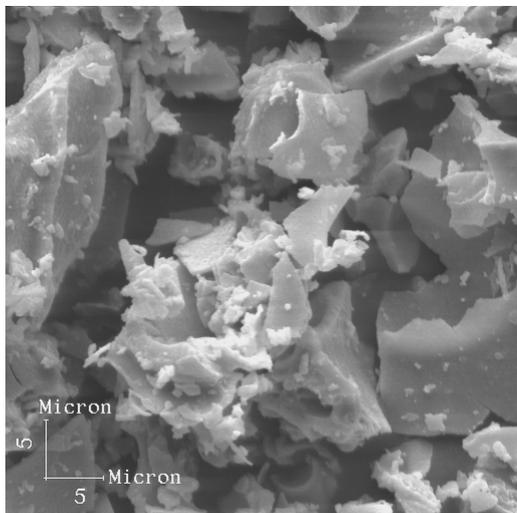


d) B3 - 3000x

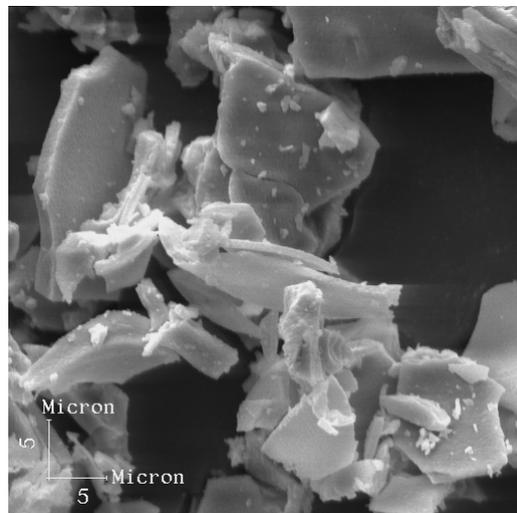
Figura 50 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas das ferritas do grupo B. Tratamento térmico: 1000°C/3h.

As fotomicrografias dos pós de ferritas substituídas com magnésio (grupo C) submetidos a 1000°C/3h são apresentadas na Figura 51-a)b) e c). As ferritas apresentam sinais de sinterização, porém não é possível definir regiões de contorno de grão nestes materiais. Diferente das outras ferritas, não apresentam uma geometria de formação

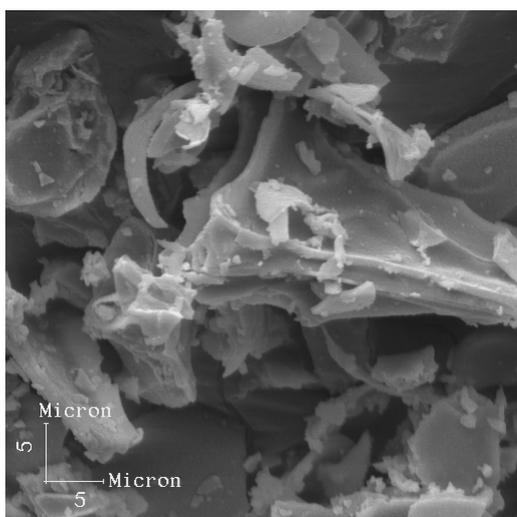
bem definida, apresentando em alguns casos formas alongadas como bastonetes ou como placas planas, não permitindo uma estimativa do tamanho do pó.



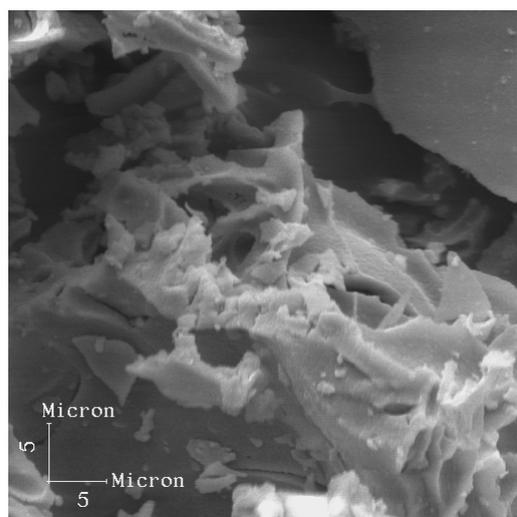
a) C1 - 2000x



b) C2 - 2000x



c) C3 - 2000x



d) NiZn - 2000x

Figura 51 - a), b) e c) Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura dos pós/partículas de ferritas do grupo C; d) fotomicrografia do pó/partícula da ferrita de NiZn. Tratamento térmico: 1000°C/3h.

Os pós da ferrita de NiZn apresentaram microestrutura/morfologia semelhante às ferritas do grupo C, como pode ser visto na Figura 51-d). Também não foi possível

fazer uma estimativa do tamanho do grão para a ferrita de NiZn, com valor de  $D_{50}$  de 35,40  $\mu\text{m}$  para esta ferrita.

As fotomicrografias apresentadas revelam que os resultados obtidos pela técnica de espalhamento de luz não fornecem o tamanho real dos grãos, mas sim de aglomerados ou de materiais relativamente bem sinterizados.

#### **4.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para estudar as características morfológicas dos pós de ferritas obtidos pelo método citrato-amorfo. Nesta análise, foram utilizados pós da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3), obtidos após o tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 600 °C.

A fotomicrografia da ferrita obtida a 400°C é apresentada na Figuras 52. Há grãos com tamanhos bem diferentes, com valores maiores e menores que 50 nm. Não foi possível confirmar a formação de espinélios.

Mesmo com aumento da ordem de 100.000 vezes, não foi possível estimar o tamanho médio dos grãos. A combinação de grãos muito pequenos e a baixa definição de imagem foram os fatores principais para este impedimento.

Figura 52 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão dos pós da ferrita A3, após tratamento térmico a 400°C. Magnificação de 100.000 vezes. Escala: 5 mm = 50 nm.

A fotomicrografia (Figura 53) dos pós obtidos na temperatura de 600°C, permitiu melhor visualização. Os pós apresentaram a forma de espinélio com tamanho médio abaixo de 50 nm.

Figura 53 - Fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão dos pós da ferrita A3, após tratamento térmico a 600°C. Magnificação de 100.000 vezes. Escala: 5mm=50nm.

### **Compósitos de Ferritas**

#### **Caracterização das Propriedades Absorvedoras na Banda-X**

As propriedades absorvedoras na banda-X foram avaliadas em compósitos de ferritas produzidos pela dispersão das ferritas dos grupos A, B e C, em parafina. A porcentagem de carregamento foi de 80% em peso de ferrita.

Os resultados obtidos foram avaliados. Os mais representativos foram selecionados e condensados de forma a facilitar a compreensão. As espessuras de 4,0 e 4,5 mm foram selecionadas.

Os resultados completos dos testes de refletividade para os compósitos envolvendo o emprego de cada uma das ferritas, com várias espessuras, encontram-se no Anexo III.

Pelos resultados de refletividade apresentados pela ferrita NiZn (padrão) na faixa de 8 - 12 GHz, o melhor desempenho verificado ocorre quando a espessura do material absorvedor é de 4,5 mm. A refletividade é de aproximadamente -20,18 dB (>99% de absorção) para a frequência de 8,64 GHz. Para a espessura de 4,0 mm a refletividade foi de -17,96 dB, nesta mesma frequência.

O comportamento absorvedor da ferritas substituídas com cobre (grupo A), manganês (grupo B) e magnésio (grupo C), foi comparado com o da ferrita de NiZn para as espessuras de 4,0 e 4,5 mm.

#### **- Grupo A**

Para a espessura de 4,5mm, as ferritas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A1),  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3), apresentam melhor desempenho como RAMs em relação à ferrita padrão. A refletividade diminui de -20,18 dB na ferrita de NiZn (não substituída) para -35,55 dB na ferrita A3. A absorção aumenta com o aumento da concentração de cobre neste grupo.

O aumento da concentração de cobre também produz um aumento da faixa de frequência útil para aplicação destas ferritas. Como pode ser visto na Figura 54, a faixa

de frequência com perdas iguais ou superiores, em módulo, a -20 dB é muito pequena na ferrita não substituída, cerca de 0,10 GHz, e é ampliada para 1,34 GHz na ferrita A3.

Pode-se dizer que todas as ferritas deste grupo apresentam absorção superior a 99%. Em especial, as ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3) atingem absorções aproximadamente -34,62 dB e -35,55 dB, respectivamente. Isto representa uma absorção da ordem de 99,93%, indicando a aplicação destes compósitos como RAMs para a banda-X.

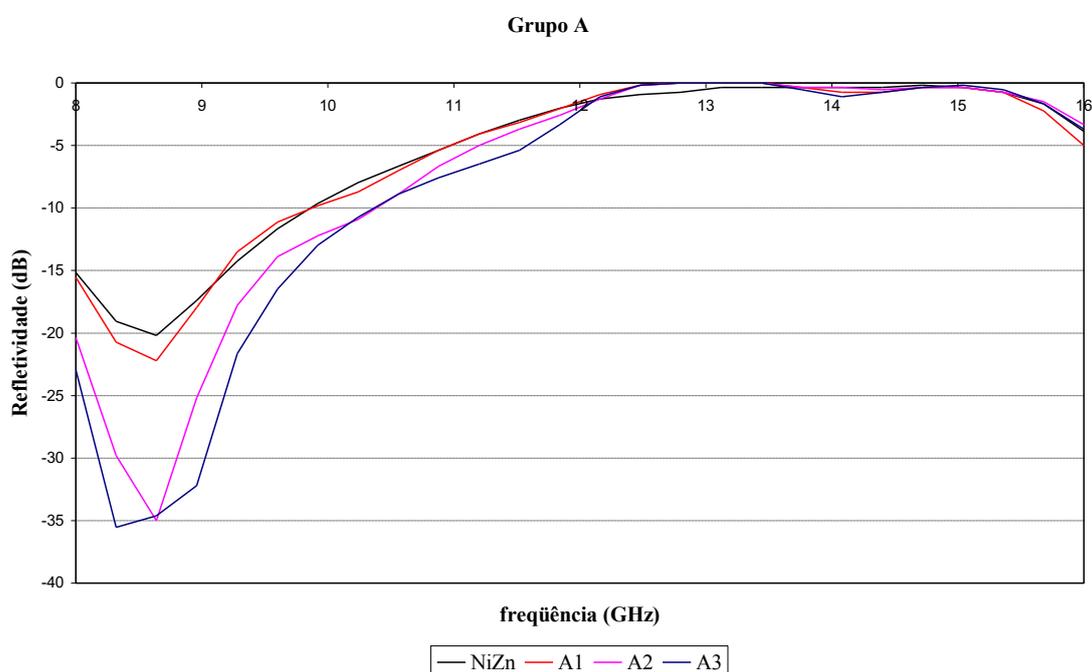


Figura 54 - Refletividades das ferritas do grupo A comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5 mm de espessura.

A Figura 55 apresenta as curvas das ferritas do grupo A e da ferrita de NiZn em amostras com 4,0 mm de espessura.

Considerando-se os resultados de refletividade para as amostras com 4,0 mm, a ferrita de NiZn não é indicada para confecção de absorvedores pois não atinge perdas mínimas de -20 dB. Porém, as ferritas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A1) e  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) atingem este patamar.

As ferritas A1 e A2 são indicadas para confecção de absorvedores na banda-X com espessura de 4,0 mm, sendo que A1 tem refletividade máxima de -23,14 dB em 9,28 GHz e A2 de -20 dB em 9,6 GHz.

As curvas das ferritas deste grupo apresentam dois pontos de inflexão, diferente da apresentada pela ferrita padrão. Dentro da banda-X, as ferritas do grupo A apresentam comportamento absorvedor diferenciado, onde a ferrita A1 absorve mais que as outras no intervalo entre 8 e 9,6 GHz, a A2 entre 9,6 e 10,7 GHz, e A3 entre 10,7 e 12,16 GHz.

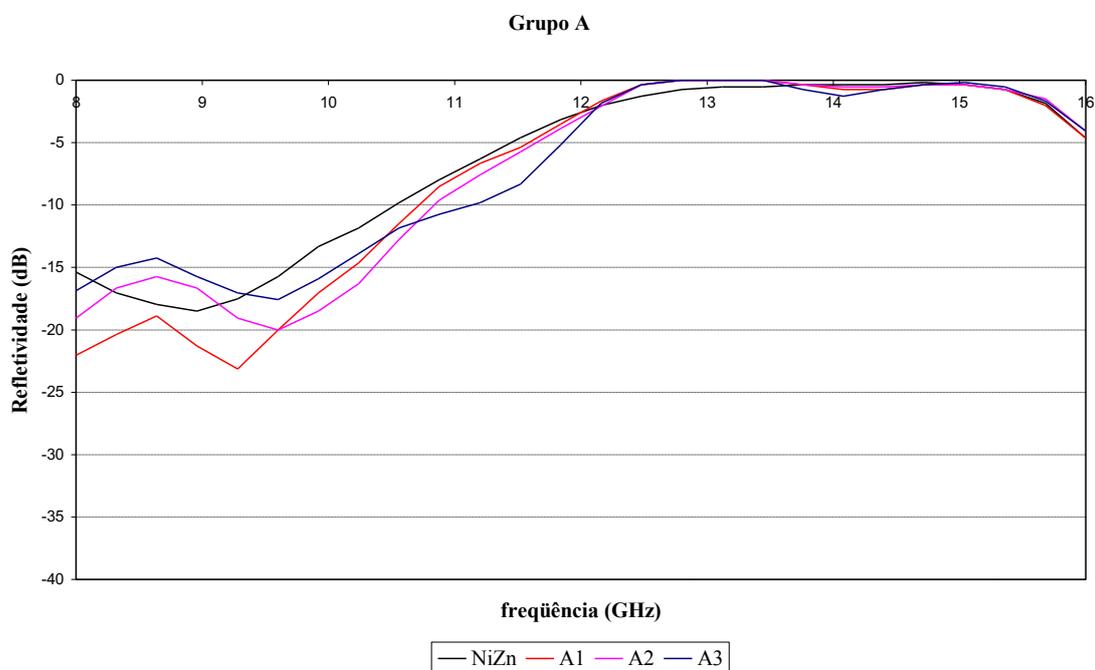


Figura 55 - Refletividades das ferritas do grupo A comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0mm de espessura.

## - Grupo B

Os valores de refletividade para 4,5mm são apresentados na Figura 56.

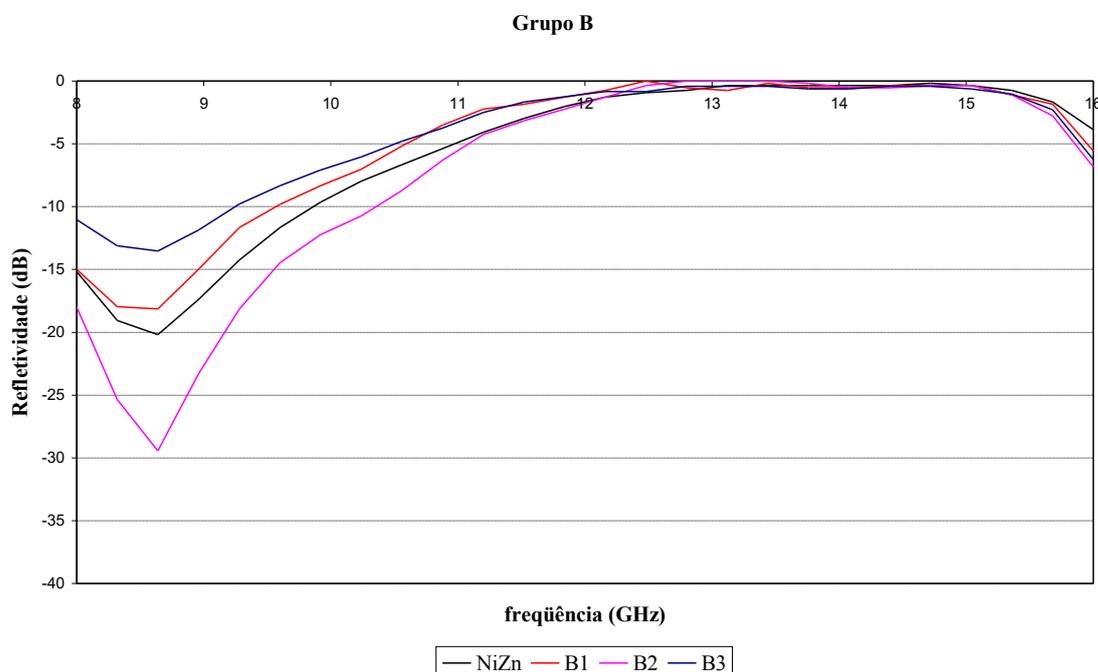


Figura 56 - Refletividades das ferritas do grupo B comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5mm de espessura.

Para a espessura de 4,5mm, a ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) apresentou o melhor resultado, cerca de -29,44 dB em 8,64 GHz. Os compostos  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3), apresentaram perdas por refletividade menores que o valor encontrado para a ferrita de NiZn. Somente a ferrita B2 seria indicada para a confecção de absorvedores para a banda-X.

A Figura 57 apresenta as curvas das ferritas do grupo B e da ferrita de NiZn em amostras com 4,0 mm de espessura. Para a espessura de 4,0 mm, a ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresenta comportamento absorvedor semelhante. Em 8 GHz a refletividade é cerca de -20,37 dB. Não é possível estimar a faixa de frequência útil para

sua aplicação. A curva apresenta dois pontos de inflexão, porém o segundo ponto não atinge refletividade suficiente para que seja utilizado como um eficiente RAM.

Os compósitos  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3) apresentaram desempenhos inferiores ao do compósito NiZn para as duas espessuras consideradas, não sendo indicadas para produção de absorvedores de microondas.

O comportamento adverso neste grupo pode estar diretamente ligado a presença da segunda fase cristalina. As ferritas B2 e B3 apresentaram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como segunda fase, como apresentadas nas Figuras 38 e 39.

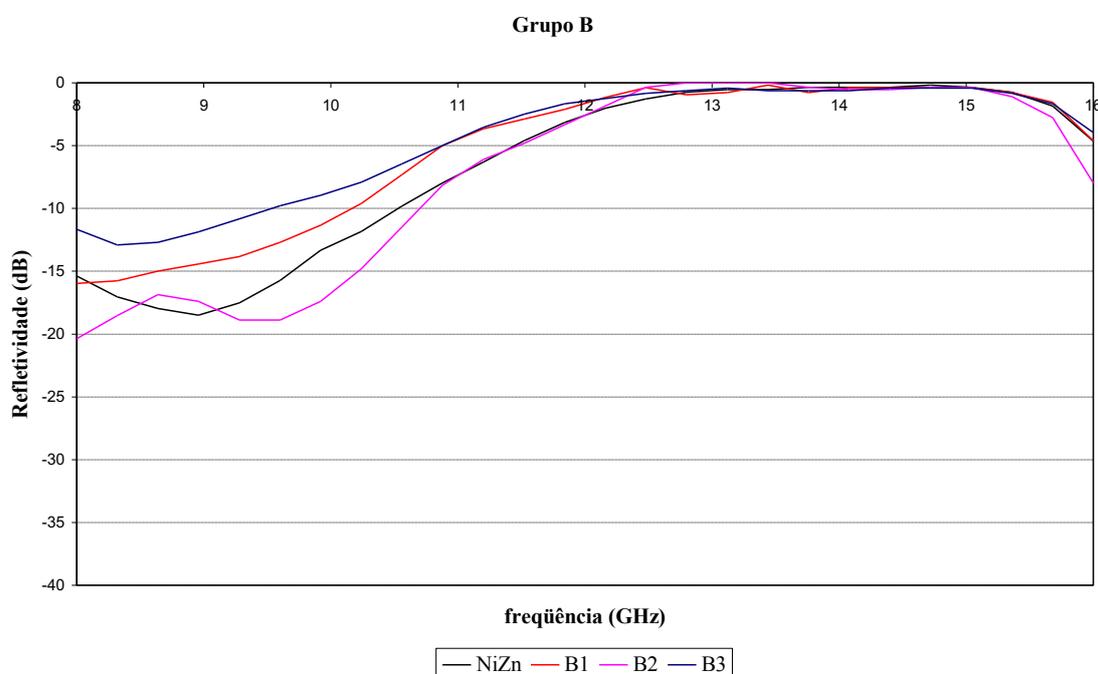


Figura 57 - Refletividades das ferritas do grupo B comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0 mm de espessura.

