

# UM COMPÓSITO ABSORVEDOR DE MICROONDAS DE EPOXI CARREGADO COM PARTÍCULAS DE HEXAFERRITA-Y DE BÁRIO OBTIDAS POR COMBUSTÃO DE GEL DE CITRATO<sup>1</sup>

Roberto da Costa Lima<sup>2</sup>  
Magali Silveira Pinho<sup>2</sup>  
Tsuneharu Ogasawara<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo do trabalho foi sintetizar hexaferrita-Y por combustão de gel de citrato em temperatura menor do que o método convencional, logrando partículas sub-micrométricas e obtenção de compósito epoxi-hexaferrita tipo Y com expressiva absorção de microondas na banda X, 8,2 a 12,4 GHz. Soluções de nitratos metálicos foram misturadas com solução de ácido cítrico (razão molar 1:1, metais: ácido cítrico). Elevação do pH até 7,5 com amônia. Roto-evaporação da solução (70°C, 1h) dando gel de citrato seco; aquecimento até 250°C e combustão deu cinza porosa e friável. Calcinação da cinza calcinação a 950°C, bem inferior a 1100-1200°C do método da mistura de pós, resultou em esponja de hexaferrita-Y muito friável. Análises dos pós: tamanho de partícula, MEV, FRX, DRX, EPR, BET, ATG, DSC, Picnometria a hélio, FTIR. As composições epoxídicas com dois substituintes deram os maiores valores de perda magnética, resultando um bom material absorvedor de radar, espessura de 4,0 mm dando 99,98% de atenuação, refletividade -30,7 dB).

**Palavras-chave:** Hexaferrita-Y; Material anti-radar; Síntese por combustão de gel.

## MICROWAVE ABSORBING COMPOSITE MADE-UP OF EPOXI-RESIN FILLED WITH Y-TYPE HEXAFERRITE OBTAINED BY SOL-GEL COMBUSTION METHOD

### Abstract

The objective of this work was to synthesize Y-hexaferrite by using citrate sol-gel combustion method at a temperature lower than that for conventional powder mixing method, achieving very fine particles and an epoxi-hexaferrite(Y) with significant microwave absorption in the range 8.2 to 12.4GHz, X band. Nitrate solutions were admixed with aqueous solution of citric acid (1:1 metal: citric acid molar ratio). Ammonia addition provide pH increase to 7.5 and roto-evaporation of the solution for 1h at 70°C, and further heating of the mixture up to 80°C, under vacuum and strong stirring gave rise to viscous gel; solid polymer resin resulted from its drying. Heating up to 250°C and combustion provided porous and friable oxide ash. Its Achievement of the Y-hexaferrite by calcination at 950°C is far lower than 1100-1200°C usual in powder mixing method. Powder analyses: Particle size, SEM, XRF, XRD, EPR, BET, TGA, DSC. helium pycnometer, FTIR. The composition with two substitute elements presented the highest value of the magnetic loss, providing a good radar-absorbing material, 4.00 mm thickness gave 99.98% attenuation, reflectivity of -30.7 dB).

**Key words:** Y-hexaferrite; Gel-combustion synthesis; Radar absorbing material.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Eng. Químico, D.Sc. Pesquisador, IPqM/Ministério da Marinha.*

<sup>3</sup> *Eng. Metalúrgico, DSc., Prof. Associado, PEMM/COPPE/UFRJ.*

## 1 INTRODUÇÃO

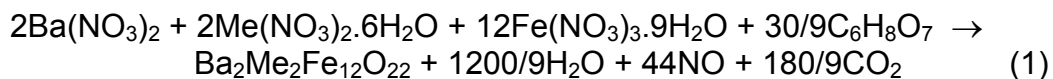
As ferritas são utilizadas em aplicações de microondas porque elas interagem com a componente magnética da radiação eletromagnética para produzir perdas e mudanças de fase, que podem variar com o campo magnético externo e com a frequência.<sup>(1)</sup> Por apresentarem uma elevada perda magnética, elas constituem materiais largamente utilizados na tecnologia *stealth*, em EMI e em sistemas de vigilância e continuam atraindo a atenção dos pesquisadores envolvidos com esta área.

