Revista de acesso livre no site www.dema.ufcg.edu.br/revista



Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.5.3 (2010) 28-33 ISSN 1809-8797



Ferritas Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ dopada com samário: análise estrutural, morfológica e eletromagnética

A. C. F. M. Costa^{1*}; A. P. Diniz¹; K. M. S. Viana²; D. R. Cornejo³; R. H. G. A. Kiminami⁴

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande,

Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil.

²Escola de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

Campus Universitário Lagoa Nova, Caixa Postal 1524, CEP 59072-970, Natal - RN, Brasil.

³Universidade de São Paulo, Instituto de Física, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

⁴Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos – SP, Brasil

(Recebido em 16/08/2010; revisado em 07/12/2010; aceito em 10/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho propõe investigar a sinterização 1200°C/2h de ferrita $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ dopadas com 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm sintetizadas por reação de combustão para avaliar o desempenho como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. A influência da concentração de samário sobre a estrutura, morfologia e propriedades eletromagnéticas das ferritas foi avaliada. As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas magnéticas e medidas de refletividade na faixa de freqüência entre 8-12 GHz. Os resultados demonstraram que o aumento da concentração de samário acarretou uma diminuição do tamanho das partículas de todas as amostras estudadas, favorecendo, portanto, a obtenção de materiais com melhores valores de magnetização e refletividade, possibilitando o uso como absorvedores de banda estreita na freqüência entre 9-10 GHz.

Palavras-chave: Sinterização, ferrita Ni-Zn; samário; materiais absorvedores.

Abstract:

This paper proposes to investigate the sintering at 1200° C/2h of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ ferrite doped with 0.05; 0.075 e 0.1 mol of Sm synthesized by combustion reaction to evaluate the performance materials as absorbers of electromagnetic radiation. The influence of the concentration of samarium on the structure, morphology and electromagnetic properties of ferrites was studied. The resulting samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), magnetic measurements and reflectivity measurements in the frequency range between 8-12 GHz. The results showed that increasing the concentration of samarium caused a decrease in particle size of the samples, encouraging, therefore, to obtain materials with better values of magnetization and reflectivity, allowing for use as absorbers in narrow-band frequency between 9-10 GHz.

Keywords: Sintering, Ni-Zn ferrite; samarium; absorbing materials.

1. Introdução

As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, que devido às possíveis combinações de composições químicas e estruturais, podem ser utilizadas em aplicações como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética - MARE. As aplicações relacionadas a materiais capazes de absorver radiação eletromagnética -MARE - vão desde o revestimento externo de aviões militares, para torná-los imperceptíveis aos radares, até a blindagem interna de aeronaves civis, no isolamento dos cabos elétricos e na vedação das cabines de comando,

evitando interferências na instrumentação das aeronaves como as provocadas por aparelhos celulares. Os MAREs também podem ser utilizados em sistemas de comunicação para eliminar ondas eletromagnéticas indesejáveis, no revestimento interno de fornos de microondas, com o objetivo de impedir o vazamento de radiação e na blindagem magnética de marcapassos [1].

Sabe-se que, a utilização de partículas de ferritas dispersas em matriz não condutora, permite obter absorvedores para a faixa de microondas entre 1-12 GHz. Porém, as amostras de ferrita como sintetizadas (sem sinterização) apresentam na maioria dos casos partículas

^{*}Email: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. F. M. Costa)

muito finas, o que devido à redução da área de domínio magnético leva a valores de permeabilidade e magnetização inferior as amostras de ferrita policristalina, ou seja, sinterizadas ou calcinadas em temperaturas acima de 1000°C [2].

As ferritas podem ser consideradas como os "centros de absorção" de radiação eletromagnética mais antiga e mais utilizada na tecnologia de processamento de MARE. A busca por ferritas absorvedoras com maiores valores de permeabilidade, as ferritas moles como as de níquel-zinco e as duras como as hexaferritas de bário, têm sido avaliadas. Em freqüências abaixo da banda X, as ferritas moles, mesmo na forma de partículas dispersas em matriz não condutora, apresentam comportamento absorvedor em faixas de freqüências mais amplas que as ferritas duras [3].