A primeira consequência da formação de uma segunda fase seria a modificação da estequiometria inicialmente proposta. Acredita-se que a modificação local da estequiometria possa introduzir perdas pela formação de tensões locais na microestrutura provocada pela modificação dos parâmetros de rede.

Fases diferentes tendem a responder de forma diferente aos campos magnéticos e elétricos. As fases podem ter condutividades elétricas diferentes e/ou permeabilidades magnéticas diferentes. Neste caso, a resposta é um somatório das propriedades nas fases. Isto pode, dependendo das fases envolvidas, direcionar para propriedades inferiores. A extensão da segunda fase cristalina e a proporção entre esta e a fase da ferrita, devem ser consideradas para que se possa verificar de que forma isto afetaria o comportamento eletromagnético e absorvedor destes materiais.

Pesquisas adicionais são necessárias para se alcançar melhor compreensão sobre estas relações. Somente após, seria possível tecer melhores considerações sobre as características absorvedoras dos compósitos do grupo B. Isto estaria além da proposta original desta tese, mas, sem dúvida, representa um ponto interessante para futuros trabalhos.

### **- Grupo C**

Considerando-se a espessura de 4,5mm, todos os compósitos do grupo C,  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1),  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C3) apresentam comportamento absorvedor inferior ao apresentado pela ferrita de NiZn. Os valores de refletividade para 4,5 mm são apresentados na Figura 58.

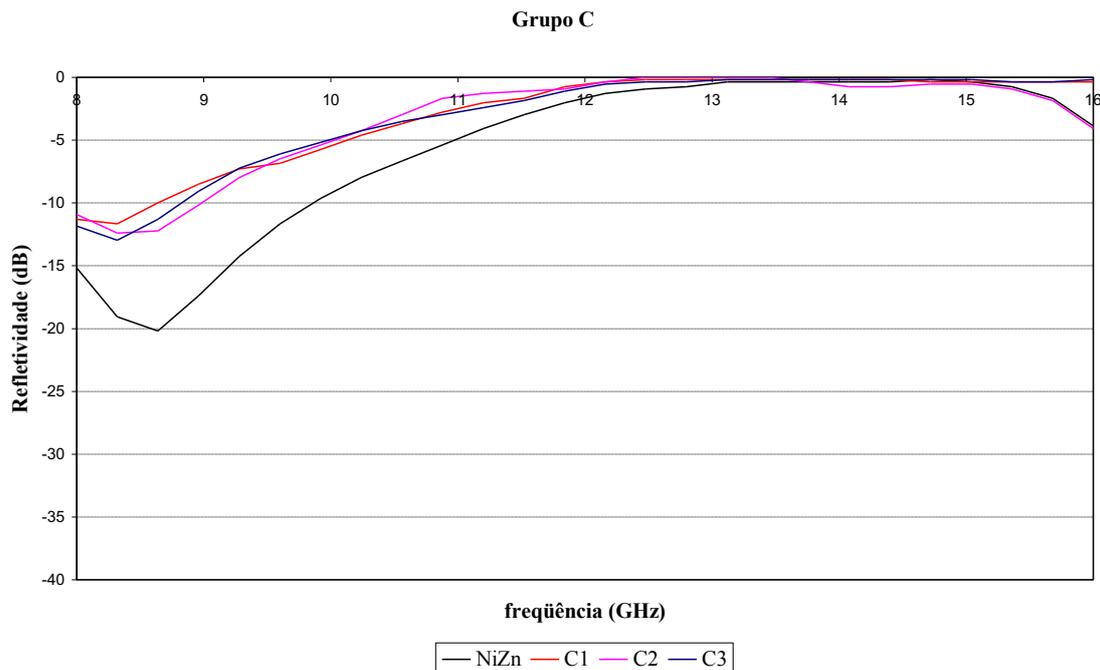


Figura 58 - Refletividades das ferritas do grupo C comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,5 mm de espessura.

Semelhante aos resultados anteriores, nenhuma ferrita do grupo C apresentou refletividade de pelo menos -20 dB para a espessura de 4,0 mm (Figura 59), embora os resultados tenham sido superiores aos apresentados na Figura 58.

Com esta espessura, o composto  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1), apresentou o melhor desempenho, com refletividade de -16,85 dB em 8,32 GHz. .

Nenhum dos compostos deste grupo alcançou valores de refletividade mínimos de -20 dB, o que impede a utilização destes para a confecção de absorvedores para a banda-X. A substituição com magnésio se mostrou completamente ineficaz para esta finalidade.

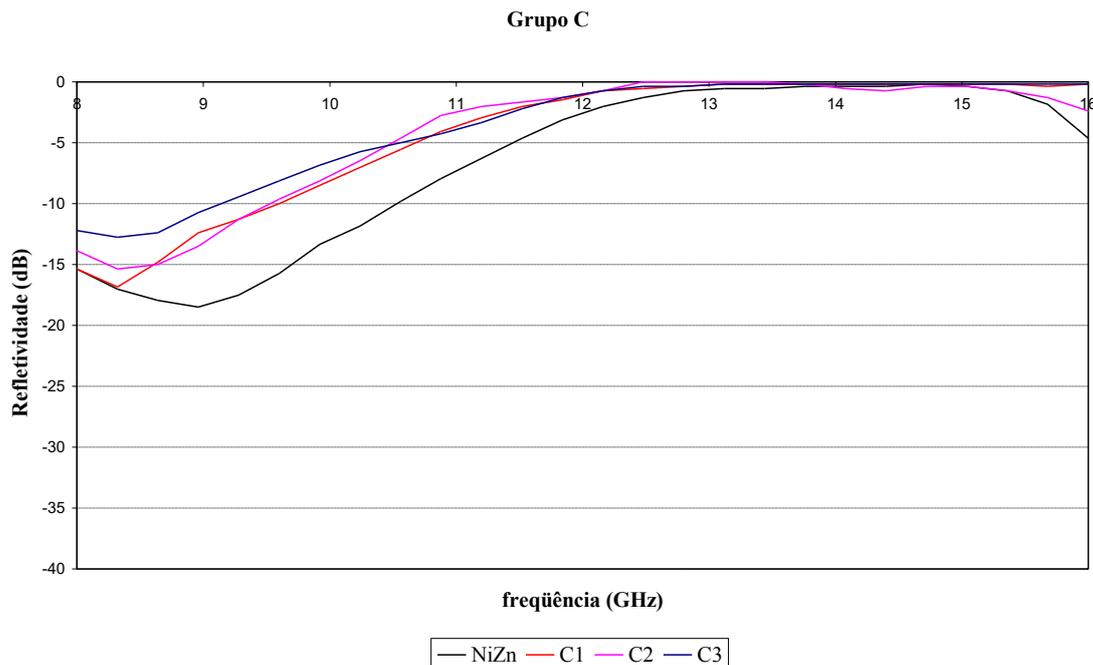


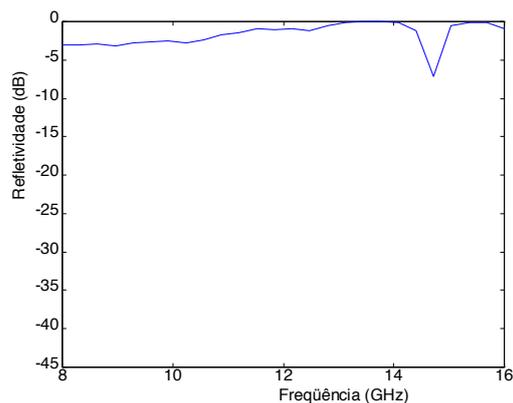
Figura 59 - Refletividades das ferritas do grupo C comparadas com a refletividade da ferrita NiZn. Amostras com 4,0 mm de espessura.

Existe uma modificação na frequência onde ocorre o máximo de absorção para as ferritas deste grupo. A substituição com magnésio reduziu a frequência de 8,64 para 8,32 GHz, o que não ocorreu com as substituições com cobre e manganês.

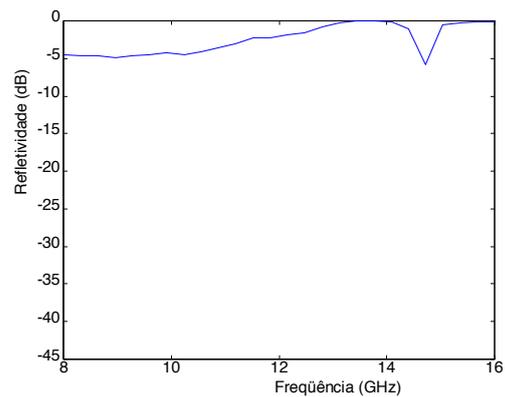
Esta redução pode indicar pequena modificação na anisotropia total das ferritas.

As propriedades absorvedoras de alguns compósitos produzidos com 60% em peso de ferrita foram também analisadas. Os resultados encontram-se reunidos na Figura 60.

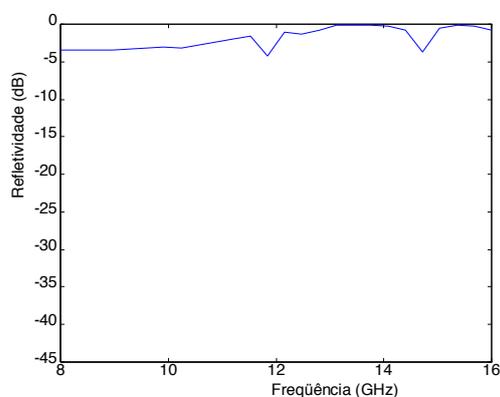
Pelos resultados, verificou-se que houve modificações na frequência de absorção e na refletividade, indicando modificação da anisotropia de forma e das propriedades magnéticas com a porcentagem de carregamento da ferrita, o que concorda com a teoria apresentada por Nakamura [86]. A frequência de absorção passa de 8,64 para 14,5 GHz, desta forma, nenhum dos materiais seria indicado na confecção de absorvedores para banda-X.



a) A1 - 3,0 mm



b) A2 - 3,0 mm



c) A3 - 3,0 mm

Figura 60 - Perdas por refletividade nas amostras substituídas com cobre (grupo A).

Porcentagem de carregamento é de 60% em peso de ferrita.

### Permeabilidade e Permissividade Complexas na Banda-X

Os resultados obtidos a partir dos valores de permeabilidade e permissividades complexas, perdas magnéticas e perdas dielétricas com a frequência na banda-X, permitem melhor compreensão das características absorvedoras dos compósitos dos grupos A, B e C.

No grupo A, os valores da parte real da permissividade complexa ( $\epsilon'$ ) sofrem redução com o aumento da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ . A parte imaginária da permissividade

apresenta valores muito próximos dentro da região onde ocorre absorção, sendo que o compósito  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3) apresenta os menores valores, como apresentadas na Figura 61.

No caso das perdas magnéticas ( $\mu''/\mu'$ ), os valores aumentam com a concentração de cobre neste grupo, como visto na Figura 61-d. Isto ocorre porque os valores de permeabilidade imaginária são praticamente semelhantes, não sofrendo modificações sensíveis com a concentração de cobre, enquanto que a parte real da permeabilidade complexa ( $\mu'$ ) sofre redução com o aumento da concentração, principalmente na faixa de frequências onde ocorre absorção.

Nos compósitos do grupo B, os valores referentes à parte real da permissividade complexa de  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1) e  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) são praticamente iguais e relativamente menores que  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3) na região onde ocorre absorção. As permissividades complexas apresentam variações mais acentuadas com a frequência e com a adição de manganês. O compósito B2 apresentou o menor valor de permissividade complexa dentre os compósitos deste grupo. No intervalo entre 8 e 12 GHz os valores de permissividade complexa de B3 são bem superiores aos dos outros materiais.

As perdas magnéticas são maiores para o compósito B2. Isto ocorre pois apesar da parte imaginária da permeabilidade complexa não apresentar os menores valores, a parte real da permeabilidade apresenta os menores valores dentre os compósitos deste grupo, o que resultou na elevação das perdas e no melhor desempenho como absorvedor neste grupo. A Figura 62 apresenta o comportamento eletromagnético destes compósitos.

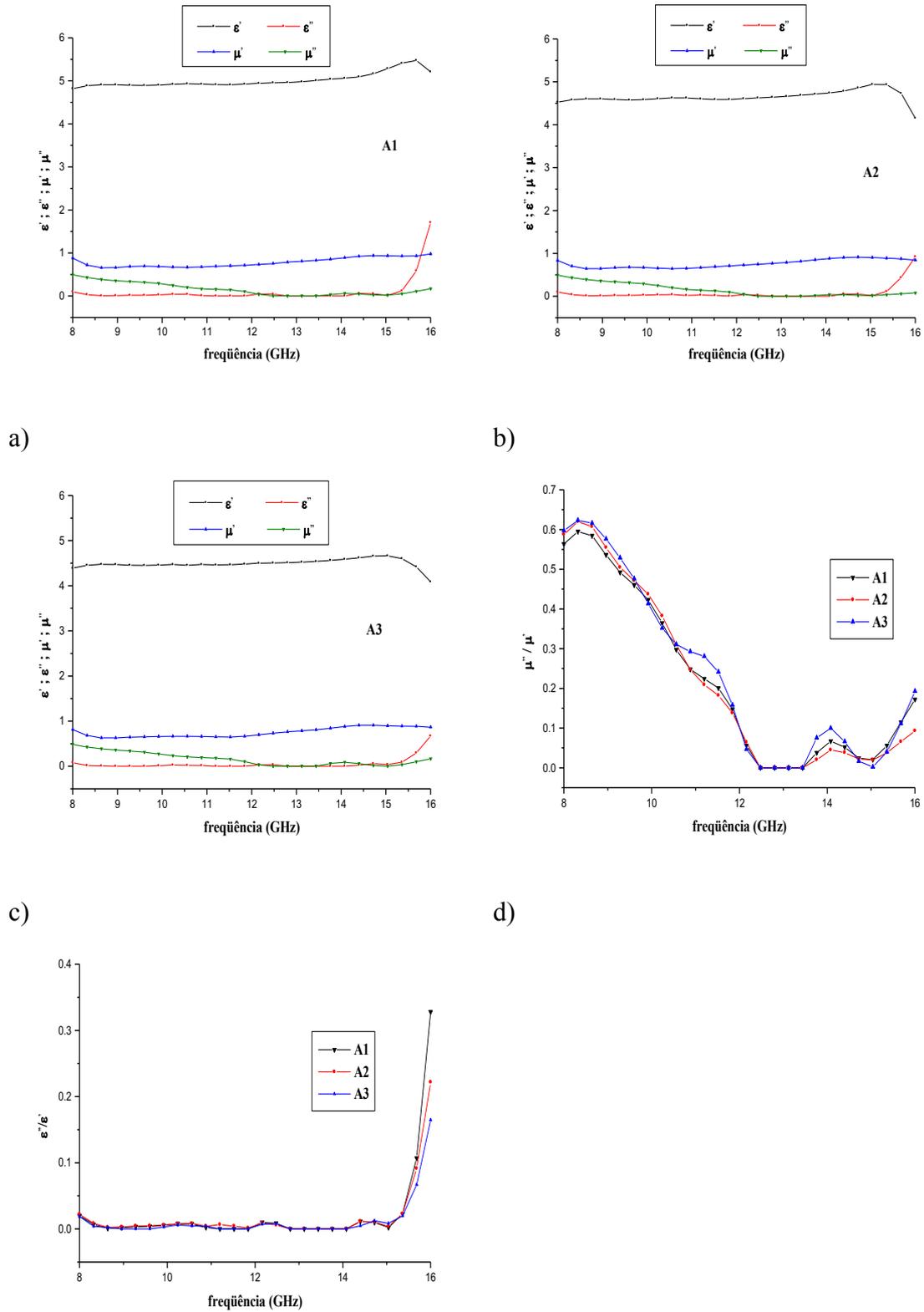
Na Figura 63 os comportamentos da permeabilidade e permissividade complexas, perdas magnéticas e dielétricas das ferritas substituídas com manganês

(grupo C) são apresentados. Os valores referentes à parte real da permissividade complexa não apresentam comportamento linear com a concentração de  $Mg^{2+}$ , sendo que o compósito  $Ni_{0,35}Zn_{0,35}Mg_{0,3}Fe_2O_4$  (C3) apresenta os menores valores de permeabilidade entre 8 e 14,5 GHz. O compósito  $Ni_{0,45}Zn_{0,45}Mg_{0,1}Fe_2O_4$  (C1) apresenta os maiores valores de permissividade imaginária dentro da faixa onde ocorre absorção, apresentando também os maiores valores de perdas dielétricas dentro desta mesma faixa de frequência.

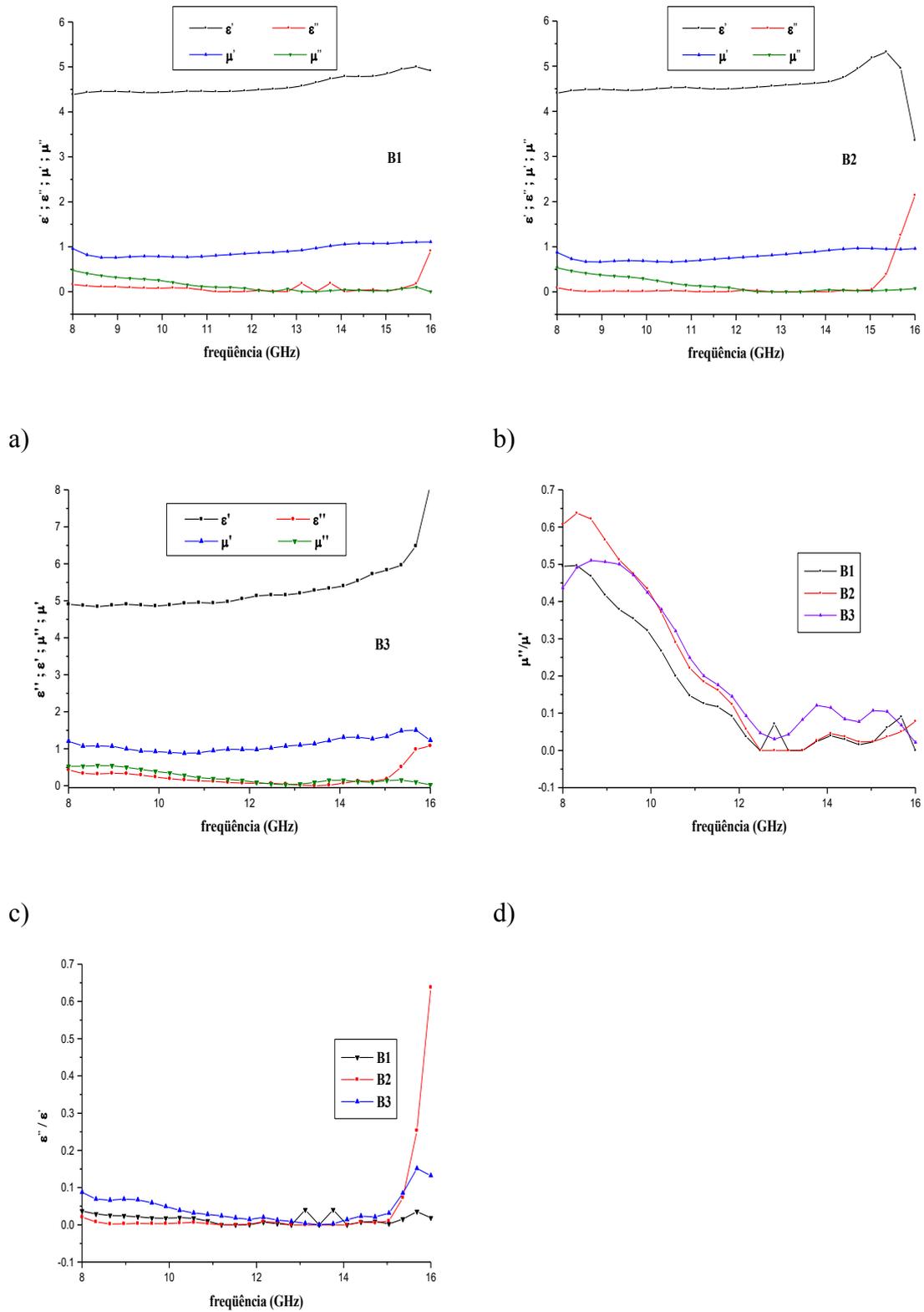
Neste grupo, as perdas magnéticas diminuem com o aumento da concentração de magnésio. Os maiores valores de perdas magnéticas são encontrados para o compósito de C1. Este compósito é o que apresenta as maiores perdas por refletividade dentro deste grupo.