As ferritas são materiais de alta densidade, mas possuem a capacidade de fornecer um bom desempenho de absorção eletromagnética, utilizando-se uma pequena espessura do material, empregando por exemplo a hexaferrita de bário dopada para a obtenção de RAM.<sup>(2,3)</sup> As hexaferritas são classificadas em cinco tipos principais em função de suas fórmulas químicas e estruturas cristalinas, a saber: tipo-M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), tipo-W ( $\text{BaMe}_2\text{F}_{16}\text{O}_{27}$ ), tipo-Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), tipo-Z ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ), e tipo-X ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ) onde Me r.<sup>(4)</sup>

O principal objetivo deste trabalho foi a síntese de hexaferritas de bário do tipo Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), pelo método de combustão do gel de citrato, utilizando-se temperaturas inferiores àquelas necessárias no método cerâmico convencional de misturas de óxidos. Foram obtidas diferentes composições estequiométricas em função do substituinte empregado  $\text{Me}=\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  e  $\text{Co}$ , que foram utilizados de forma individual e simultânea pela combinação de dois desses substituintes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As Y-hexaferritas foram obtidas segundo a Equação 13.



Foi utilizada a relação de 1:1 (metais nitrados:ácido cítrico).<sup>(5)</sup> Sendo assim, de acordo com a Equação 1 foram utilizados 16 moles de nitratos metálicos e conseqüentemente 16 moles de ácido cítrico. Os íons divalentes utilizados foram:  $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ . Reagentes VETEC nitratos (de Ba, Fe e de Zn) com 99,9% de pureza foram usados. A Figura 1 apresenta o esquema representativo da obtenção da Y-hexaferrita pelo método da combustão do gel de citrato.

Os sais dos cátions de interesse foram pesados em balança analítica de acordo com os cálculos estequiométricos para a formação da ferrita desejada. Foram preparadas soluções aquosas desses cátions e estas foram misturadas à solução aquosa de ácido cítrico em balão volumétrico. Foi utilizada a razão estequiométrica de 1:1 entre os cátions de interesse e o ácido cítrico.

O balão volumétrico contendo a solução resultante foi acoplado a um evaporador rotatório e aquecido a aproximadamente 70°C por 1 hora, sob intensa agitação. Posteriormente adicionou-se solução de hidróxido de amônia concentrada elevando-se o pH da solução para aproximadamente 7,5 permitindo a completa dissociação do ácido cítrico. Nesta etapa a mistura foi aquecida a 80°C, sob vácuo e agitação intensa até a formação de um gel viscoso. Com a continuação do aquecimento a vácuo, este gel foi rapidamente seco resultando em uma resina polimérica sólida que foi obtida por intermédio da reação de poliesterificação.

O balão volumétrico contendo a resina polimérica foi levado a estufa, previamente aquecida a aproximadamente 250°C, onde ocorreu a reação de autocombustão. Devido a

liberação dos gases teve origem um pó finamente dividido e com elevado grau de desaglomeração. Posteriormente foi colocado em cadinho de alumina e submetido a tratamento térmico para completa eliminação de possíveis orgânicos. Por fim, o pó resultante foi calcinado para obtenção da fase Y-hexaferrita.