Atualmente, com o objetivo de melhorar o desempenho das ferritas como centros absorvedores de radiação eletromagnética, a substituição de íons, assim como o efeito da temperatura de sinterização no crescimento das partículas tem sido amplamente estudada, de modo a ajustar a ferrita à faixa de frequências de interesse de aplicação do material absorvedor. Desta forma, alguns trabalhos que tem mostrado resultados relevantes nesta área, tais como:

Costa et al. (2009) [4], quando avaliaram a sintetização de ferritas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ por reação de combustão e o efeito da temperatura de sinterização no crescimento das partículas e na absorção na faixa de freqüência de 2 a 18 GHz, mostraram que as ferritas calcinadas a 1200°C/2h apresentaram atenuação de -7dB a 8GHz sendo adequada para uso como absorvedores de banda estreita.

Bueno et al. (2008) [5] em seus estudos, sintetizaram ferritas $Ni_{0,50}$ $Zn_{0,50}Fe_2O_4$ dopadas com Cu, Mn, Mg pelo método de precursor citrato-nitrato e obtiveram valores de -20,14 dB, -29,56 e -35,02 dB na faixa de frequência entre 8 a 12 GHz para a ferrite Ni-Zn sem dopante e com dopagem de Mn e Cu. A dopagem com Mg reduziu a absorção.

Silva et al. (2009) [6] reportaram o estudo da caracterização eletromagnética (medidas de permissividade, permeabilidade e refletividade), na faixa de 8,2 a 12,4 GHz, de absorvedores preparados pelo uso de uma hexaferrita de Ca,($[Ca(CoTi)_{0,2}Fe_{11,6}O_{19}]_{96,0}[La_2O_3]_{4,0}$), dopada intencionalmente com íons Co, Ti e La, visando favorecer a sua atuação como centro absorvedor de micro-ondas na banda X. Os resultados mostraram que para concentração de ferrita de $[Ca(CoTi)_{0,2}Fe_{11,6}O_{19}]_{96,0}[La_2O_3]_{4,0}$; com 40 a 80%, em massa, resultaram em valores de atenuação de -5,0 a -25,3 dB, que correspondem de 70 a 99,5% de atenuação da onda incidente.

Nesse sentido, visando contribuir para a consolidação da área de síntese por reação de combustão de ferritas do tipo espinélio, neste trabalho propomos investigar a sinterização 1200°C/2h de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ onde x = 0.05; 0,075 e 0,1 mol de Sm sintetizadas por reação de combustão e avaliar o desempenho como materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

2. Materiais e Métodos

O processamento da ferrita Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ foi realizado por meio do método de síntese por reação de combustão, envolvendo uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de níquel – Ni(NO₃)₂. 6H₂O (Merck), nitrato de zinco -Zn(NO₃)₂. 6H₂O (Merck), nitrato de ferro - Fe(NO₃)₃. 9H₂O (Merck), nitrato de samário - Sm(NO₃)₃. 9H₂O (Aldrich) e uréia – CO(NH₂)₂ (Synth). Todos os reagentes utilizados possuem pureza acima de 98%. Para a obtenção da ferrita com composição Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário) a solução redox de nitratos metálicos e uréia. preparadas de acordo com a composição estequiométrica, foi misturada em um becker tipo pirex e submetida ao aquecimento direto na placa quente, a temperatura aproximada de 600°C, até a ocorrência da autoignição (combustão). As amostras resultantes da síntese por reação de combustão foram sinterizadas a 1200°C/2h usando um forno JUNG 1400°C, sendo posteriormente peneiradas em malha 325 (45 µm) e submetidas a caracterização.