Verificando-se os gráficos das Figuras 61, 62 e 63, todos os compósitos que apresentaram bom desempenho como absorvedores de radiações eletromagnéticas também apresentaram os maiores valores de perdas magnéticas dentro de seus respectivos grupos.

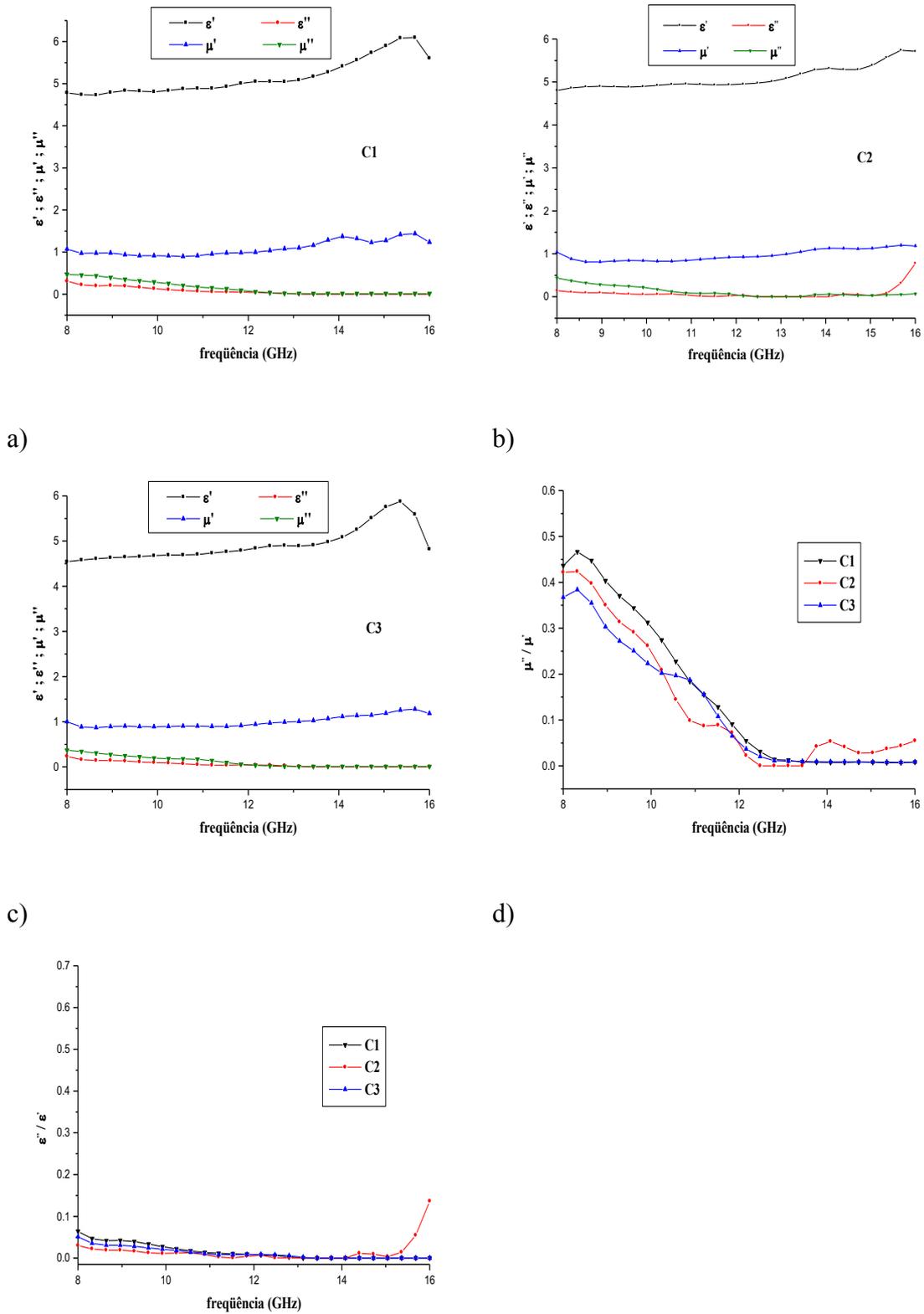
Comparando-se os resultados dos diferentes grupos, apresentados na Figura 64, verificou-se que as perdas magnéticas são superiores para os compósitos do grupo A, sendo que o A3 apresentou as maiores perdas magnéticas em relação aos outros oito compósitos.



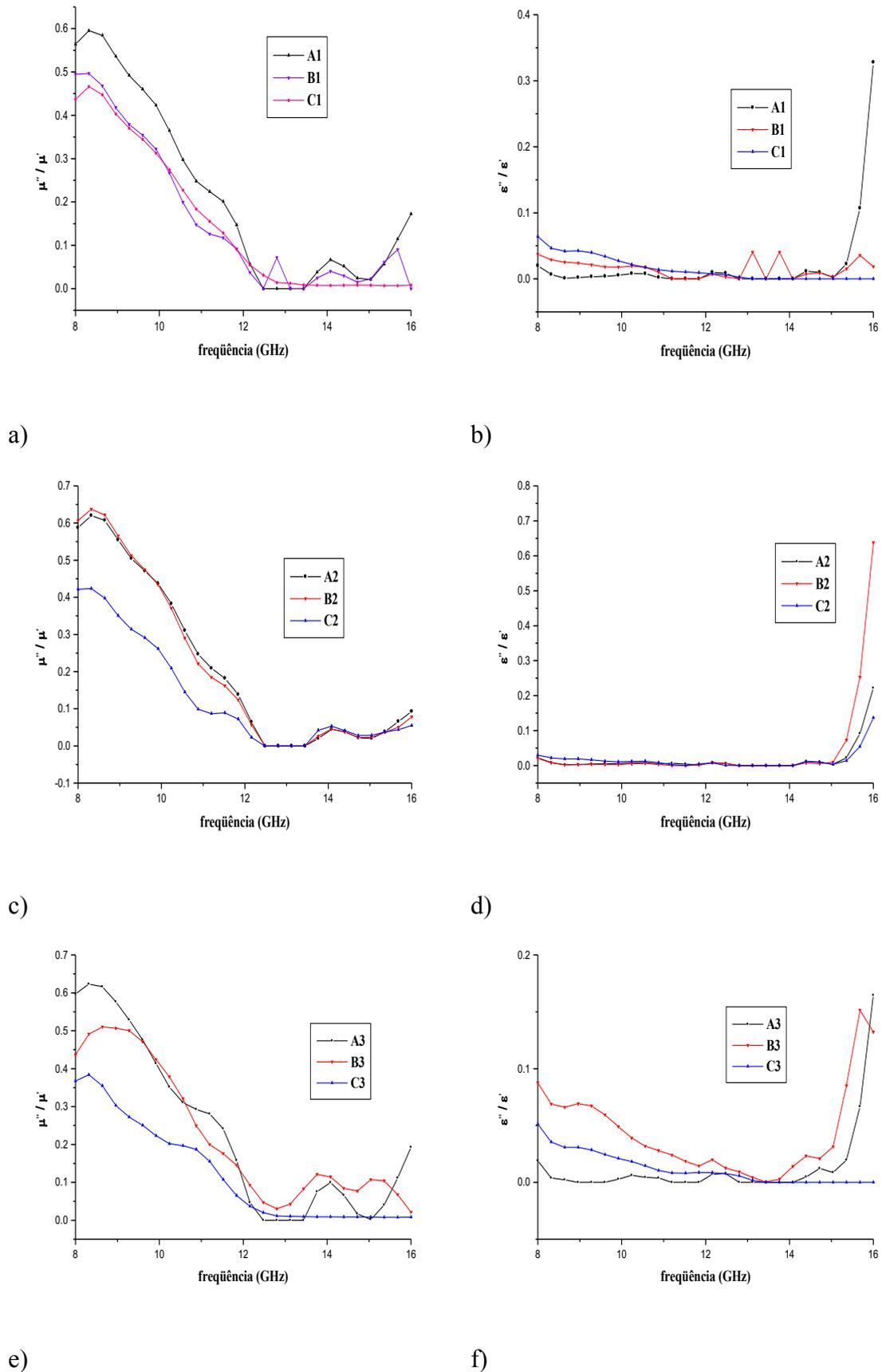
e)  
 Figura 61 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexas, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência para as amostras do grupo A.



e)  
 Figura 62 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexa, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência para as amostras do grupo B.



e) Figura 63 - Comportamento da permeabilidade e permissividade complexa, perdas magnéticas e dielétricas com a frequência para as amostras do grupo C.



e) f)  
 Figura 64 - Comparação entre os comportamentos das perdas magnéticas e perdas dielétricas com a frequência entre os grupos A, B e C.

## Toróides e Pastilhas

### Caracterização Magnética

A curva de histerese magnética obtida para o toróide produzido a partir da ferrita NiZn apresenta  $H_C < 12,5$  Oe, o que caracteriza esta ferrita um material magnético macio. A indução magnética de 1,8 kG está abaixo do esperado para esta estequiometria.

A taxa de remanência,  $R = B_r/B_s$ , é um parâmetro característico do material, sendo dependente da anisotropia [104;105], e indica a facilidade com que os vetores magnéticos se reorientam nas direções fáceis de magnetização após a retirada do campo magnético. Quanto menor este valor mais isotrópico será material. A ferrita padrão apresenta  $R \cong 0,4$ . A Figura 65 apresenta a curva de histerese magnética desta ferrita.

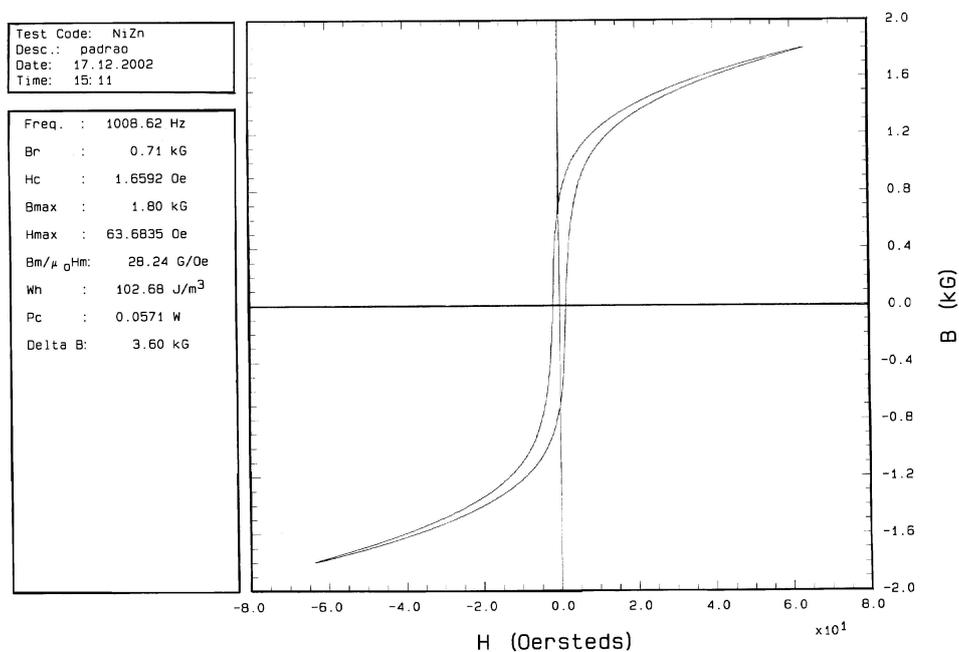


Figura 65 - Curva de histerese magnética da ferrita NiZn policristalina.

Os valores de indução magnética dos toróides produzidos a partir das ferritas do grupo A são superiores ao valor encontrado par ferrita padrão. A indução magnética máxima,  $B_{\text{máx}}$ , e a indução remanente,  $B_r$ , decaem com o aumento da concentração de cobre, passando de 3,37 kG para 2,68 kG em  $B_{\text{máx}}$  e 1,50 kG para 0,64 kG em  $B_r$ . Os valores de coercividade aumentam com o aumento da concentração de cobre. A curva de histerese da ferrita A1 é apresentada na Figura 66, ilustrativa do comportamento magnético deste grupo.

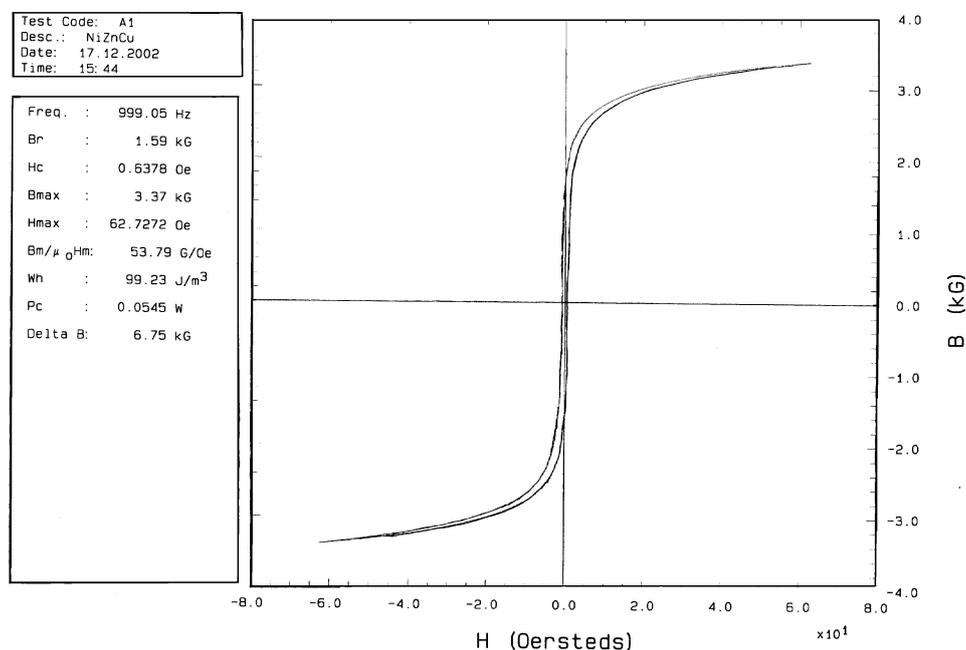


Figura 66 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  policristalina (A1).

Os valores de indução magnética dos toróides produzidos a partir das ferritas do grupo B são superiores ao valor encontrado para a ferrita padrão. Os valores de  $B_{\text{máx}}$  e  $B_r$  aumentam com o aumento da concentração de manganês, passando  $B_{\text{máx}}$  de 2,20 kG para 3,26 kG e  $B_r$  de 1,30 kG para 2,28 kG. A curva de histerese da ferrita B3 é apresentada na Figura 67.

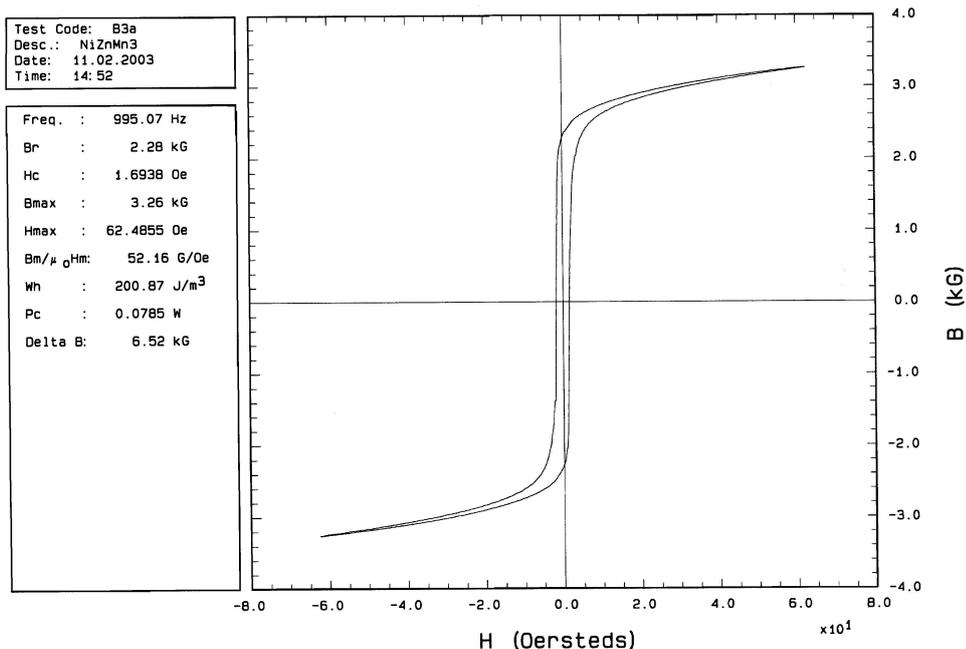


Figura 67 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  policristalina (B3).

Nas ferritas policristalinas do grupo C, somente C1 apresenta  $B_{\text{máx}}$  superior ao da ferrita padrão. Os valores de  $B_{\text{máx}}$  e  $B_r$  decaem com o aumento da concentração de magnésio, enquanto que os valores de coercividade aumentam. A curva de histerese da ferrita C3 é apresentada na Figura 68.

As substituições com cobre mostraram-se mais efetivas para diminuir os valores de R nas ferritas policristalinas de NiZn, enquanto as substituições com manganês tiveram um efeito inverso.

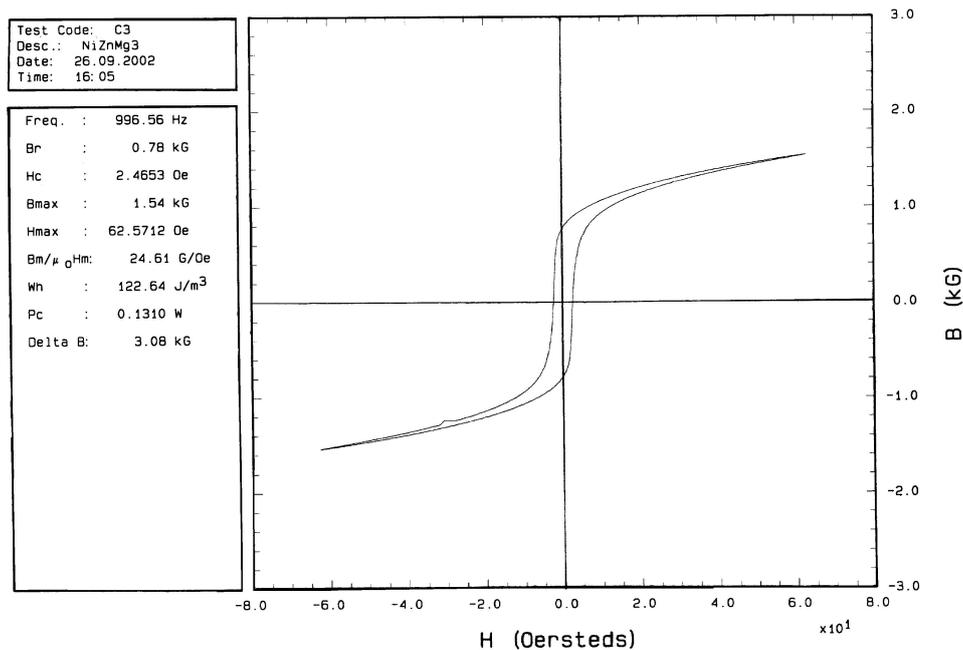


Figura 68 - Curva de histerese magnética da ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  policristalina (C3).

As propriedades magnéticas medidas para os toróides dos grupos A, B e C, foram compilados na Tabela IX.

Tabela IX - Propriedades magnéticas dos toróides dos grupos A,B e C.