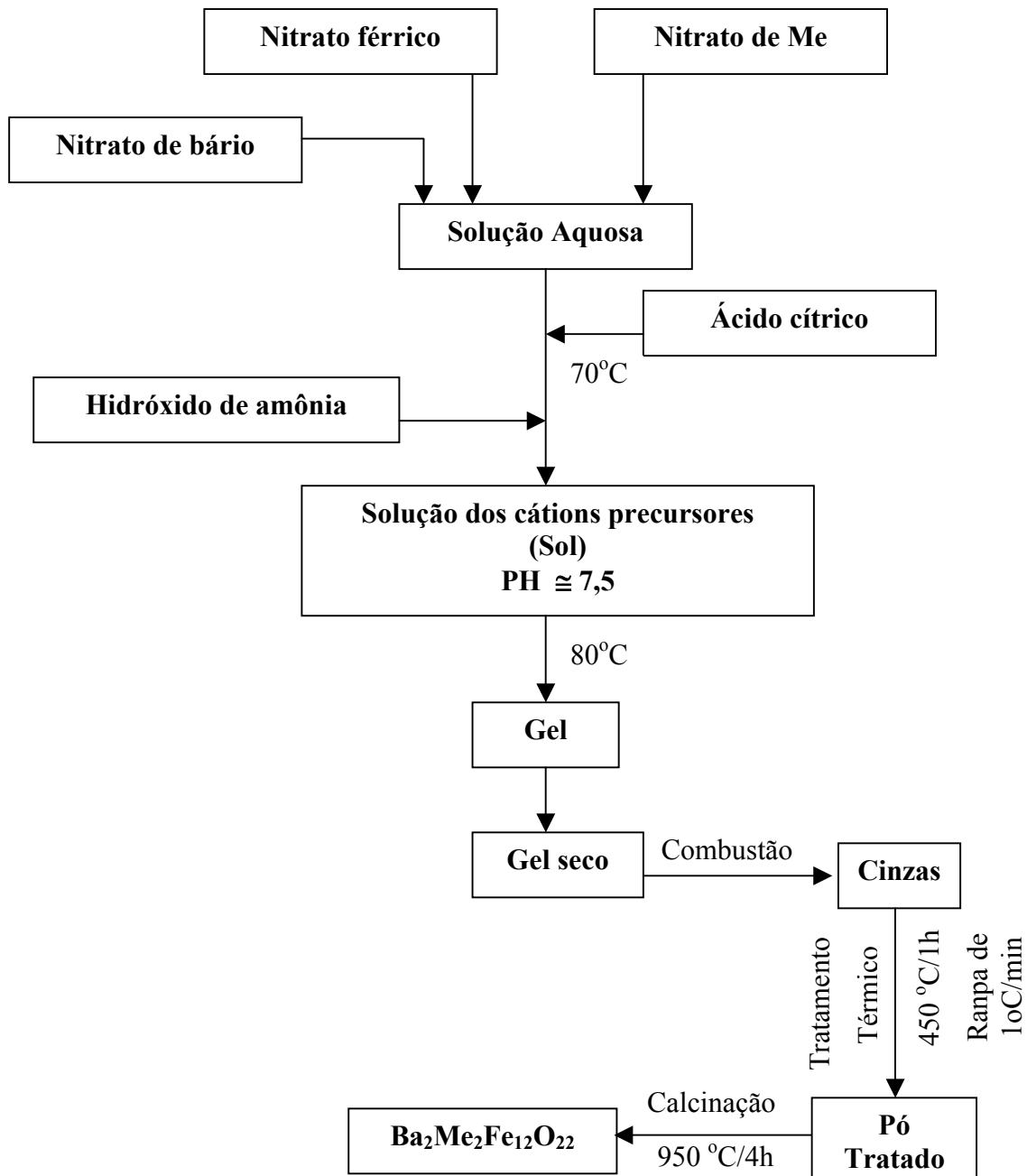


Figura 1: Diagrama esquemático da obtenção da Y-hexaferrita.

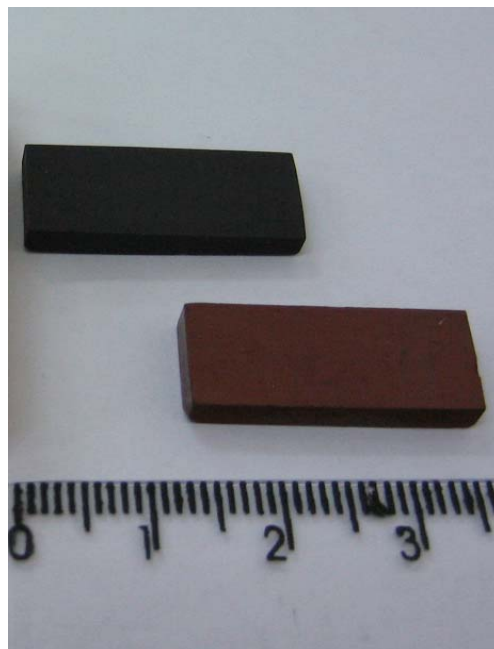
A Figura 2 apresenta a aparelhagem utilizada para a obtenção da resina polimérica.