As amostras foram caracterizadas por: difração de raios-X usando um difratômetro SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K operando com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os dados de difração de raios-X foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho médio de cristalito (a partir da linha de alargamento de raios-X (d₃₁₁) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [7]; microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do microscópio Philips, modelo XL30 FEG para avaliação morfologica dos aglomerados após sinterização. Medidas magnéticas foram obtidas utilizando um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), operando em campo aplicado de -20000 até +20000. As perdas por histerese foram estimadas pela área da curva M-H. A análise e caracterização da absorção de radiação eletromagnética foram executadas em câmara para teste de material absorvedor de radiação.

As amostras utilizadas na caracterização eletromagnética foram preparadas por meio da mistura do pó de ferrita em uma matriz polimérica de resina epóxi, na proporção de 1:1, ou seja, 50% em massa, com espessura de 2 mm. O tempo de cura foi de aproximadamente 24 horas. O método de caracterização eletromagnética adotado baseia-se na técnica de medidas de refletividade em guia de ondas, no qual o material a ser caracterizado é posicionado em uma cavidade de guia de ondas, utilizando um acoplador direcional na faixa de freqüências entre 8 – 12GHz, marca Hewlett-Packard, modelo X752C, ligado a um analisador de espectro série 70000 (Hewlett-Packard) e a um gerador de sinais sintetizado 83752A (Agilent), cabos coaxiais de baixas perdas da empresa Adam Russel e Suhner, adaptadores coaxiais de baixas perdas da empresa Suhner, e um microcomputador PC, com interface GPIB (General Purpose Interface Bus).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X da ferrita $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário) após sinterizadas 1200°C/2h. Verifica-se que as amostras de ferrita Ni-Zn sem samário apresentaram apenas formação da fase ferrita Ni-Zn. Para estas amostras não foi possível observar, através do respectivo difratograma de raios-X, a presença de nenhuma fase secundária. As amostras de ferrita Ni-Zn dopadas com 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário mostraram formação da fase cristalina ferrita Ni-Zn e fase secundária, do SmFeO₃ (JCPDF 52-0278). A quantidade de segunda fase formada aumentou com a adição de samário no sistema.



Figura 1: Difratogramas de raios-X da ferrita Ni-Zn dopada com samário

De acordo com as características atômicas do samário (raio iônico 1,09 Å, eletronegatividade 1,17, valência +3 e estrutura cristalina romboédrica) verifica-se que estes íons tendem a substituir os íons de ferro trivalentes que estão localizados nos sítios octaédricos (coordenação 6) na rede do espinélio cujo raio iônico é 0,64 Å, estrutura cristalina ccc, valência +3 e eletronegatividade 1,83. Porém de acordo com as regras de Home-Rothery [8] para que ocorre substituição completa todas as regras têm que ser obedecidas. Neste caso, duas das regras que é a estrutura cristalina que devem ser a mesma e que a diferença entre os raios iônicos devem ser 15% não são estabelecidas. Os raios iônicos de ambos os elementos diferem em 41,3% no tamanho. Desta forma, a possibilidade da substituição dos íons de samário por ferro na rede do espinélio é bastante restrita. Como neste trabalho a quantidade de samário utilizada para substituir os íons de ferro foi entre 5 - 10% é esperado que apenas uma discreta quantidade dos íons de Sm³⁺ substitui-se os íons de Fe³⁺, e que o excesso dos íons de samário segregue levando a formação de segunda fase. Como a segunda fase observada nos difratogramas de raios-X foi o SmFeO3, significa que a introdução dos íons Sm3+ favoreceu nos sítios octaédricos a expulsão dos íons Fe³⁺, os quais reagem com o íons de Sm³⁺ excedente promovendo a formação do óxido de ferro-samário,

a qual aumentou com o aumento da concentração de samário no sistema.

A Tabela 1 apresenta o tamanho de cristalito das amostras de ferrita Ni-Zn-Sm com composição nominal $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm^{3+}), após sinterização a 1200°C/2h, calculados com base na equação de Scherrer.