	Br (kG)	Bmáx (kG)	Hc (Oe)	R
NiZn	0,71	1,80	1,65	0,40
A1	1,59	3,37	0,64	0,45
A2	0,70	2,75	0,69	0,25
A3	0,64	2,68	0,81	0,23
B1	1,30	2,20	1,79	0,59
B2	1,68	2,67	1,49	0,63
B3	2,28	3,26	1,69	0,70
C1	1,27	2,18	1,58	0,58
C2	0,76	1,45	2,05	0,52
C3	0,78	1,54	2,46	0,50

## Caracterização Elétrica

As análises do comportamento elétrico com a frequência demonstraram que as substituições com os íons cobre, manganês e magnésio modificam de forma distinta as resistividades elétricas nas ferritas.

A condutividade em ferritas deve-se principalmente a troca de elétrons entre íons que apresentam valências diferentes dentro de sítios cristalográficos semelhantes, em especial a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos e em menor efeito nos sítios tetraédricos.

A substituição com cobre resultou em forte redução da resistividade elétrica nas ferritas do grupo A. Adições de cobre tendem a acelerar o crescimento de grão durante a sinterização e auxiliam a densificação da ferrita [106].

Nas ferritas, a região de contorno de grão funciona como isolante enquanto o grão é menos resistivo. Desta forma, o aumento do tamanho de grão implica na redução do número de contornos de grão por volume do material, o que reduz a resistividade elétrica na ferrita, tornando-a menos resistiva. As Figuras 69 e 70 apresentam o comportamento da resistividade elétrica com a frequência para as ferritas do grupo A e NiZn.

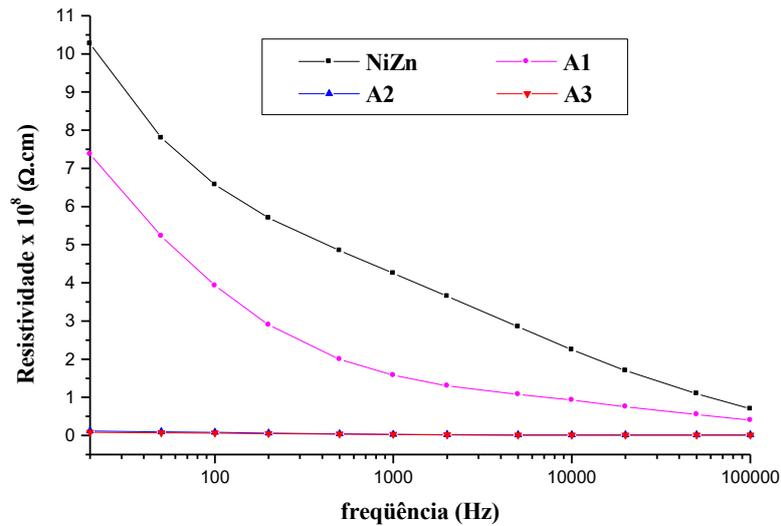


Figura 69 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência nas ferritas do grupo A e de NiZn.

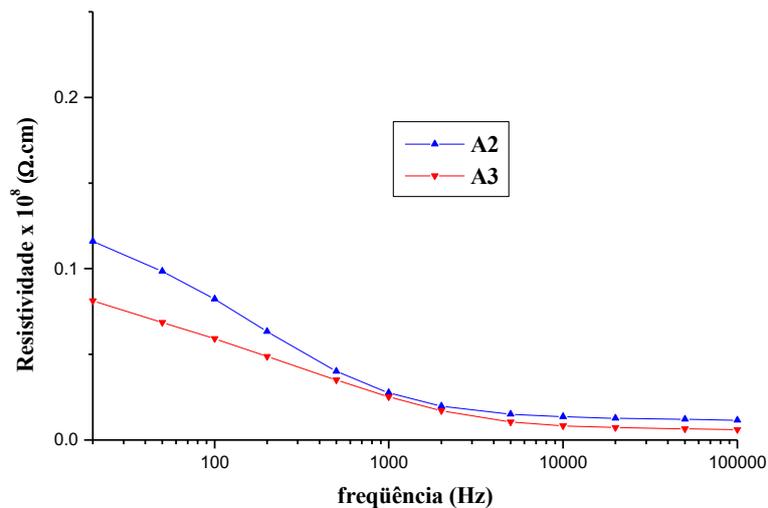


Figura 70 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência nas ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3).

A resistividade elétrica nas ferritas do grupo B apresentou uma discreta redução com o aumento da concentração de manganês. Os valores de resistividade elétrica para as ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3) são inferiores aos

valores da ferrita de NiZn até cerca de 1,2 kHz. A Figura 71 apresenta o comportamento da resistividade elétrica com a frequência para as ferritas do grupo B e a ferrita de NiZn.

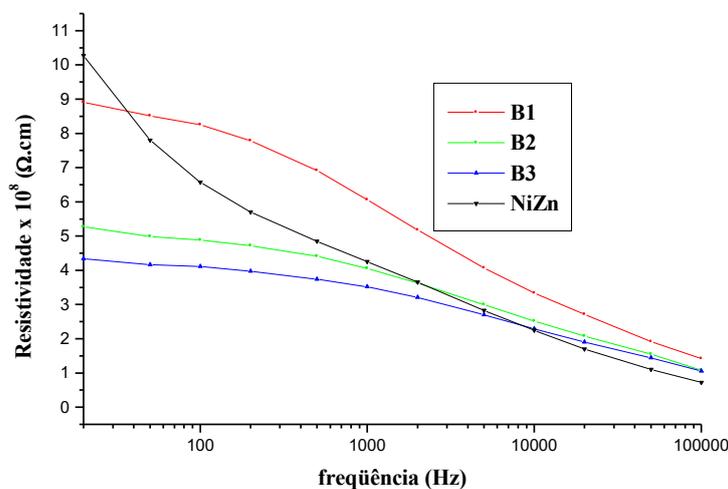


Figura 71 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência em ferritas do grupo B e de NiZn.

Van Uiter [107] demonstrou experimentalmente que a introdução de pequena concentração de manganês ou cobalto era efetivo no aumento da resistividade em ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Este mesmo resultado pode ser obtido com ferritas de NiZn. Isto pode parcialmente explicar o motivo de B1 ser menos condutor que a ferrita NiZn.

Singh [108], trabalhando com ferritas de NiZn substituídas com manganês, onde a concentração de zinco e ferro foram mantidas fixas, demonstrou que a introdução de manganês provocava redução na resistividade elétrica em quase todas as estequiometrias testadas. Segundo o autor, isto ocorre provavelmente pela presença dos pares  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}\text{-Mn}^{3+}$ , o que reduziria a resistividade elétrica pelo mecanismo de condução elétrica nos pares.

As resistividades elétricas nas ferritas do grupo C sofrem um aumento significativo com o aumento da concentração de magnésio. A substituição do níquel e

do zinco pelo magnésio aumentou consideravelmente a resistividade elétrica, alcançando valores de  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . A Figura 72 apresenta o comportamento da resistividade elétrica com a frequência em ferritas do grupo C em relação à ferrita de NiZn.

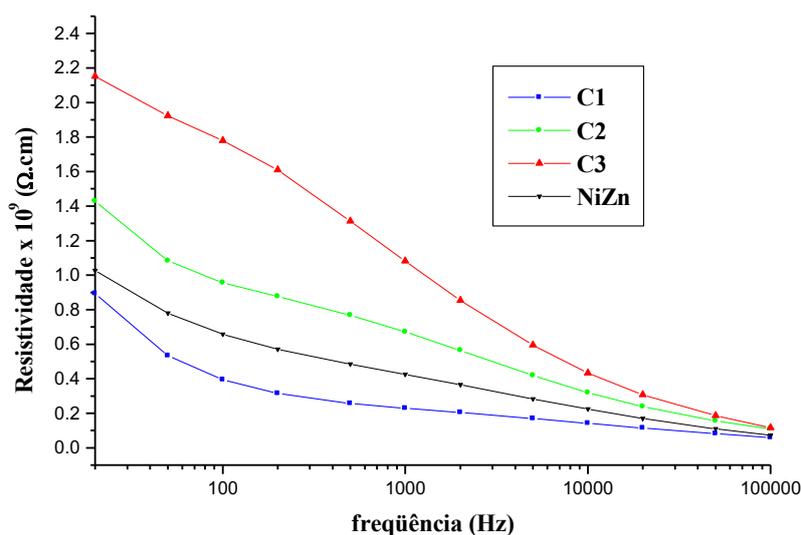


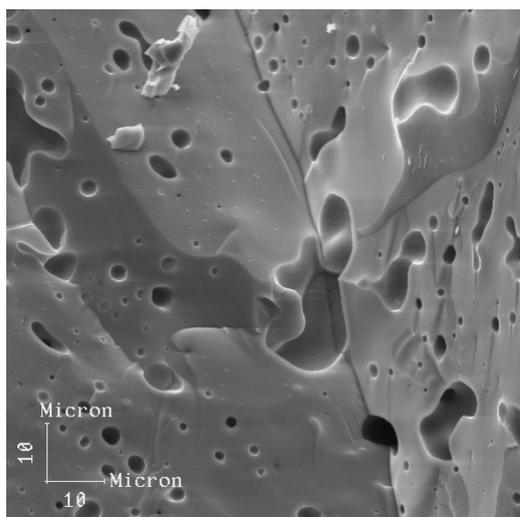
Figura 72 - Comportamento da resistividade elétrica com a frequência em ferritas do grupo C e de NiZn.

Os valores de resistividade elétrica encontrados nas ferritas dos grupos A, B e C, são considerados relativamente altos em comparação com outras ferritas produzidas pelo processamento cerâmico clássico [107].

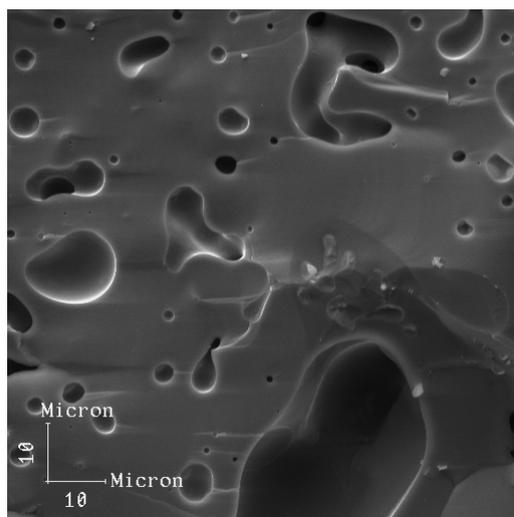
### Microscopia Eletrônica de Varredura

Os toróides das ferritas dos grupos A, B e C, obtidos para  $1200^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ , foram fraturados para serem analisados por microscopia eletrônica de varredura.

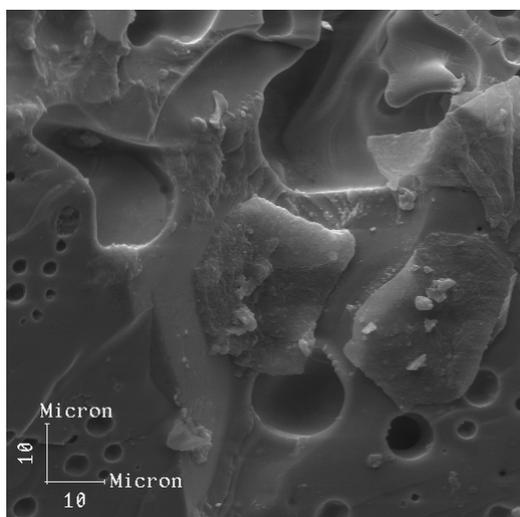
Na Figura 73 são apresentadas as fotomicrografias de fratura das ferritas policristalinas do grupo A. As ferritas deste grupo apresentam boa densificação, apesar da presença de poros intragranulares. As microestruturas são homogêneas com distribuição regular do tamanho de grão. Esta microestrutura pode ser responsável pela baixa resistividade elétrica encontrada neste grupo.



a) A1 - 1000x



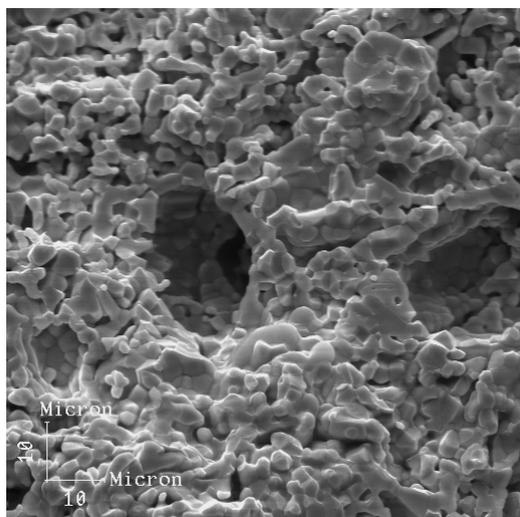
b) A2 - 1000x



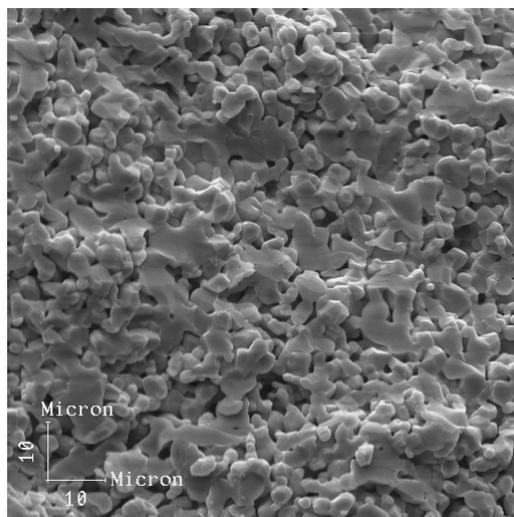
c) A3 - 1000x

Figura 73 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A1),  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A3).

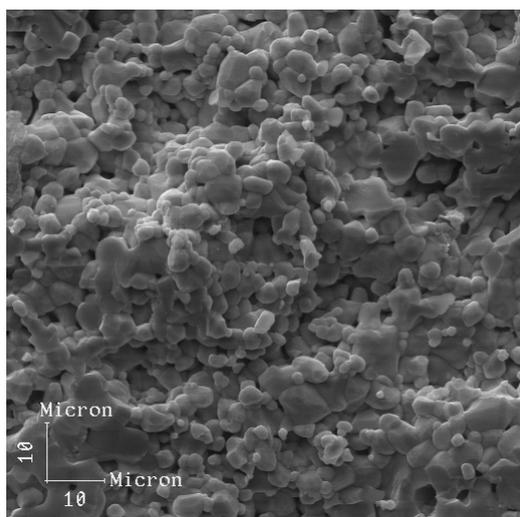
Na Figura 74 são apresentadas fotomicrografias de fratura das ferritas policristalinas do grupo B. As ferritas deste grupo apresentam, de forma geral, microestrutura não homogênea, com baixa densificação e distribuição irregular do tamanho de grão. Em comparação com as fotomicrografias da ferrita padrão (Figura 76), apresentam densificação discretamente superior, sendo a crescente substituição com manganês pouco efetiva no aumento da densificação nestas ferritas.



a) B1 - 1000x



b) B2 - 1000x

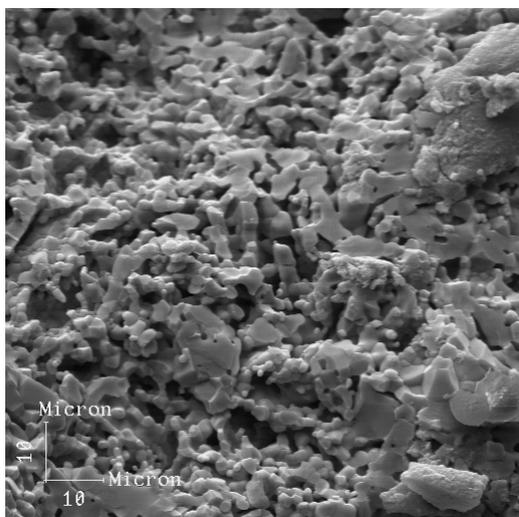


c) B3 - 1000x

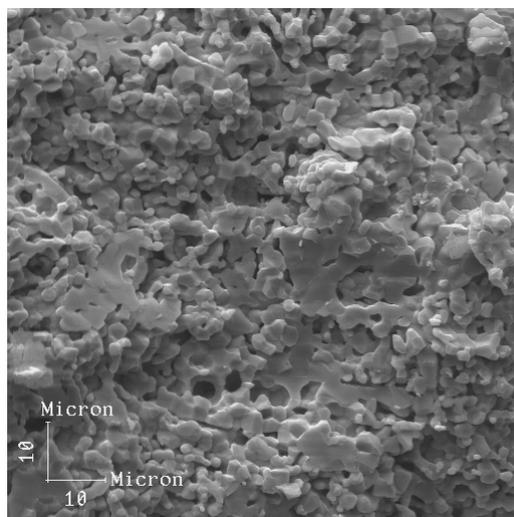
Figura 74 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B1),  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3).

A ferrita B3 apresenta o maior valor de indução magnética deste grupo, valor este muito próximo ao apresentado pela ferrita A1, apesar da relativamente baixa densificação que a ferrita B3 apresenta em relação à A1.

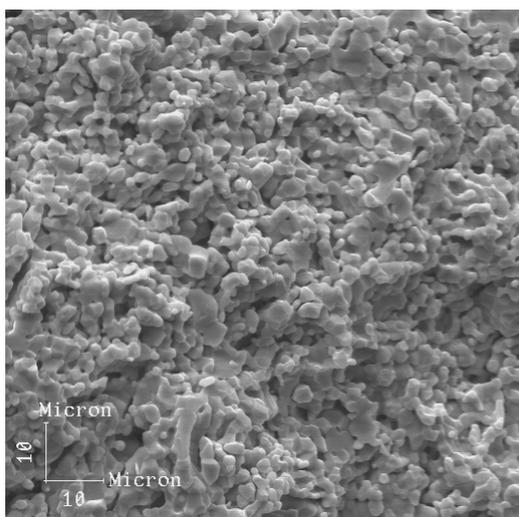
Na Figura 75 são apresentadas fotomicrografias de fratura das ferritas policristalinas do grupo C. As ferritas deste grupo apresentam microestrutura não homogênea com baixa densificação.



c) C1 - 1000x



b) C2 - 1000x

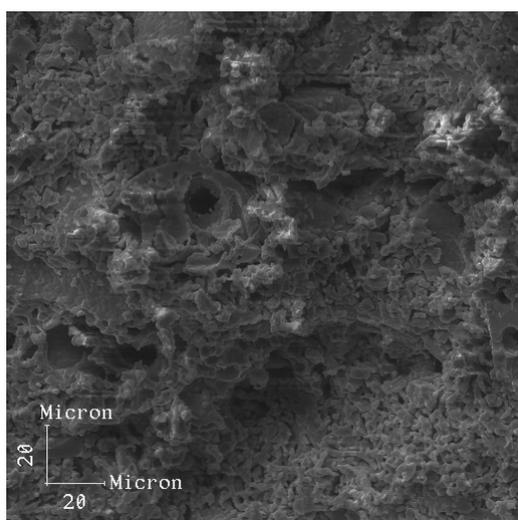


c) C3 - 1000x

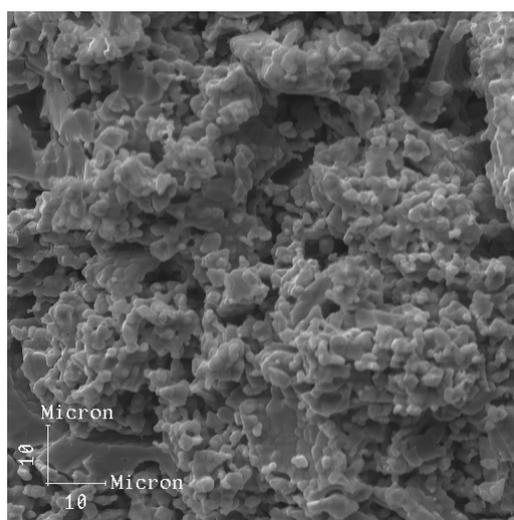
Figura 75 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C1),  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (C3).

A densificação aumenta com o aumento da concentração de magnésio para este grupo, embora não se compare com as das ferritas do grupo A. Não há substancial modificação na estrutura que justifique os menores valores de indução magnética encontrados nestes materiais. Este comportamento pode ser atribuído à mudanças na estequiometria.