**Figura 2:** Foto da aparelhagem utilizada para obtenção da resina polimérica.

A hexaferrita tipo-Y foi veiculada a uma matriz epoxídica na proporção 80:20 – Y-Hexaferrita:resina epóxi. Alguns autores<sup>(5,6)</sup> relatam a utilização desta proporção como sendo ideal devido ao limite de incorporação de partículas sólidas a matriz polimérica. Desta forma, a concentração de 400 phr (80% p/p) foi utilizada.

A mistura dos componentes para confecção do compósitos poliméricos foi efetuada, em vidro de relógio, adicionando-se a resina epóxi e o catalisador sobre a Y-hexaferrita de bário. Esse material foi exaustivamente homogeneizado com espátula e conformado em molde de aço. Sendo posteriormente prensado a  $431\text{Kg/cm}^2$  e seco em estufa a  $40^\circ\text{C}$ . Na Figura 3 é possível a visualização de corpos de prova para caracterização eletromagnética.



**Figura 3:** Compósitos poliméricos de Y-hexaferritas de bário para medidas em guia de ondas.

As técnicas de caracterização utilizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raio-X (FRX), difração de raio-X (DRX), BET, TGA, DSC, picnometria de hélio, magnetometria de amostra vibrante (MAV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância ferromagnética (FMR).

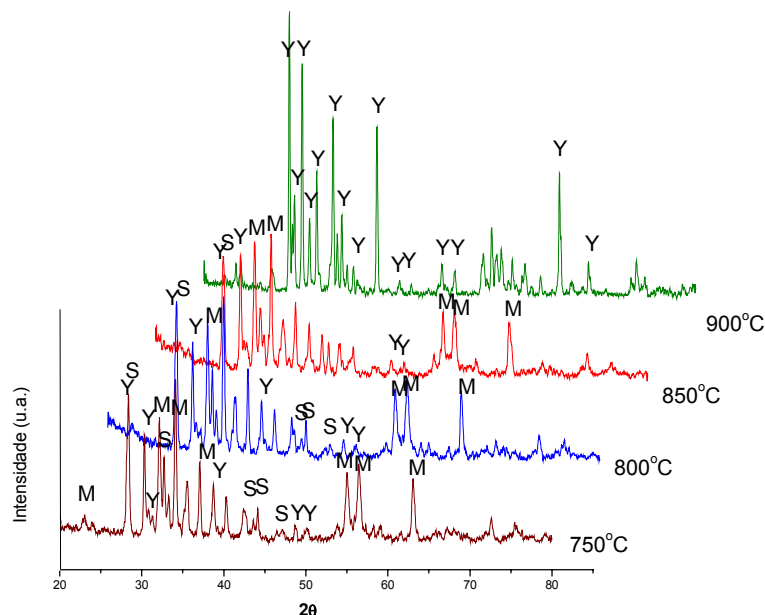
### 3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

**Quadro 1** - Temperaturas e calores de combustão dos géis precursores das Y-hexaferritas de bário.

Gel Precursor	Temperatura da Combustão (°C)	Calor de Combustão (kJ/g)
Zn <sub>2</sub> Y-hexaferrita de bário	234	0,54
Cu <sub>2</sub> Y-hexaferrita de bário	225	0,47
Co <sub>2</sub> Y-hexaferrita de bário	229	0,47
ZnCuY-hexaferrita de bário	226	0,47
ZnCoY-hexaferrita de bário	227	0,32
CuCoY-hexaferrita de bário	224	0,32

O calor liberado na combustão da Zn<sub>2</sub>Y-hexaferrita de bário foi superior as demais, apresentando uma temperatura de aproximadamente 234°C. O gel precursor é colocado em estufa previamente aquecida a 250°C. Observa-se, pela Quadro 1, que esta temperatura é suficiente para que o processo de combustão ocorra com todos os géis precursores das diferentes Y-hexaferritas de bário.