Tabela 1: Tamanho de cristalito dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com samário com composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm^{3+})

$Sistema \\ Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_{x}O_{4}$	Tamanho de Cristalito (nm)
x = 0,0	76
x = 0,05	43
x = 0,075	66
x = 0,1	61

Observa-se por meio da Tabela 1 que o tamanho de cristalito das amostras de ferrita Ni-Zn dopada com samário variou entre 43-76 nm, e que, de forma geral, ocorreu uma leve redução do tamanho de cristalito com a adição de samário no sistema. O tamanho de cristalito é calculado com base na largura e meia altura do pico de difração principal $d_{(311)}$ para a fase majoritária, e no caso das amostras dopadas observou-se que a adição do samário levou a um aumento na segregação de segunda fase, isto possivelmente interferiu na formação da fase majoritária, alterando assim, levemente o tamanho de cristalito.

A Figura 2 ilustra a morfologia dos pós do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm^{3+}), após sinterização 1200°C/2h. De acordo com as micrografia, verificou-se a formação de agregados de formato irregular maiores que 1 µm para todas as amostras analisadas e que o aumento da concentração de samário não alterou a morfologia das amostras.

A Figura 3 exibe a dependência da magnetização (σ) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para as amostras Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário) após sinterização a 1200°C/2h. Por meio das curvas foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r ou S_r) e magnetização de saturação (M_s ou S_s).

De acordo com a Figura 3, pode-se verificar que todas as amostras Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO₄ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário) apresentaram ciclo *s x H* estreito, com comportamento de material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização). Observa-se ainda que o aumento da concentração de samário no sistema reduziu os valores de todos os parâmetros magnéticos avaliados. Teoricamente, isto já era esperado, pois o samário (Sm³⁺), apresenta magneto de Bohr 5µ_B, com momento do orbital 4f⁹ e ao substituir o ferro (Fe³⁺) com magneto de Bohr 5µ_B, mais com momento do orbital 3d⁵ nos sítios octaédricos, causa uma leve redução na magnetização teórica da rede espinélio da ferrita [9].



Figura 2: Micrografias obtidas por MEV mostrando a morfologia dos pós do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$: (a) x = 0,0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,075 e (d) x = 0,1

Os valores dos parâmetros de histerese para os pós correspondentes ao sistema $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm^{3+}), após sinterização temperatura de 1200°C/2h encontram-se na Tabela 2.



Figura 3: Curvas de histereses σ -H referentes aos pós do sistema Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO₄: (a) x = 0,0; (b) x = 0,05; (c) x = 0,075 e (d) x = 0,1

De uma forma geral, a adição do samário no sistema causou uma redução em torno de 18% dos valores de magnetização de saturação. Tais resultados estão em concordância com o que foi apresentado na literatura, visto que, conforme reportado, a introdução de samário diminuía levemente a magnetização do sistema. Além disso, foi observado que o aumento do teor de samário no sistema ferrita Ni-Zn, praticamente não alterou os valores do campo coercitivo e magnetização remanente, apresentando um aumento de 14% quando comparado o sistema com 0,05 mol de Sm^{3+} com os demais sistemas analisados, e, diminuiu levemente a área das curvas de histerese, sendo, portanto, um indício de redução das perdas magnéticas. Diante disso, estes materiais mostram-se adequados para serem utilizados como dispositivos magnéticos moles e como absorvedores de radiação eletromagnética.

A análise das propriedades absorvedoras de radiação eletromagnética das amostras ferrita Ni-Zn dopada com samário foi feita através da medição das perdas por refletividade. A Figura 4 ilustra as curvas de refletividade versus frequência para o sistema $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário) após sinterização a 1200°C/2h.

Tabela 2: Parâmetros de histerese dos pós correspondentes ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de Sm^{3+}), após sinterização na temperatura de 1200°C/2h.