Na Figura 76 são apresentadas as fotomicrografias de fratura da ferrita NiZn policristalina. A ferrita apresenta microestrutura não homogênea, baixa densificação, distribuição irregular do tamanho de grão e regiões com grãos muito pequenos interligados. Estas características podem ser responsáveis pela baixa indução magnética nesta ferrita.



a) NiZn - 500x



b) NiZn - 1000x

Figura 76 - Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura das ferritas policristalinas de NiZn.

## 5. Conclusões

### - Síntese dos pós

A síntese dos pós pelo método de precursores químicos utilizando a rota por citrato-amorfo apresentou como vantagens a produção de pós com grande reatividade, elevada pureza e propriedades eletromagnéticas melhoradas.

Isto pode ser verificado, por exemplo, pelos resultados de difração de Raios-X que demonstraram que as ferritas estavam formadas em temperaturas tão baixas quanto 600°C. A difratometria também indicou que não há modificações significativas dos difratogramas para as temperaturas 800 e 1000 °C.

As resistividades elétricas encontradas nas ferritas de NiZn e do grupo C sintetizadas nesta tese, apresentaram valores superiores aos encontrados na literatura.

Os valores de magnetização obtidos pelo MAV, foram próximos aos valores encontrados na literatura. As substituições com os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , resultaram numa pequena redução da magnetização dentro de cada grupo. Porém, não ficou esclarecida a ligação entre os valores de magnetização e absorção de microondas.

Apesar de produzir pós em escala nanométrica, o método dos precursores químicos demonstrou grande tendência à formação de aglomerados, mesmo se procedendo ao tratamento térmico em duas etapas e com taxa de aquecimento de 1°C/min para se evitar a formação de aglomerados.

Devido à formação de aglomerados não foi possível utilizar o tamanho de partícula como parâmetro para avaliar sua influência sobre o comportamento absorvedor de microondas dos 10 compósitos estudados.

Pós finos sem a formação de aglomerados e com boa dispersão na matriz para garantir o isolamento entre eles, tendem a apresentar melhores resultados como absorvedores [54].

O pó fino e completamente disperso na matriz representa um pólo magnético que é um ponto de precessão de spin. Pós aglomerados responderiam como se fossem um único pólo magnético, diminuindo o número de pontos de precessão, reduzindo as perdas por precessão por volume de material [83].

Acredita-se que os resultados obtidos seriam ainda melhores se os pós não estivessem aglomerados ou menos sinterizados. Desta forma, pode-se dizer que o método de síntese pode ser indicado para produção destas ferritas.

#### **- Absorvedores**

As ferritas de NiZn substituídas com os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentaram modificações nas propriedades eletromagnéticas e absorvedoras de microondas de forma distinta.

Os resultados obtidos corroboram a expectativa inicial. As substituições na ferrita de NiZn possibilitaram aumentar a absorção de microondas na banda-X, além de ampliar a faixa de frequência em mais de 1 GHz, em relação à ferrita padrão, que absorve melhor na banda-S (2-4 GHz).

Verificou-se que os compósitos que apresentaram os melhores resultados como absorvedores foram os que tiveram as maiores perdas magnéticas. O aumento das perdas no material favoreceram mais a atenuação das ondas eletromagnéticas. Quanto maior for a atenuação, maior será a redução de energia da onda pela conversão em calor.

O grupo A, ferritas de NiZn substituídas com  $\text{Cu}^{2+}$ , apresentou o melhor desempenho como absorvedores de microondas na banda-X. Este resultado pode ser explicado considerando-se que a adição de cobre foi efetiva para o aumento das perdas

magnéticas nesta faixa de frequência. As perdas se tornaram maiores pois os valores da parte real da permeabilidade complexa sofreram redução com o aumento da concentração de cobre na ferrita.

Dentre as nove estequiometrias utilizadas nesta tese, o compósito A3, formado pela ferrita  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , apresentou o melhor desempenho como absorvedor de microondas na banda-X com ampliação da faixa útil de absorção de 0,10 GHz para 1,34 GHz.

No grupo B, ferritas de NiZn substituídas com o cátion  $\text{Mn}^{2+}$ , somente o compósito B2, formado pela ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , apresentou um bom desempenho como absorvedor de microondas. Em comparação com o grupo A, esta ferrita apresentou valor de refletividade superior ao apresentado pela ferrita A1, porém inferior aos das ferritas A2 e A3. A faixa de frequência útil foi ampliada de 0,1 GHz para 1,03 GHz.

Dentro deste grupo, a ferrita B2 apresentou as maiores perdas magnéticas, confirmando a relação entre as perdas magnéticas e absorção.

Pelos resultados obtidos, não foi possível verificar uma relação linear entre a concentração de manganês e as propriedades absorvedoras para este grupo.

A presença de hematita nas ferritas  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B2) e  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (B3), confirmadas por difratometria de Raios-X, modifica as estequiometrias inicialmente propostas e, conseqüentemente, suas propriedades eletromagnéticas e absorvedoras de microondas.

Nenhum estudo adicional foi realizado para se verificar como a presença desta segunda fase modifica as propriedades absorvedoras nestes materiais.

No grupo C, ferritas de NiZn substituídas com o cátion  $\text{Mg}^{2+}$ , nenhum dos compósitos apresentou bom desempenho como absorvedores de microondas para

banda-X. A adição de  $Mg^{2+}$  foi completamente ineficaz para este fim nesta faixa de frequência.

Comparando-se os resultados do comportamento magnético entre os grupos, os compósitos do grupo A apresentaram as maiores perdas magnéticas e os menores valores de perdas dielétricas para a banda-X.

As substituições com cobre e manganês não modificaram a frequência máxima de absorção em 8,64 GHz, em relação à ferrita de NiZn, para a espessura de 4,5 mm.

A substituição com magnésio modificou a frequência de 8,64 GHz para 8,32 GHz. A modificação da frequência pode estar relacionada com a anisotropia total na ferrita.

Desta forma, pelos dados obtidos, pode-se concluir que as substituições com cobre e manganês parecem não serem eficazes na modificação da anisotropia total dentro da banda-X.

A modificação da frequência de absorção é mais facilmente obtida pela variação da porcentagem de carregamento das ferritas na matriz, principalmente por se alterar a anisotropia total<sup>3</sup>.

Este comportamento foi verificado em compósitos formados pelas ferritas substituídas com cobre (grupo A). A porcentagem de carregamento foi de 60% em peso de ferrita.

A menor refletividade nestes compósitos já era esperada, pois as propriedades magnéticas dependem do volume de material magnético presente no compósito. Estes resultados confirmam a literatura.

As características absorvedoras dos compósitos de ferritas dos grupos A, B e C, considerando-se 4,5 mm de espessura, encontram-se na Tabela X.

---

<sup>3</sup> Ver em 2.2.8 Ferritas Policristalinas x Compósitos de Ferritas, pg. 56.

Tabela X - Características absorvedoras das ferritas.

Ferritas	Frequência. (GHz)	Refletividade ( dB)	Faixa de Freq. $\leq - 20\text{dB}$ (GHz)	RAM Banda-X
NiZn	8,64	-20,18	8,56-8,66	Indicado
A1	8,64	-22,2	8,26-8,81	Indicado
A2	8,64	-34,62	8,00-9,18	Indicado
A3	8,32	-35,55	8,00-9,34	Indicado
B1	8,32-8,64	-18,1	-	Não indicado
B2	8,64	-29,44	8,07-9,10	Indicado
B3	8,50	-13,2	-	Não indicado
C1	8,32	-17,0	-	Não indicado
C2	8,32	-15,4	-	Não indicado
C3	8,32	-13,0	-	Não indicado

Sobre o ponto de vista técnico/industrial, houve colaborações positivas na produção de novos absorvedores de ondas eletromagnéticas para a banda-X.

Verificou-se ser possível construir absorvedores para banda-X com espessuras de 4,0 e 4,5 mm. As ferritas  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentaram refletividade de aproximadamente -20 dB para espessura de 4,0 mm, em relação à 4,5 mm para a ferrita de NiZn. O efeito prático desta redução pode ser evidenciado no peso final do absorvedor. Considerando-se um absorvedor composto de 80% em peso de ferrita ( $d=5,0 \text{ g/cm}^3$ ) e 20% em peso de policloropreno ( $d=1,23 \text{ g/cm}^3$ ), uma placa com  $30 \times 30 \times 0,45 \text{ cm}^3$  pesaria cerca de 1,25 Kg e outra com  $30 \times 30 \times 0,4 \text{ cm}^3$  cerca de 1,11 kg, o que representa uma diferença de 140 g no peso final do absorvedor.

Mesmo considerando-se a espessura de 4,5 mm, a ampliação da faixa de frequência de aplicação, combinada com o maior valor de refletividade, pode ampliar o quadro de consumidores para este tipo de material.

Dependendo da aplicação, materiais absorvedores de microondas comerciais são encontrados com valores menores que -20 dB. A R&F Products [109] comercializa absorvedores para área de telefonia celular com valores de perdas por reflexão aproximadamente de -15dB. Valores como este são apresentados pelos compósitos do grupo C, possibilitando a aplicação destas ferritas neste segmento. Mesmo no caso do compósito C3, que apresentou a menor refletividade de - 13 dB dentre as ferritas sintetizadas, redução da reflexão de 95%, pode ser considerada satisfatória para determinadas aplicações civis.

Considerando-se todos estes aspectos, a combinação do aumento das perdas magnéticas em ferritas macias através da substituição parcial de cátions, apresentou resultados satisfatórios e promissores que colaboram para o desenvolvimento tecnológico/industrial na produção de absorvedores eletromagnéticos para banda-X.

#### **- Aplicações em baixa frequência**

Foi também avaliada a possibilidade para aplicações destes materiais em baixas frequências, como em indutores, bobinas e etc. A Tabela XI reúne as propriedades eletromagnéticas obtidas a partir dos toróides e pastilhas formadas pelas ferritas sintetizadas nesta Tese.

Tabela XI - Propriedades eletromagnéticas das ferritas

$H_c$	$B_{m\acute{a}x}$	$B_r$	Resistividade
-------	-------------------	-------	---------------

	(Oe)	(kG)	(kG)	(10 <sup>8</sup> Ω.cm)
NiZn	1,65	1,80	0,71	4,20
A1	0,64	3,37	1,59	1,68
A2	0,69	2,75	0,7	0,43
A3	0,81	2,68	0,64	0,04
B1	1,79	2,20	1,30	6,10
B2	1,49	2,67	1,68	4,10
B3	1,69	3,26	2,28	3,52
C1	1,58	2,18	1,27	2,23
C2	2,05	1,45	0,76	6,72
C3	2,46	1,54	0,78	10,81

Valores de  $H_c$ ,  $B_{m\acute{a}x}$  e  $B_r$  obtidos a partir dos toróides.

Valores de Resistividade elétrica obtidos a partir das pastilhas.

As ferritas do grupo A apresentam bons valores de indução magnética, perdas por histerese relativamente baixas, baixa coercividade e baixa resistividade elétrica. São mais indicadas para sistemas que operam em baixas frequências. A utilização em frequências superiores aumentaria substancialmente as perdas por correntes parasíticas.

A ferrita A1 seria mais indicada para a produção de transformadores de banda larga, transformadores de potência, antenas e circuitos ressonantes na região de 5 a 300MHz. As ferritas A2 e A3 são mais indicadas para transformadores de potência, antenas e supressores de EMI entre 0,5 e 5 MHz.

As ferritas do grupo B apresentam valores de indução magnética médios, perdas por histerese relativamente elevadas, valores de resistividade elétrica semelhantes aos da ferrita padrão, valores de coercividade médios, sendo indicadas para transformadores de potência, antenas e supressores de EMI entre 0,5 e 300 MHz.

A ferrita B3 apresenta valor de R próximo a 0,70, característica desejável para aplicações como circuladores em microondas [22]. Os valores de indução magnética estão dentro da faixa esperada para este tipo de aplicação.

As ferritas do grupo C apresentam valores de indução magnética médios, perdas por histerese relativamente baixas, valores elevados de resistividade elétrica e coercividade relativamente maior que as ferritas dos outros grupos.

Estas ferritas seriam mais indicadas em circuitos ressonantes e supressores de interferência eletromagnéticas (EMI) entre 2 e 20 MHz.

## **6. Sugestões Para Trabalhos Futuros**

A ferrita  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou resultados promissores para a confecção de novos absorvedores de microondas na banda X, porém a formação de segunda fase cristalina merece maior esclarecimento. Acredita-se que a formação de

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  possa estar relacionada com a concentração de Mn, seu estado de oxidação e com a atmosfera de sinterização oxidante [100]. Pesquisas adicionais sobre a sinterização destas ferritas em atmosfera redutora são necessárias para reunir dados que possam esclarecer a formação desta segunda fase. A presença de  $\text{Mn}^{3+}$  deve também ser investigada nas ferritas do grupo B, pois acredita-se que este cátion possa aumentar as perdas por condução elétrica ou por relaxação da magnetização.

A utilização de ferramentas de análise como a Espectroscopia de Mössbauer, Difração de Nêutrons e Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção (EXAFS), são úteis na identificação e localização dos cátions na rede cristalina, o que poderá auxiliar no melhor esclarecimento do comportamento magnético e absorvedor de microondas para as ferritas estudadas.

Análises quantitativas por difratometria de Raios-X são necessárias para se determinar qual a proporção entre as fases da ferrita e de hematita e como esta proporção pode afetar as propriedades absorvedoras de microondas.

Para ampliar os resultados obtidos nesta tese, a verificação do comportamento absorvedor de microondas para os compósitos do grupo A produzidos com porcentagens de carregamento diferentes, variando entre 70 e 80%, poderá fornecer informações adicionais para o desenvolvimento técnico-científico na área de absorvedores eletromagnéticos.

Apesar do método ACP produzir pós com boa reatividade, a formação de aglomerados demonstrou-se ser um problema. A utilização de moagem ultrafina a úmido, assistida com agente dispersante, pode ser interessante para auxiliar na busca de uma solução para este problema.

## 7. Anexo I

Ferrimagnetismo é um termo proposto por Néel para descrever o magnetismo em ferritas. No ferrimagnetismo, dois átomos metálicos apresentam forças de dipolos magnéticos desiguais e alinhamentos em sentidos opostos, resultando em um momento

magnético não nulo. O momento magnético resultante é a diferença entre os momentos magnéticos dos sítios octaédricos pelos sítios tetraédricos.

A distribuição de cátions sobre os sítios octaédricos e tetraédricos pode ser estimada através de um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição pode ser completamente aleatória. Apesar de alguns cátions apresentarem reconhecidamente uma certa preferência entre os sítios cristalográficos, em algumas ferritas pode ocorrer o fenômeno de inversão de rede, onde os cátions se distribuem entre os dois sítios cristalográficos.

Para se indicar a distribuição de cátions com relação aos sítios octaédricos e tetraédricos, é usual colocar entre colchetes os íons que ocupam o sítio octaédrico. A estrutura espinel normal seria representada por  $\text{Me}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$  e a inversa por  $\text{Fe}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ .

A origem do magnetismo em ferritas se deve a presença de elétrons 3d desemparelhados e a não equivalência no número de sítios octaédricos e tetraédricos. O momento magnético de um átomo contendo 3d elétrons é a soma do momento magnético de spin e o momento magnético orbital. O momento magnético atômico ( $m$ ) é equivalente a  $m = \mu_B \cdot n$ , onde  $n$  é o número de elétrons desemparelhados e  $\mu_B$  é o momento magnético de Bohr ( $\mu_B = 9.27 \times 10^{-21}$  erg/Gauss) e está relacionado diretamente com a magnetização no material.

Os elementos de transição  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentariam momento magnético atômico de  $5\mu_B$ ,  $4\mu_B$ ,  $3\mu_B$ ,  $2\mu_B$ ,  $1\mu_B$  e  $0\mu_B$ , respectivamente. O momento magnético atômico do  $\text{Fe}^{3+}$  e do  $\text{Mn}^{2+}$  são iguais.

A teoria de Néel e a ordem de preferência dos cátions pelos sítios cristalográficos possibilitam estimar um valor aproximado dos momentos magnéticos

em ferritas simples e ferritas mistas. A Tabela XII compara alguns valores calculados e outros medidos experimentalmente.

Tabela XII - Momentos magnéticos de algumas ferritas simples.

Ferrita	Valor Experimental	Valor Calculado
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	4,6	5
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	2,3	2
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	1	0
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (resfriamento bruto)	2,3	1

As diferenças entre os valores calculados e experimentais são atribuídas a incerteza na distribuição dos cátions nos sítios cristalográficos e o efeito destes sobre o momento magnético nos sítios em relação à concentração dos cátions magnéticos e não-magnéticos presentes.

Considera-se que a provável distribuição de cátions na ferrita de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  seja dada por  $\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$ . A substituição do  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , deve provocar deslocamento do ferro de um sítio cristalográfico para o outro para se manter o equilíbrio estequiométrico.

Intuitivamente, baseando-se na literatura, os valores estimados dos momentos magnéticos das nove estequiometrias estudadas nesta Tese são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII - Estimativa dos momentos magnéticos.

Ferritas	Distribuição Teórica	Estimativa
$\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A1)	$\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_{0,55}[\text{Ni}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,45}]\text{O}_4$	5,5
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A2)	$\text{Zn}_{0,40}\text{Fe}_{0,60}[\text{Ni}_{0,40}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{1,40}]\text{O}_4$	5,0
$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A3)	$\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{0,65}[\text{Ni}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_{1,35}]\text{O}_4$	4,5

$\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B1)	$\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,08}\text{Fe}_{0,47}[\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{0,02}\text{Fe}_{1,53}]\text{O}_4$	5,9
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B2)	$\text{Zn}_{0,40}\text{Mn}_{0,16}\text{Fe}_{0,44}[\text{Ni}_{0,40}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{1,52}]\text{O}_4$	5,6
$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (B3)	$\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,24}\text{Fe}_{0,41}[\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{1,51}]\text{O}_4$	5,3
$\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C1)	$\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,01}\text{Fe}_{0,54}[\text{Ni}_{0,45}\text{Mg}_{0,09}\text{Fe}_{1,46}]\text{O}_4$	5,5
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C2)	$\text{Zn}_{0,40}\text{Mg}_{0,02}\text{Fe}_{0,58}[\text{Ni}_{0,40}\text{Mg}_{0,18}\text{Fe}_{1,42}]\text{O}_4$	5,0
$\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (C3)	$\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,03}\text{Fe}_{0,62}[\text{Ni}_{0,35}\text{Mg}_{0,27}\text{Fe}_{1,38}]\text{O}_4$	4,5

Os momentos magnéticos sofrem redução com o aumento da substituição em cada um dos grupos. Teoricamente, espera-se que as substituições produzam redução nos valores de magnetização.

## 8. Anexo II

O decibel, dB, é uma unidade logarítmica que expressa a relação entre duas grandezas. Em engenharia eletrônica é comumente utilizado para expressar a relação entre potências, voltagens ou correntes.

É definido pela Equação 35.

$$\text{Número de dB} = 10 \log (P_2/P_1) \quad \text{Equação (35)}$$

Pode significar ganho de potência ( $P_2 > P_1$ ) ou perda ( $P_2 < P_1$ ).

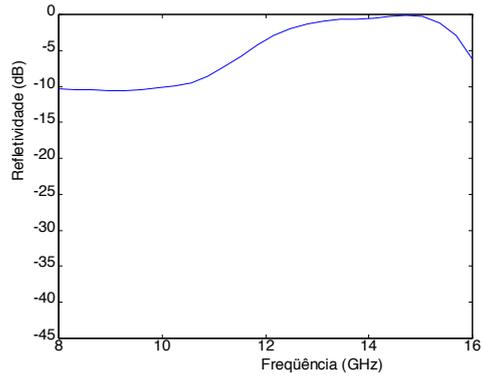
Esta unidade também é utilizada para expressar a energia absorvida pelo material absorvedor de microondas e compara a energia refletida pelo material absorvedor de microondas com a energia que seria refletida por uma placa metálica de mesmas dimensões.

O valor de - 3 dB indica que 50% da energia incidente sobre o material é refletida.