O efeito da temperatura de calcinação na formação de Cu<sub>2</sub>Y-hexaferrita de bário foi avaliado pela técnica de difração de raios-X., tal como ilustra a Figura 4.



**Figura 4:** Difratogramas para as Cu<sub>2</sub>Y-hexaferritas de bário obtidas em diferentes temperaturas (Y, Y-hexaferrita de bário; M, M-hexaferrita de bário; S, Ferrita espinélio).

## 4 DISCUSSÃO

É possível observar, por intermédio dos difratogramas das Cu<sub>2</sub>Y-hexaferritas obtidas em diferentes temperaturas, que a formação da fase Y-hexaferrita origina-se das ferritas tipo espinélio e da hexaferrita tipo M. Bai et al.<sup>(7)</sup> afirmam que uma das etapas intermediárias da síntese da Y-hexaferrita de bário pode ser descrita da seguinte forma:



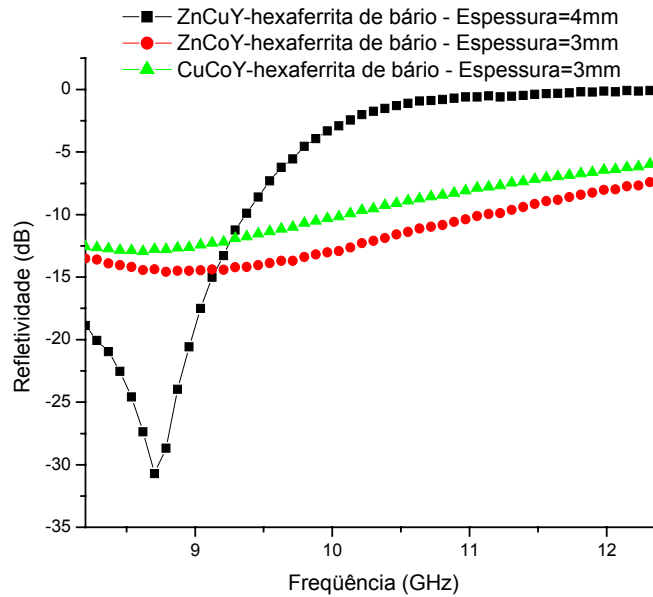
Utilizou-se a bem conhecida equação de Scherrer para o cálculo do valor estimativo do tamanho de cristalito das Y-hexaferritas de bário. Como padrão de difração foi utilizada uma amostra padrão de silício. Os resultados obtidos de tamanho médio de cristalito para o plano (110) dos pós das Y-hexaferritas de bário são apresentados na Quadro 2.

**Quadro 2** – Tamanho médio de cristalito dos pós de Y-hexaferritas de bário.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)	Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
Zn <sub>2</sub> Y-hexaferrita Ba	140	ZnCuY-hexaferrita de Ba	209
Cu <sub>2</sub> Y-hexaferrita Ba	305	ZnCoY-hexaferrita de Ba	139
Co <sub>2</sub> Y-hexaferrita Ba	70	CuCoY-hexaferrita de Ba	140

Observa-se que a Cu<sub>2</sub>Y-hexaferrita de bário apresenta maior tamanho de cristalito e que a adição do cátion Cu<sup>2+</sup> nas Zn<sub>2</sub> e Co<sub>2</sub>Y-hexaferritas de bário teve como consequência à elevação do tamanho de cristalito desses materiais. A substituição de Cu<sup>2+</sup> pelo Co<sup>2+</sup> aumentou os valores de permeabilidade complexa conforme previsto por Bai et al.<sup>(7)</sup>. Estes autores observaram também que: (a) a substituição do Co pelo Zn elevou a anisotropia magnética da Y-hexaferrita de bário, bem como reduziu o movimento das paredes de domínio magnético e deslocou o pico de ressonância para valores de frequência mais elevados; (b) a substituição do Co pelo Cu reduziu o valor da permeabilidade desta hexaferrita e também proporcionou a redução da sua temperatura de sinterização (no presente trabalho, a hexaferrita-Y não foi sinterizada, mas sim usada como pó moído após calcinação). Está claro, portanto, que pequenas variações de composição da Y-hexaferrita de bário, no contexto dos substituintes Co-Zn-Cu realmente existem consequências sensíveis às várias características microestruturais-elétrico-eletrônicas do produto que geram diversificadas propriedades.