Sistema Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe _{2-x} Sm _x O ₄	H_c (Oe)	σ_r (emu/g)	σ_s (emu/g)	σ_r / σ_s	W _B (emu/g x Oe)
x = 0,0	160,9	16,3	77,8	0,21	1588810
x = 0,05	187,7	16,5	66	0,25	1333900
x = 0,075	160,9	16,6	72, 4	0,23	1268970
$\mathbf{x} = 0, 1$	160,9	17,7	64,0	0,28	663562



Figura 4: Curvas de refletividade versus freqüência para o sistema ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_{2-x}Sm_xO_4$ (x = 0,0; 0,05; 0,075 e 0,1 em mol de samário)

Observou-se que o comportamento da curva de refletividade como função da freqüência muda com o aumento da concentração de samário. A amostra sem samário com tamanho de cristalito de 76 nm apresentou valor de refletividade máxima de -7 dB na freqüência de 8 GHz. Com o aumento da concentração de samário ocorreu uma redução no tamanho do cristalito e na magnetização de saturação, interferindo no comportamento da refletividade. Isto é, as amostras de ferrita Ni-Zn com 0,05 e 0,075 em mol de samário apresentam um valor de refletividade próximo a -3 dB na faixa de freqüências de 8 - 12 GHz, podendo ser utilizado como um absorvedor de banda larga. Porém para a amostra com 0,1 em mol de samário a maior refletividade foi de -7 dB, para uma freqüência entre 9 e 10 GHz), ou seja, o mesmo valor de atenuação da ferrita sem dopante, indicando que este material é adequado absorvedor para banda estreita.

4. Conclusões

Os resultados obtidos no decorrer deste trabalho demonstraram que:

• Todas as amostras resultaram na formação da fase espinélio inverso. Porém as amostras dopadas com samário favoreceram a formação da fase secundária, SmFeO₃. A quantidade de segunda fase aumentou com a adição de samário no sistema e reduziu levemente o tamanho de cristalito.

• A adição do samário no sistema causou uma leve redução dos valores de magnetização de saturação e na área de perda por histerese. Entretanto, praticamente não alterou os valores do campo coercitivo e magnetização remanente.

- A amostra de ferrita Ni-Zn com e sem dopagem de 0,1 mol de samário resultou em valores de atenuação de -7 dB para freqüência em torno de 9 e 10 GHz, sendo material promissor para uso como absorvedores de radiação eletromagnética de banda estreita. Para as amostras dopadas com 0,05 e 0,075 mol de samário a atenuação foi de -3dB para faixa de freqüência entre 2 – 12 GHz mostrou o material adequado como absorvedor de banda larga.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTA-Divisão de Materias pelos ensaios de atenuação, e ao CNPq, INCT-INAMI, RENAMI-CNPq pelo financiamento da pesquisa.

Referências

- [1] Drible no radar, Revista Pesquisa Fapesp, 93, 72, 2003.
- [2] Naito, Y. Ferrite Electromagnetic Wave Absorbers. Journal de physique IV, Colloque C1, Supplément au Journal de Physique III, C1-405 – C1-408, 1997.

- [3] 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 Magnetics*, 27, 6, 5462 – 5464, 1991.
- [4] Costa, A. C. F. M., Diniz, A. P. Silva, V. J., Kiminami, R. H. G. A., Cornejo, D. R., Gama A. M., Rezende, M. C., Gama, L. Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber. *Journal of Alloys and Compounds*, 483,563–565, 2009.
- [5] Bueno, A. R., Gregorib, M. L. Maria, Nobrega, C. S. Microwave-absorbing properties of $Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Me_{2x}Fe_2O_4$ (Me = Cu, Mn, Mg) ferrite–wax composite in X-band frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 864–870, 2008.
- [6] Silva, V. A., Pereira, J. J., Nohara, E. L., Rezende, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais

absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 1, 2, 255-269, 2009.

- [7] Li, Y.; Liu, R.; Zhang, Z.; Xiong; C. Synthesis and characterization of nanocrystalline BaFe_{9.6}Co_{0.8}Ti_{0.8}O₁₉ particles, *Material Chemical Physical*, 64, 256-259, 2000.
- [8] Callister, Jr., W. D. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, 2º ed. LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [9] O'Handley, R. C. Modern Magnetics Materials: Principles and Applications. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999.