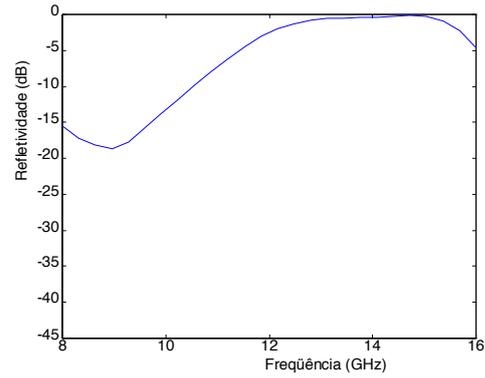
Um material para ser considerado como um bom absorvedor deve apresentar perdas mínimas de -20 dB. Pela Equação 35,  $P_2/P_1 = 0,01$ , ou seja,  $P_2$  representa uma redução de 99% em relação a  $P_1$ .

## 9. Anexo III

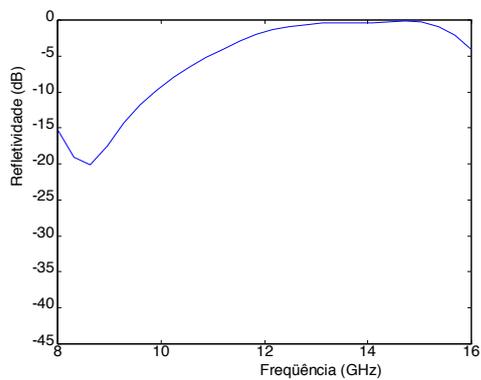
Os resultados completos dos testes de Refletividade das ferritas encontram-se compiladas neste anexo.



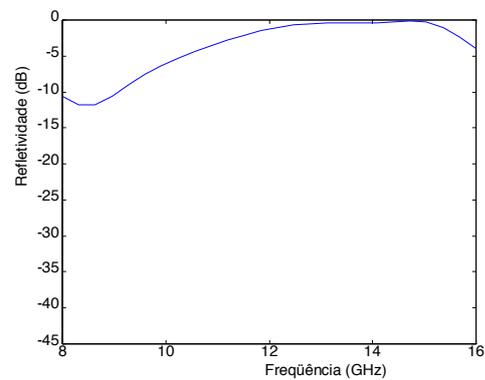
a) 3,5 mm



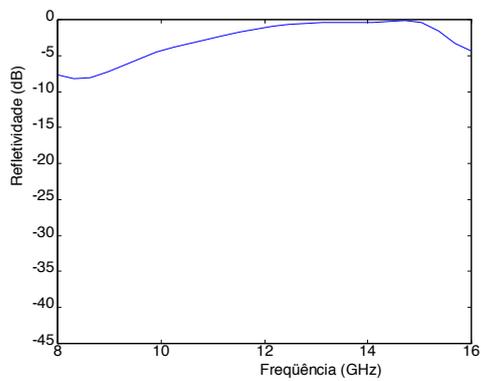
b) 4,0 mm



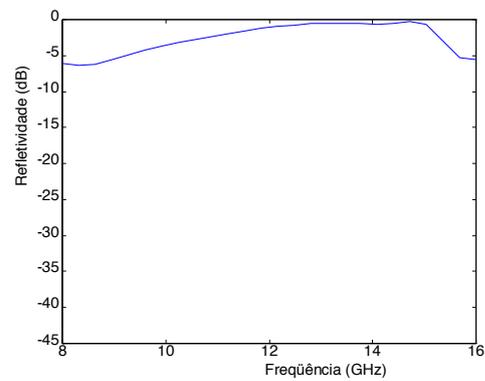
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

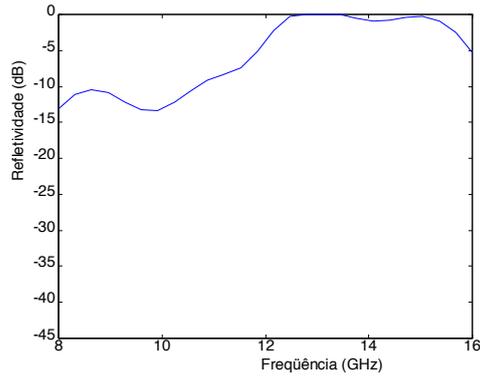


e) 5,5 mm

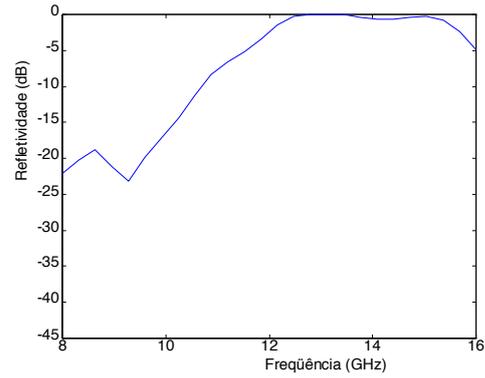


f) 6,0 mm

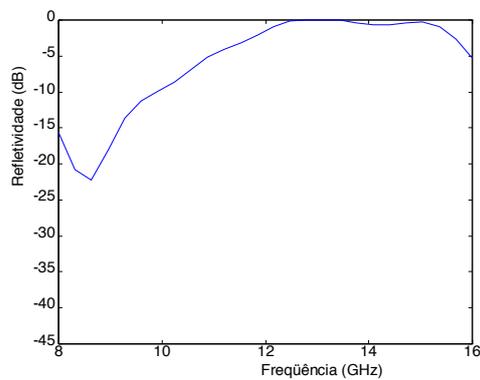
Figura 77 - Medidas de Refletividade da amostra padrão NiZn (80% p/p em ferrita) na banda X.



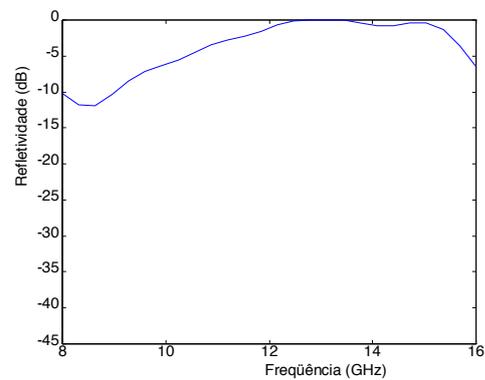
a) 3,5 mm



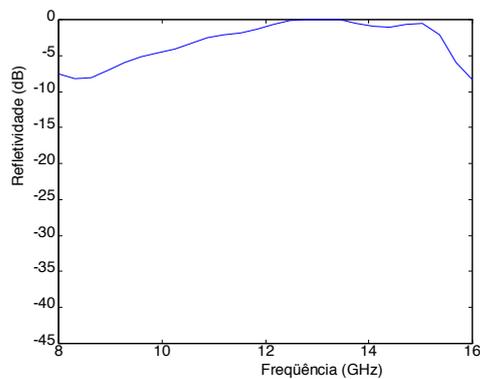
b) 4,0 mm



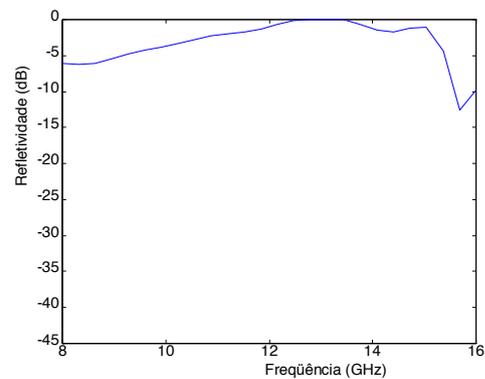
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

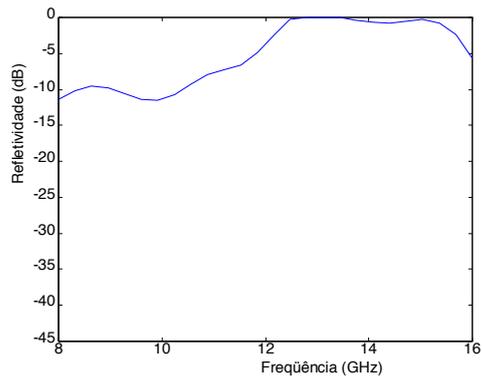


e) 5,5 mm

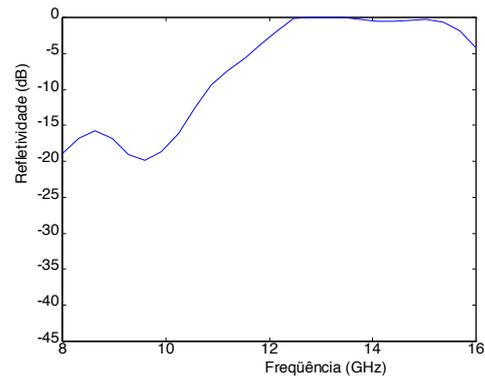


f) 6,0 mm

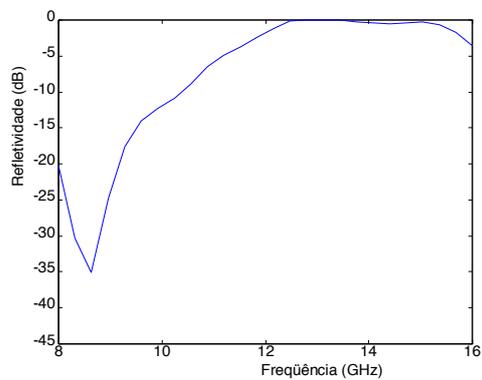
Figura 78 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



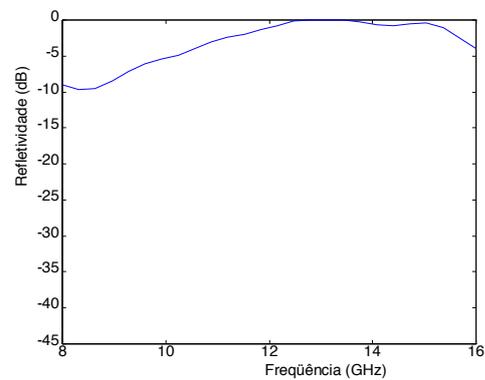
a) 3,5 mm



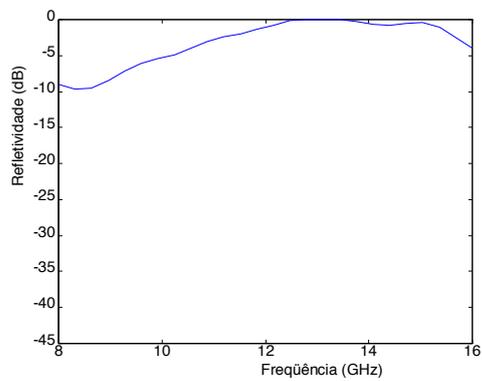
b) 4,0 mm



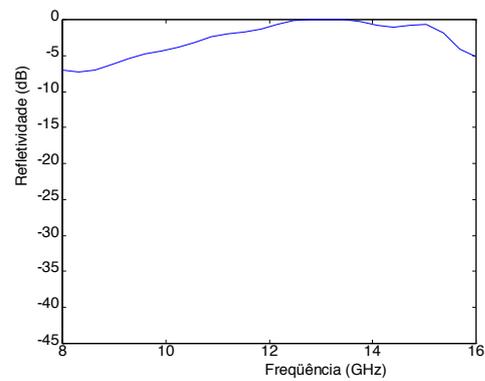
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

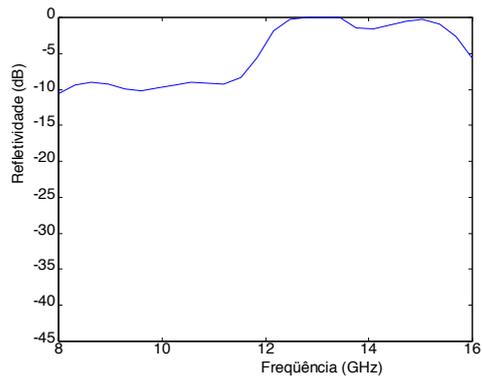


e) 5,5 mm

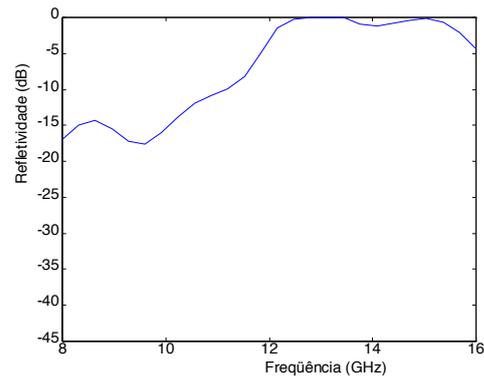


f) 6,0 mm

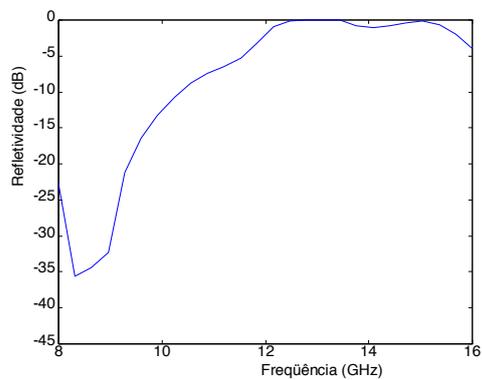
Figura 79 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



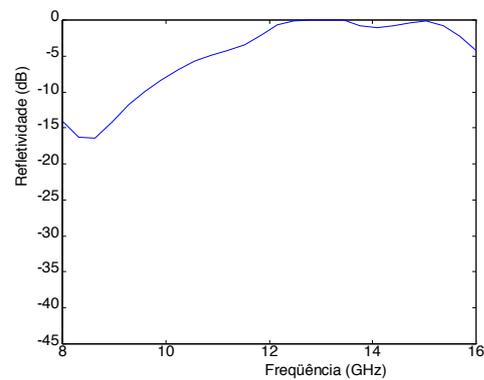
a) 3,5 mm



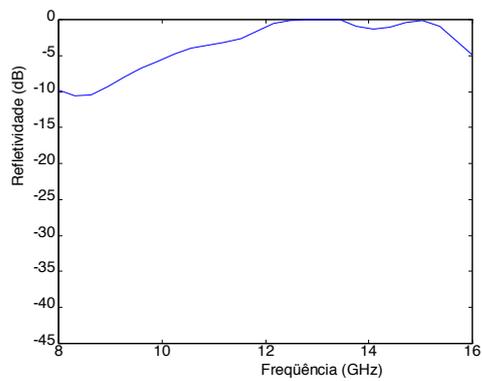
b) 4,0 mm



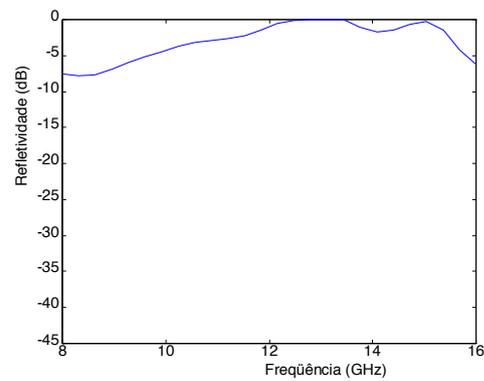
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

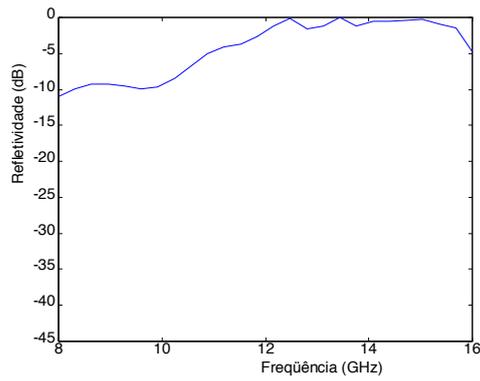


e) 5,5 mm

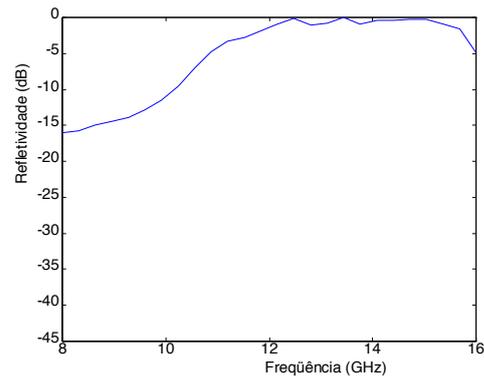


f) 6,0 mm

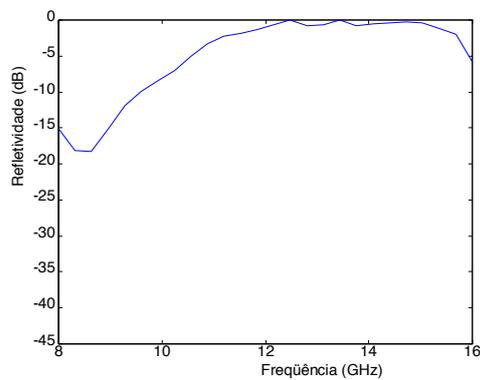
Figura 80 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Cu}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



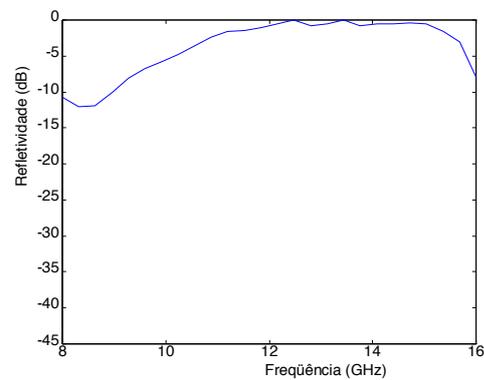
a) 3,5 mm



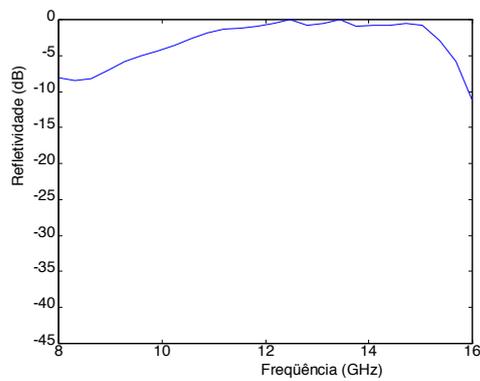
b) 4,0 mm



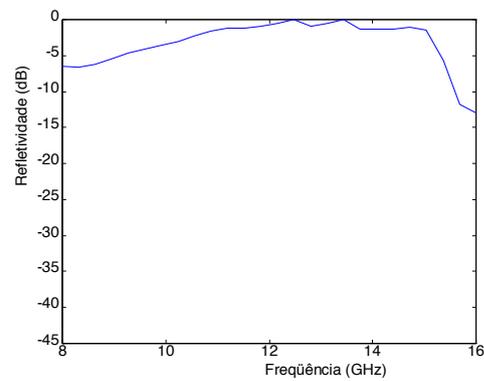
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

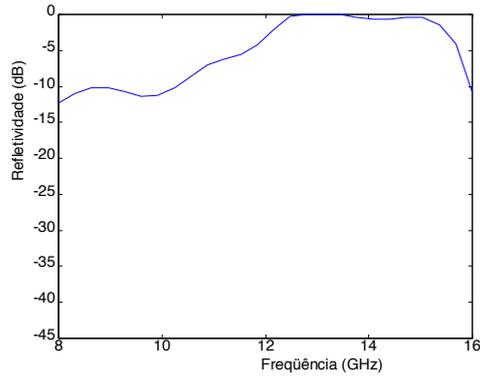


e) 5,5 mm

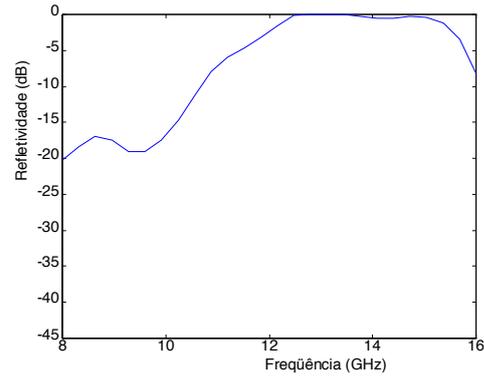


f) 6,0 mm

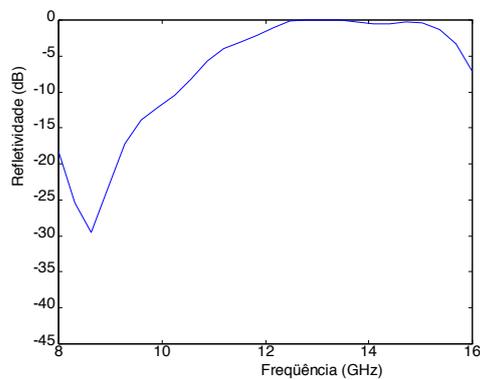
Figura 81 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