Para efeitos comparativos, a Figura 5 apresenta as curvas de refletividade *versus* frequência considerando-se os melhores valores de atenuação da onda eletromagnética incidente.



**Figura 5** - Curvas da refletividade *versus* freqüência considerando-se os melhores valores de atenuação da onda eletromagnética.

O compósito que apresentou a melhor atenuação foi o ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi com espessura de 4,0 mm, cujo valor de refletividade foi de  $-30,7$  dB para a freqüência de 8,7 GHz, indicando que 99,98% da onda eletromagnética incidente foi atenuada.

## 5 CONCLUSÕES

- A temperatura eleita para a síntese dos pós de Y-hexaferritas de bário pelo método de combustão do gel de citrato foi de  $950$  °C, deste modo, bem inferior a empregada no método convencional de mistura de óxidos ( $1.100^{\circ}\text{C}$  a  $1.200^{\circ}\text{C}$ ).
- O tempo para o preparo do gel seco precursor foi consideravelmente reduzido em decorrência da utilização de vácuo pelo evaporador rotatório.
- A introdução do íon  $\text{Cu}^{2+}$  reduziu a temperatura de formação da Y-hexaferrita de bário para  $900^{\circ}\text{C}$ .
- A substituição de  $\text{Cu}^{2+}$  pelo  $\text{Co}^{2+}$  aumentou os valores de permeabilidade complexa conforme previsto por Bai et al.<sup>(7)</sup>
- As composições epoxídicas resultantes da incorporação simultânea de dois substituintes apresentaram os mais elevados valores de perda magnética verificados pelas curvas de  $\tan \delta_{\mu}$ , resultando em um bom desempenho como um RAM.
- O compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi com espessura de 4,0 mm apresentou maior atenuação das ondas eletromagnéticas (99,98 %), com refletividade de  $-30,7$  dB.
- A eficiência do método empregado para o cálculo dos valores de refletividade dos compósitos epoxídicos das Y-hexaferritas de bário foi corroborado pela medida direta de amostras por intermédio da utilização do guia de ondas em sistema fechado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, Ministérios da Marinha (IPqM) e da Aeronáutica (CTA), ao IF/UFRJ, ao NUCAT, ao CBPF, ao IME, ao IMAPEM/UFRJ, ao PEMM/COPPE/UFRJ e ao CETEM/MCT por terem permitido a realização dos muitos experimentos e análise para a concretização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 Caffarena, V.R., Estudo das propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo Z obtida pelo método do citrato. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, concluída em Fevereiro de 2004, xxviii + 230p.
- 2 Rich, B.R., Janos, L., Shunk works, London, Warner boosk, p.404, 1995, c1994.
- 3 Gregori, M.L., Synthesis and Characterisation of Barium Hexaferrite to be used as Microwave Absorber, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield, Inglaterra, 1997.
- 4 Pinho, M.S., Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano – IMAPEM/UFRJ, Brasil, 2002.
- 5 Verma A, Saxena A.K., Dube D.C., Microwave permnitivity and permeability of ferrite-polymer thick film, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 263, pp.228-234, 2003.
- 6 Rozenberg, Yu.I., Rozenberg, Y., Krylov, V., Velitsky, g., Schacham-Diamand, Y., Resin-bonded permanent magnetic films with out-of-plane magnetization for MEMS applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 305, 2, pp.357-360, 2006.
- 7 Bai, Y., Zhou, J., Gui, Z, Li,L., Effect of substitution on magnetization mechanism for Y-type Hexagonal Ferrite, Materials Science and Engineering, B103, pp.115-117, 2003.