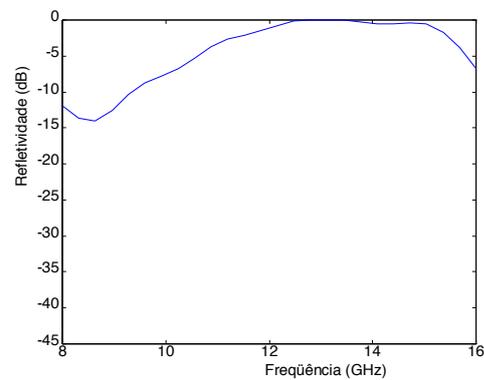
a) 3,5 mm



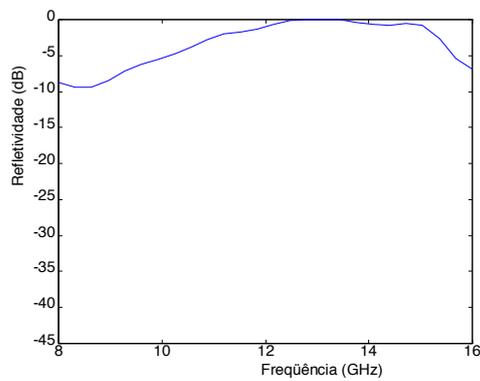
b) 4,0 mm



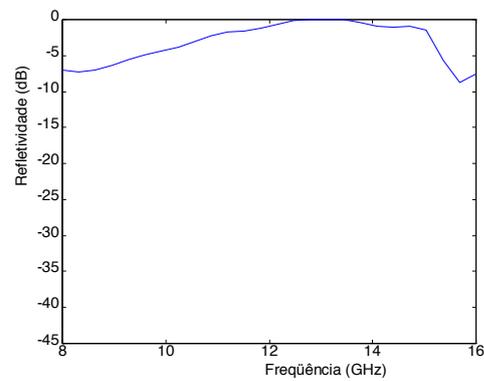
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

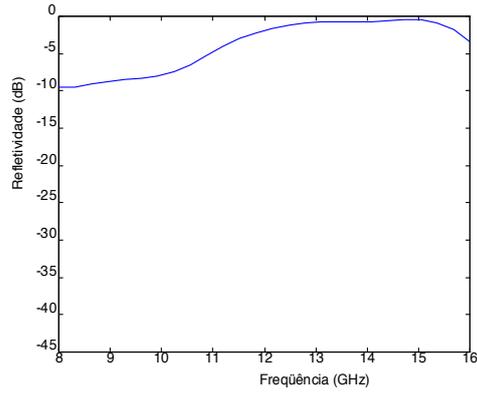


e) 5,5 mm

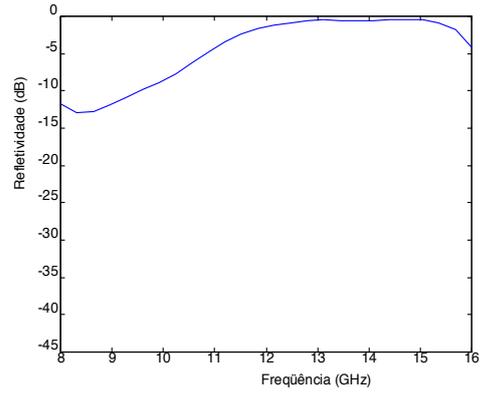


f) 6,0 mm

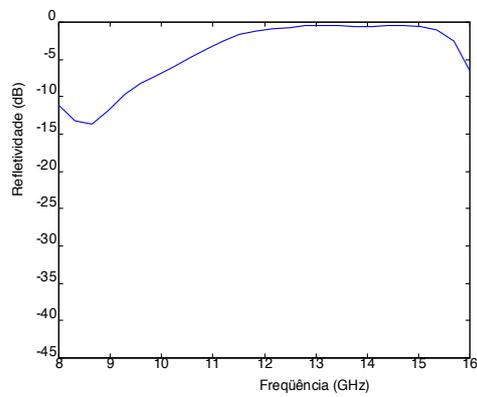
Figura 82 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



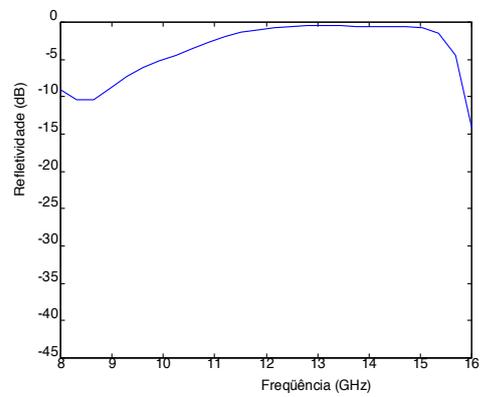
a) 3,5 mm



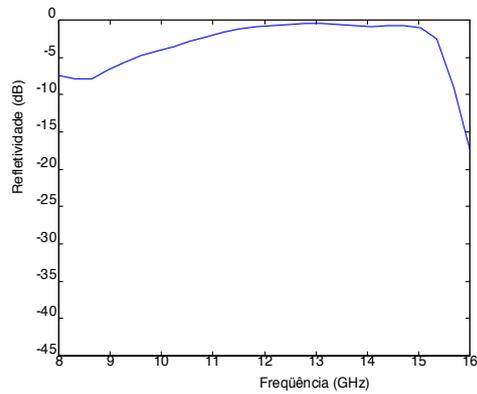
b) 4,0 mm



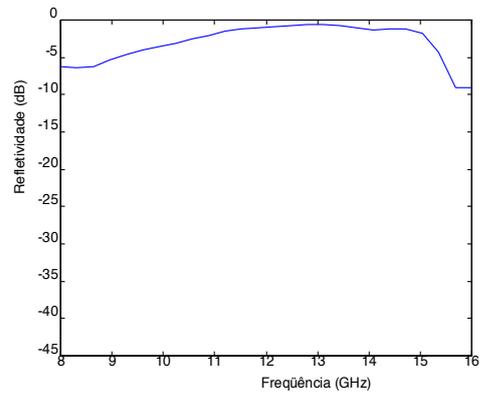
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

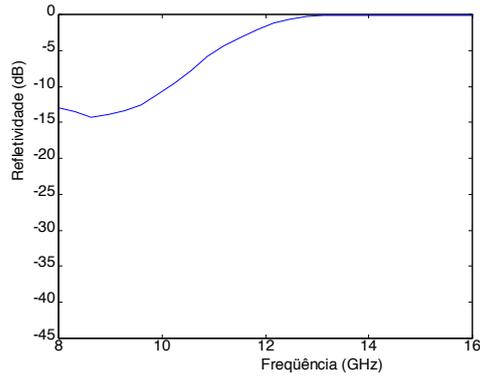


e) 5,5 mm

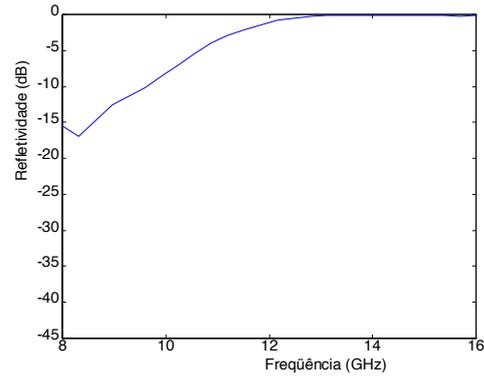


f) 6,0 mm

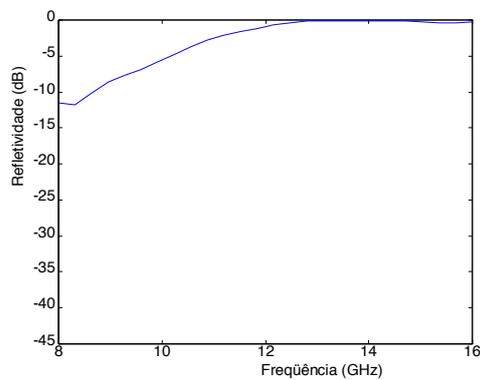
Figura 83 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



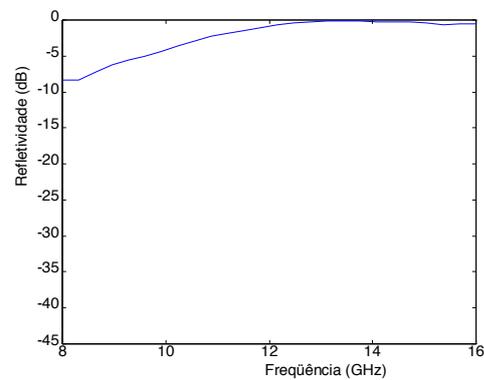
a) 3,5 mm



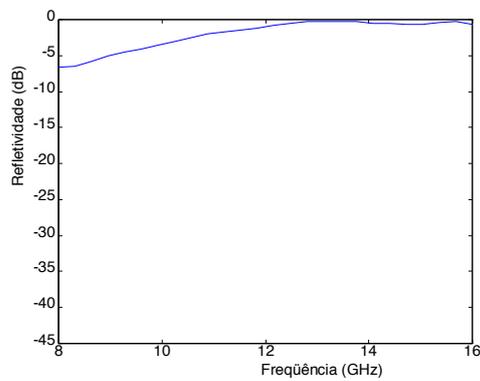
b) 4,0 mm



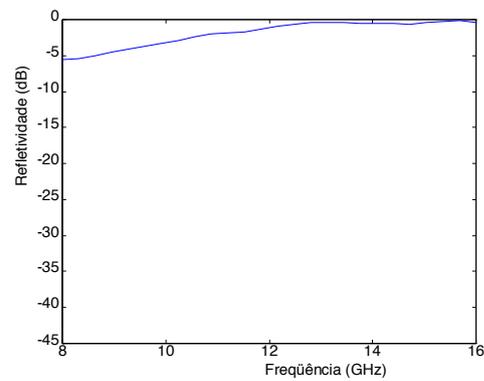
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

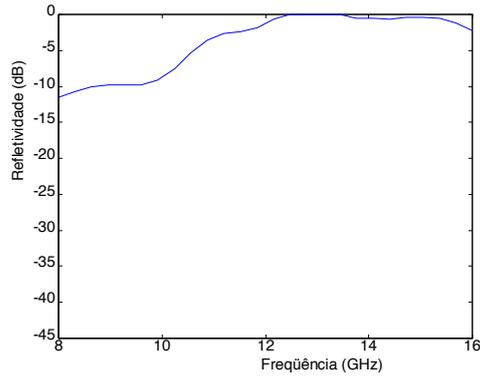


e) 5,5 mm

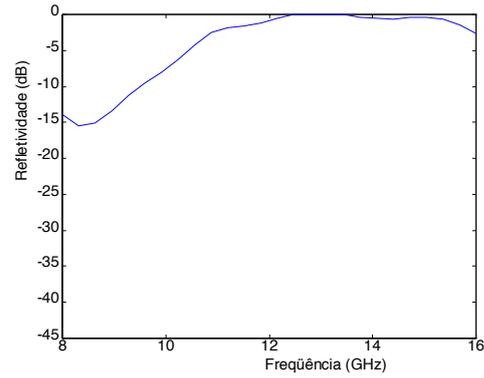


f) 6,0 mm

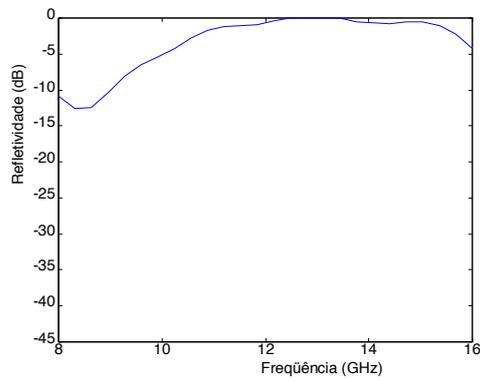
Figura 84 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,45}\text{Zn}_{0,45}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.



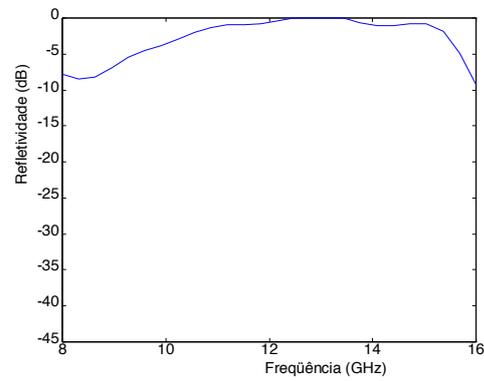
a) 3,5 mm



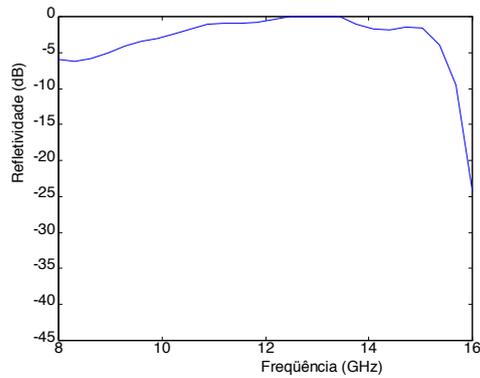
b) 4,0 mm



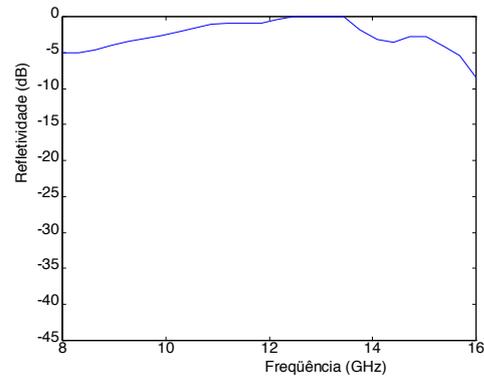
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm

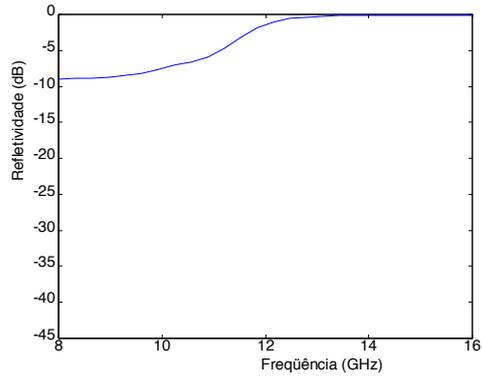


e) 5,5 mm

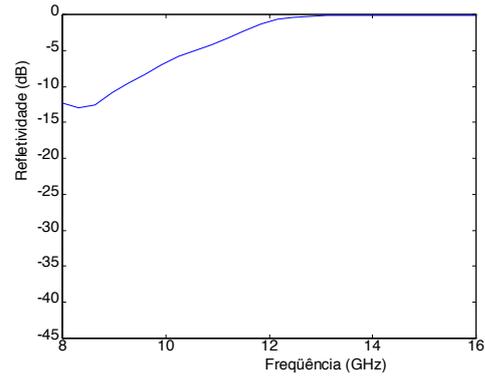


f) 6,0 mm

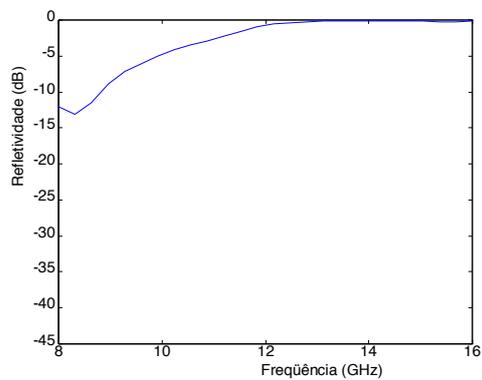
Figura 85 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% em peso) na banda X.



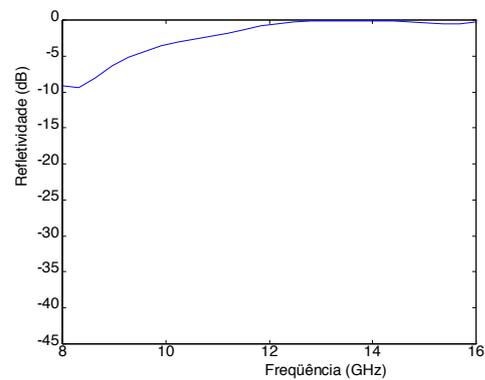
a) 3,5 mm



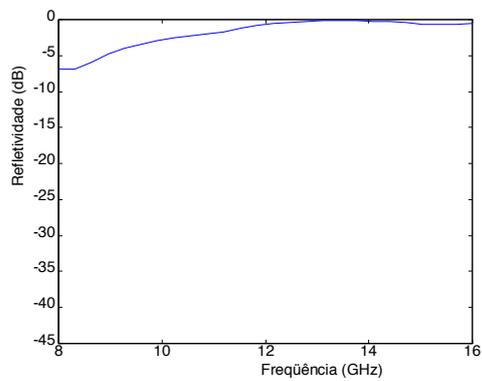
b) 4,0 mm



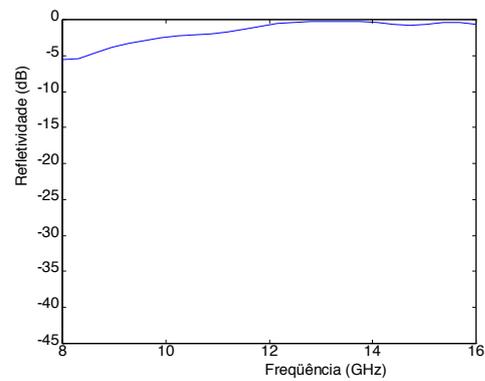
c) 4,5 mm



d) 5,0 mm



e) 5,5 mm



f) 6,0 mm

Figura 86 - Medidas de Refletividade da amostra  $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,35}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (80% p/p em ferrita) na banda X.

## 10. Bibliografia

- [1] **NAITO, Y.**, “Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers”. **Journal de Physique IV**, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, . C1-405 – C1-408, 1997.
- [2] **SPELLING, E.C.**, “**Soft Ferrites – Properties and Applications**”; second Edition, Butterworth & Co. (publishers). Ltda, pp. 01-25, 1988.
- [3] **SANKPAL, A.M. and SURYAVANSHI,S.S.**, “ Initial permeability studies on  $Al^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  substituted NiZn ferrites” , **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 9, pp. 173-179, 1998.
- [4] **MO,S. and SVEUM, L.K.**, “Cation Order in Solution-Synthesized Ferrites”, **Ceramic Transactions**, vol 47, pp 305-310, 1995.
- [5] <http://www.component.tdk.com>
- [6] <http://www.global-emc.co.uk>
- [7] <http://www.melatronik.de/bilder/pdf/eabsorb.pdf>
- [8] **GRÜNBERGER,W., SPRINGMANN, B. and JAHNKE,R.**, “Rubber bonded ferrite layer as a microwave resonant absorber in a frequency range from 3 up to 16 GHz”. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 101, pp. 173-174, 1991.
- [9] **ZHANG, H. , ZHICHAO, L. and XI, Y.**, “Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of Zn- and Ti- substituted barium ferrite by citrate sol-gel process” **Materials Science and Engineering**, B96, pp. 289-295, 2002.

- [10] **KIMM, S.S., HAN, D. and CHO, S.** “Microwave Absorbing Properties of Sintered Ni-Zn Ferrite”. **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 30, n° 6, pp. 4554-4556, Nov. 1994.
- [11] **KIM, D.Y., CHUNG, Y.C. KANG, T.W., and KIM, H.C.**, “Dependence of Microwave Absorbing Property on Ferrite Volume Fraction in MnZn Ferrite-Rubber Composites”. **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 32, n° 2, pp. 555- 558, March 1996.
- [12] **NAKAMURA,T. MIYAMOTO, T. and YAMADA,Y.**, “Complex Permeability Spectra of Polycrystalline Li-Zn Ferrite and Application to EM-Wave Absorber”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 256, pp. 340-347, 2003.
- [13] **KIM, S.S., JO,S.B. and CHURN, K.S.**, “ Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubber composite in X-band frequencies” ; **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 27, n° 6, pp. 5462-5464, 1991.
- [14] **COHN, Z. , DALY, J. and PARKER, C.**, “Advanced Ferrite Materials For Anechoic Chambers”. **Ceramic Transactions**, vol 47, pp 269-284, 1995.
- [15] **GOLDMAN, ALEX**, “ Ferrite Processing Viewed Through the Eyes of Chemists and Ceramists” , **Ceramic Transactions**, vol 47, pp 83-93, 1995.
- [16] **CHIKAZUMI, S.**, “Ferrimagnetism”, in: **Physics of Magnetism**, capítulo 5, pp. 79-109, John Wiley & Sons, In., New York, London, Sydney, 1964.
- [17] **HAHN, H.T., CAHIL, R.W. and MUSAL, H.M.**, **Journal Appl. Physica**, pp. 5650, 1988.
- [18] **SNOEK, J.L.**, “Non-Metallic Magnetic Material for High Frequencies”, **Philips Technical Review**, n° 12, pp. 353-384, 1946.

- [19] **BONGERS, P.F., STUYTS,A., GROENOU, A. B. V.**, “Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites”, **Materials Science and Engineering**, vol. 3, pp. 319-330, 1968.
- [20] **PETRERA, M., GENNARO, A. and BURRIESCI, N.**, “Mössbauer study of MnZn spinel ferrites prepared by a wet chemical method”, **Journal of Materials Science**, 17, pp. 429-437, 1982.
- [21] **KIM, K.Y., KIM, W.S., JU, Y.D. and JUNG, H.J.**, “Effect of Addition of the CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system on the Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Sintered Ferrite”. **Journal of Materials Science**, 27, pp. 4741-4745, 1992.
- [22] **BONGERS, P.F., STUYTS,A., GROENOU, A. B. V.**, “Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites”, **Materials Science and Engineering**, vol. 3, pp. 331-343, 1968.
- [23] **KWON,T. KIM, S.S. and KIM, D.H.**, “The effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on the microstructure and magnetic properties of MnZn ferrites” **Journal de Physique IV**, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, pp. C1-231 – C1-232, 1997.
- [24] **PARDAVI-HORVATH, M.**, “ Microwave Applications of Soft Ferrites” , **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 215, pp. 171-183, 2000.
- [25] **SMIT, J., WIJN, H.P.J.**, “Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications”. **Ferrites**, chapter 2, Philips Technical Library, 1959.
- [26] **CHIKAZUMI, S.**, “Properties of Magnetic Domain Wall”, in: **Physics of Magnetism**, capítulo 9, pp. 186-204, John Wiley & Sons, In., New York, London, Sydney, 1964.

- [27] Notas de Aula: **Curso Sobre Medidas de Propriedades Magnéticas de Materiais de Uso Industrial**. Divisão de Metalurgia, Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos. Realizado no **IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, dias 17 a 19 de maio de 2000.
- [28] **NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP MACHINERIEEN**, “Dispositif et procédé pour L’amélioration de dispositifs de production et de réception d’ondes électriques ultra-courtes” **French Patent 802728**, Feb. 19, 1936, Publié le 14 septembre 1936.
- [29] **SHADE, H.A.**, “Schornsteinfeger” U.S. Tech. Mission to Europe, Tech. Rep. 90-45 AD47746, May 1945, citado por **EMERSON, W.H.**, “Electromagnetic Wave Absorber and Anechoic Chambers Through the Years, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, pp 484-489, July 1973.
- [30] **MACFARLANE, G.G.**, “Radar Camouflage, reserch and developmente by the Germans”. T. 1905, M/99, TRE, July 23, 1945, citado por **EMERSON, W.H.**, “Electromagnetic Wave Absorber and Anechoic Chambers Through the Years, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, pp 484-489, July 1973.
- [31] **HALPERN, O.** “Methods and Means for Minimizing Reflection of High Frequency Radio Waves”. **U.S. Patent 2,923,934**, March 5, 1945.
- [32] **SALISBURY, W.W.**, “Absorbent body for Electromagnetic Waves”, **U.S. Patent 2,599,944** , June 10, 1952.
- [33] **TILEY, J.W.**, “Radio Wave Absorption Device” , **U.S. Patent 2,464,006** , March 8, 1949.
- [34] **NEHER, L.K.**, “Non-reflection Background for Testing Microwave Equipament”, **U.S. Patent 2,656,535** , Oct. 20, 1953.

- [35] **BUCKLEY, E.F.**, “Microwave Anechoic Chamber” , **U.S. Patent 3,113,271** , Dec. 3, 1963.
- [36] **BUCKLEY, E.F.**, “ Microwave Anechoic Chamber” , **U.S. Patent 3,120,641** , Feb. 4, 1964.
- [37] **EMERSON, W.H.**, “Anechoic Chamber” , **U.S. Patent 3,308,463** , March 7, 1967.
- [38] **FUKUI, S.** “Microwave Absorbing Wall Element”. **U.S. Patent 3,596,270** , July 27, 1969.
- [39] **SUETAKE, K.**, “ Superwide Band Wave Absorber”, **U.S. Patent 3,623,099** , Nov. 23, 1971.
- [40] **WRIGHT, R.W.**, “Magnetic Ceramic Absorber”. **U.S. Patent 4,023,174** , May 10, 1977.
- [41] **ISHINO, K.**, “Electromagnetic Wave-Absorbing Wall”. **U.S. Patent 4,118,704** , Oct. 3, 1978.
- [42] **FORVEILLE, J.L., OLMEDO, L. and RABY, J.**, “Organic Materials Filled With Ferrite Powder for Electromagnetic” **Journal de Physique IV**, C1-427 – C1-428, 1997.
- [43] **NAITO, Y., and SUETAKE, K.**, “Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and Its Characteristics”. **IEEE Transactions on Microwave and Techniques**”. Vol. MTT-19, n° 1, January 1971.
- [44] **NAITO, Y.**, “Microwave Absorbing Wall Element”. **U.S. Patent 3,720,951**, March 13, 1973.
- [45] **NAITO, Y.**, “ Electromagnetic Wave Absorber”, **U.S. Patent 4,862,174** , Aug. 29, 1989.

- [46] **OTT, H.W.**, “Shielding Effectiveness of Metallic Sheets”, In: **Noise Reduction Techniques in Electronic Systems**, Capítulo VI, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, London, pp. 137-151, 1976.
- [47] **TSUJI, T.**, “ Ferrite-Technology Applications and Their Expansion from Electronics to Civil Engineering Fields”. In: **Advances in Ceramics**, vol. 15, pp. 573-581, 1984.
- [48] **AMIM, M.B., JAMES, J.R.**, “Techniques for utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers – Part 2 – Reduction of radar cross-section of h.f and v.h.f. wire antennas”. **The Radio and Eletronic Engineer**, vol. 51, pp 219-225, May 1981.
- [49] **EMERSON, W.H.**, “Electromagnetic Wave Absorber and Anechoic Chambers Through the Years, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, pp 484-489, July 1973.
- [50] **NAITO, Y., TAKAHASHI, M., ANZAI, H. and MIZUMOTO, T.**, "Characteristics of grid ferrite electromagnetic wave absorber", **IEICE Trans.**, vol.J76-B-II, No.11, pp.898-905 (1993 in Japanese). Citado em : **NAITO, Y.**, “Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers”. **Journal de Physique IV**, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, . C1-405 – C1-408, 1997.
- [51] **STONIER, R.A.**, “Stealth Aircraft & Technology From World War II to The Gulf - Part I: History and Background”, **SAMPE Journal**, vol. 27, n° 4, pp. 9-17, 1991.
- [52] **SKOLNIK, M.I.**, “The Nature of Radar”, in: **Introduction to Radar Systems**, Chapter One, 2nd Edition, International Student Edition, McGraw-Hill Book Co., Singapure, pp. 1-14, 1981.
- [53] **SHAEFFER, J.**, “Understanding Stealth”, Documento PDF em <http://www.mairettascientific.com/understanding/under.htm>.

- [54] **SKOLNIK, M.I.**, “The Radar Equation”, in: **Introduction to Radar Systems**, Chapter Two, 2nd Edition, International Student Edition, McGraw-Hill Book Co., Singapore, pp. 33-38, 1981.
- [55] **SKOLNIK, M.I.**, “The Radar Equation”, in: **Introduction to Radar Systems**, Chapter Two, 2nd Edition, International Student Edition, McGraw-Hill Book Co., Singapore, pp. 15-18, 1981.
- [56] **SKOLNIK, M.I.**, “The Radar Equation”, in: **Introduction to Radar Systems**, Chapter Two, 2nd Edition, International Student Edition, McGraw-Hill Book Co., Singapore, pp. 38-45, 1981.
- [57] **MARCHANT, S., JONES, F.R. and WRITGH, P.V.**, “Free-space Microwave characteristics of polypyrrole coated glass fiber”, **Synthetic Metals**, 96, pp. 35-41, 1998.
- [58] **HALPERN, O. et al**, “Isotropic Absorbing Layers”, **U.S. Patent 2,951,247** , Aug. 30,1960.
- [59] **HATAKEYAMA, K. and INUI, T.**, “Electromagnetic Wave Absorber Using Ferrite Absorbing Material Dispersed With Short Metal Fibers”. **IEEE Transaction on Magnetism**, vol. MAG-20, n° 3, pp. 1261-1263, September 1984.
- [60] **RUAN, S., XU, B., SUO, H., and ZHAO, M.**, “Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite Nanocrsitalline Composite Material”. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 212, pp. 175-177, 2000.
- [61] **QUEVEDO, C.P.**, “**Eletromagnetismo**”, Edições Loyola, Capítulo 9, pp. 463-486, 1993.

- [62] **REZENDE, S.M.**, “ Ondas e Partículas na Matéria”, In: **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 2, pp. 28-55, 1996.
- [63] **REZENDE, S.M.**, “Materiais e Dispositivos Opto-Eletrônicos”, In: **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 8, pp. 283-295, 1996.
- [64] **SMITH, P.H.**, “Waveguide Electrical Parameters”, In: **Electronic Applications of the Smith Chart** , McGraw-Hill Book Co., New York, Chapter 2, pp. 11-15, 1969.
- [65] **NAITO, Y. and SEKI, H.**, “Universal Characteristic Charts to Ferrite EM Absorbers” , **Electronics and Communication in Japan**, part I, vol. 73, No. 1, pp. 86-94, 1990.
- [66] **QUEVEDO, C.P.**, “Ondas Eletromagnéticas”, In: **Eletromagnetismo**”, Edições Loyola, Capítulo 9, pp. 487-496, 1993.
- [67] **SHIN, J.Y. and OH, J.H.**, “The Microwave Phenomena of Ferrite Microwave Absorbers”. **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 29, n° 6, pp. 3437-3439, Nov. 1993.
- [68] **MUSAL, H.M. and HAHN, H.T.**, “Thin-Layer Electromagnetic Absorber Desing”. **IEEE Transactions on Magnetism**, vol. 25, n° 5, pp 3851-3853, September 1989.
- [69] **AMIN, M.B., JAMES, J.R.**, “Techniques for utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers – Part 1 – Broadband Planar Coatings”. **The Radio and Electronic Engineer**, vol. 51, pp 209-218, May 1981.

- [70] **FERNANDEZ, A. and VALENZUELA, A.**, “General Solution for Single-Layer Electromagnetic-Wave Absorber”, **Electronics Letters**, vol. 21, No. 1, pp. 20-21, 1985.
- [71] **BONGERS, P.F., STUYTS,A., GROENOU, A. B. V.**, “Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites”, **Materials Science and Engineering**, vol. 3, pp. 364-372, 1968.
- [72] **REZENDE, S.M.**, “ Materiais e Dispositivos Magnéticos”, In: **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Capítulo 9, pp. 426-447, 1996.
- [73] **SNOEK, J.L.**, “Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies Above One Mc/s”. **Physica XIV**, nº 4, pp. 207- 217, Mei 1948.
- [74] **BUSH,G.G.**, “Generalization of Snoek’s Limit for Modeling Initial Permeability of Magnetic Materials” , **Journal Appl. Phys**, 63 (8), pp. 3765-3767, 1988.
- [75] **GLOBUS, A.**, “Some Physical Considerations About The Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms”. **Journal de Physique**, nº 38, pp. (C1)1-15, 1977.
- [76] **KNOTT, E.F.** “The Thickness Criterion for Single-Layer Radar Absorbents”. **IEEE Transactions on Antennas And Propagation**, vol. AP-27, nº 5, pp. 698-701, September 1979.
- [77] **ZHANG, H., LI, L., MA, A., et al**, “Investigation on Permeability-Frequency Characteristics and Microstruture of Composite Ferrites”. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 218, pp. 67 – 71, 2000.
- [78] **JOHNSON, R.N.**, “Radar-Absorbing Material: A Passive Role in An Active Scenario”, **International Counter-measures Handbook**, 11th edition, com cópia em <http://www.randf.com/ramapriaas.html>.

- [79] **OTT, H.W.**, “Shielding Effectiveness of Metallic Sheets”, In: **Noise Reduction Techniques in Electronic Systems**, Capítulo VI, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, London, pp. 159-172, 1976.
- [80] **YIN, G. and LIAO, S.**, “Permeability Spectra of Co Substituted Ni Ferrites”. **IEEE Transactions on Magnetics**, vol. 27, n° 6, pp. 5459- 5461, Nov. 1991.
- [81] **GRIMES, A.G. and GRIMES, D.M.**, “Permeability and Permittivity Spectra of Granular Materials”. **Physical Review B**, vol. 43, n° 13, pp. 10780-10788, 1 May 1991.
- [82] **OLMEDO, L., CHATEAU, G., DELEUZE, C. and FORVEILLE, J.L.**, “Microwave Characterization and Modelization of Magnetic Granular Materials”. **Journal Appl. Physica**, 73 (10), pp. 6992-6994, 15 May 1993.
- [83] **MUSAL, H.M., and BUSH, G.G.**, “Validation of Mixture Equations for Dielectric-magnetic Composites”. **J. Appl. Phys.** **63 (8)**, pp. 3768-3770, April 1988.
- [84] **GLOBUS, A.**, “Some Physical Considerations About The Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms”. **Journal de Physique**, n° 38, pp. (C1)1-15, 1977.
- [85] **FLAVIN, E., BOUST, F. and PASCARD, H.**, “Experimental Study of Microwave Susceptibility in Ferrite Composite Materials”. **Journal de Physique IV**, pp. C1-415-C1-416, 1997.
- [86] **NAKAMURA, T. , TSUTAOKA, T. and HATAKEYAMA, K.**, “Frequency Dispersion of Permeability in Ferrite Composite Materials”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 138, pp. 319-328, 1994.
- [87] **JOHNSON, M. T. and VISSER, E. G.**, “A Coherent Model For The Complex Permeability in Polycrystalline Ferrites”. **IEEE Transactions on Magnetics**, vol. 26, n° 5, pp. 1987-1989, september 1990.

- [88] **REZENDE, S.R.** , “Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin” , publicação do Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco.
- [89] **SLÁMA, J., DOSOUDIL, R. and VICEN,R.**, “Frequency dispersion of Permeability in Ferrite Polymer Composites” , **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 254-255, pp. 195-197, 2003.
- [90] **HATTORI, T., NISHIYAMA, S., KISHI, Y. and IWADATE, Y.**, “Characterization of Perovskite-type  $GdFeO_3$  Powders Prepared by Amorphous Citrate Process”. **Journal of Materials Science Letters**, 12, pp. 883-885, 1993.
- [91] **SALE, F.R. and BAYTHOUN, M.S.G.**, “Production of Strontium-substituted Lanthanum Manganite Perovskite Powder by the Amorphous Citrate Process”. **Journal of Materials Science**, 17, pp. 2757-2769, 1982.
- [92] **SALE, F.R., FAN,J. and CHIEN, Y-T.**, “The Effects of  $V_2O_5$  on the Microstructure and Magnetic Properties of Gel-Derived Mg-Mn-Zn and Mn-Zn Ferrites”. **Ceramic Transactions**, vol 47, pp 155-167, 1995.
- [93] **VERMA, A., GOEL, T.C. and MENDIRATTA, R.G.**, “High-Resistivity Nickel-Zinc Ferrites by Citrate Precursor Method”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 192 (2), pp. 271-276, 1999.
- [94] **SMITH, P.H.**, “Guide Wave Propagation”, In: **Electronic Applications of the Smith Chart** , McGraw-Hill Book Co., New York, Chapter 1, pp. 11-15, 1969.
- [95] **QUEVEDO, C.P.**, “**Eletromagnetismo**”, Edições Loyola, Capítulo 11, pp. 569-574, 1993.

- [96] **LIMA, R.C.**, “Síntese e Caracterização de Hexaferritas de Bário dopadas com Elementos Terras raras Para Futura Utilização como Materiais Absorvedores de Microondas”, **Seminário de Proposta de Tese de Mestrado**, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Julho 2001.
- [97] **NICOLSON, A.M. and ROSS, G.F.**, “Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques”. **IEEE Transactions Instrumentation and Measurement**, vol. IM-19, n° 4, pp 377-382, November 1970.
- [98] **NICOLSON, A.M.**,” Broad-band Microwave Transmission Characteristics from a single Measurement of the Transient Response”. **IEEE Transactions Instrumentation and Measurement**, vol. IM-17, pp. 395-402, December 1968.
- [99] **WEIR, W.**, “Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave frequencies” , **Proceedings of the IEEE**, 62 [1], pp. 33-36, 1974.
- [100] **DARKEN, L.S. and GURRY, R.W.**, “The System Iron-Oxygen I”, **Am. Chem. Soc.**, 67, pp. 1398-1412, 1945. In: **SMIT, J., WIJN, H.P.J.**, “Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications”. **Ferrites**, chapter 11, Philips Technical Library, 1959.
- [101] **KIM, W.C., KIM, S.J. and KIM, C.S.**, “Growth of Ultrafine NiZnCu Ferrite and Magnetic Properties by a Sol-Gel Methods”, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 226-230, pp. 1418-1420, 2001.
- [102] **TEBBLE, R.S. and CRAIK, D.J.**,” Ferrites”. In: **Magnetic Materials**, Wiley-Interscience-John Wiley & Sons Ltda., London - New York - Sydney, pp 556-571, 1969.

- [103] **CHOY, Y.**, “Neutron Diffractometry on Structural Analysis of MgNiZn Ferrites Prepared Through Self-Propagating High-Temperature Synthesis” , **Physica B**, 327, pp. 229-232, 2003.
- [104] **SLICK, P. I.**, “Ferrites for Non-Microwave Applications”. In: E. P. Wohlfarth, **Ferromagnetic Materials**, vol. 2, chapter 3, pp.224, North-Holland Publishing Company, 1980.
- [105] **SMIT, J., WIJN, H. P. J.**, “Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications”. **Ferrites**, chapter 15, pp. 301, Philips Technical Library, 1959.
- [106] **YAN, M. F. and JOHNSON, D. W.**, “Impurity-Induced Exaggerated Grain Growth in Mn-Zn Ferrites”. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 61, n<sup>o</sup> 7-8, pp. 342-349, 1978.
- [107] **SMIT, J., WIJN, H. P. J.**, “Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications”. **Ferrites**, chapter 12, pp. 232, Philips Technical Library, 1959.
- [108] **SINGH, A. K., VERMA, A., THAKUR, O. P. and MENDIRATTA, R.G.**, “Electrical and Magnetic Properties of Mn-Ni-Zn Ferrites Processed by Citrate Precursor Method”, **Materials Letters**, 57, pp. 1040-1044, January 2003.
- [109] <http://www.randf.com>