

Refletividade de Fótons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn

Josiane de Castro Dias¹, Inácio Malmonge Martin^{2*}, Evandro Luís Nohara³, Mirabel Cerqueira Rezende⁴
¹Departamento de Física/Instituto Tecnológico de Aeronáutica/Centro Técnico Aeroespacial São José dos Campos – SP
²Universidade de Taubaté/UNITAU/DEE e IEFF/ITA/CTA
³Universidade de Taubaté/UNITAU/Departamento de Engenharia Mecânica, Taubaté, SP, Brasil and
⁴Divisão de Materiais/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, – SP, Brasil

Recebido em 18/07/2005. Versão final recebida em 12/12/2005.

Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) são constituídos de materiais dielétricos e/ou magnéticos, que quando processados de maneira conveniente promovem alta perda de energia em determinadas faixas de frequência. Esses materiais vêm sendo muito utilizados na área de telecomunicações, podendo-se citar as inovações nos setores de telefonia celular e antenas de transmissão e recepção. O presente trabalho aborda a caracterização eletromagnética, via medidas de refletividade, de tintas poliuretânicas processadas com negro de fumo e ferritas de NiZn e MnZn, visando as suas utilizações como MARE na faixa de frequências de 8 a 12 GHz. Estes materiais foram caracterizados pela técnica do arco NRL, difração de raios-X e espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados de atenuação da radiação incidente mostram que os melhores valores de atenuação da radiação (~70%) são obtidos quando a formulação possui, simultaneamente, partículas de negro de fumo e ferrita de MnZn. A análise dos resultados de difração raios-X mostra que as ferritas de NiZn e MnZn apresentam parâmetros cristalográficos bastante semelhantes, sugerindo que a composição química e o posicionamento dos elementos químicos no retículo cristalino são os fatores determinantes na alteração de suas propriedades magnéticas e, conseqüentemente, das características de impedância do MARE processado.

Palavras-chave: material absorvedor de radiação eletromagnética, ferritas, tintas poliuretânicas.

Radar absorbing materials are those whose electrical and magnetic properties have been altered to allow absorption of microwave energy at discrete or broadband frequencies. These materials have been used in several areas, including the telecommunication field with their innovations: the cellular telephones and the reception/transmission antennas. The purpose of the present work is to show a review about ferrites used in the processing of the radar absorbing materials and the reflectivity results of the polyurethanic coatings in the range of 8 – 12 GHz. The results show that the best values of radiation attenuation (~70%) are obtained when the polyurethanic formulation contains, simultaneously, carbon black and ferrites particles. This result indicates that the formulation produces a continuous phase, improving the interaction among the conductor particles. In this case the ferrite is the absorption center of the incident radiation and the carbon black, with its electrical conductivity, favors the energy loss as heat.

Keywords: Ferrites, coatings, radar absorbing materials and microwave absorbers.

I. INTRODUÇÃO

Em decorrência dos avanços tecnológicos, o uso da radiação eletromagnética na faixa de microondas tem se tornado intenso nos últimos anos, principalmente na área de telecomunicações, podendo-se citar as inovações nos setores de telefonia celular, antenas de transmissão e recepção e sistemas de comunicação e de segurança empregados em aeronaves, navios, automotivos e outros. Como conseqüência, o nível de ruído dessa radiação no meio ambiente tem aumentado de maneira contínua. Com o objetivo de eliminar ou atenuar os níveis de radiação eletromagnética, em diferentes ambientes, tem ocorrido uma grande expansão no desenvolvimento de materiais, que possuam a característica de absorver a radiação incidente transformando-a em energia térmica.

Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE), em geral, são constituídos de materiais dielétricos e/ou magnéticos, que quando processados de maneira con-

veniente promovem alta perda de energia em determinadas faixas de frequências. A apresentação dos MARE pode variar de placas rígidas de polímeros à base de poliisopreno, neopreno, mantas flexíveis de borracha, tintas com bases de resinas epóxi, fenólicas e poliuretânicas e espumas de precursores naturais e sintéticos. Esses materiais possuem em sua formulação aditiva com características que facilitam a absorção de radiação eletromagnética, por exemplo, ferritas, polímeros condutores e partículas de carbono, denominados de centros absorvedores de radiação eletromagnética[1-5]. Os MARE atenuam a radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda, em função da combinação dos diferentes tipos de MARE, chegando a materiais multicamadas, conhecidos como absorvedores tipo Jauman[2]. Quando os MARE absorvem simultaneamente os campos magnético e elétrico são chamados de materiais absorvedores híbridos[2].

As propriedades de interação da onda eletromagnética com a estrutura do material envolvido, esta relacionada não apenas com as propriedades intrínsecas dos seus constituintes, mas, também, com a geometria dos objetos onde está aplicado o MARE. O presente trabalho mostra conceitos básicos da tecnologia de materiais absorvedores de radiação, evidenciando

*martin@ita.br

alguns aspectos da física e química, de um centro absorvedor de radiação em partícula, as ferritas. Os resultados da refletividade e atenuação da radiação incidente na faixa de 8 a 12 GHz, obtidos com revestimentos processados à base de resina poliuretânica e ferritas de NiZn e MnZn, constitui o principal objetivo deste trabalho.

II. CARACTERÍSTICAS DO MARE

Dentre as propriedades dos materiais absorvedores, as mais importantes estão relacionadas com as suas características dielétricas e magnéticas, quais sejam, a permissividade (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ) do material envolvido na pesquisa. Essas medidas apresentam uma correlação direta com as características de absorção do MARE e estão baseadas no fato de que alguns compostos absorvem energia dos campos eletromagnéticos que os atravessam. A partir da componente imaginária do índice de refração do material, o qual inclui os efeitos dos campos magnético e elétrico, é possível avaliar a dissipação de energia no material como calor. Para a faixa de rádio-frequência, as perdas são resultantes de inúmeros efeitos que ocorrem nos níveis atômico e molecular. Para uma grande parcela de materiais absorvedores do campo elétrico, as perdas são conseqüências da condutividade do material, enquanto que para os materiais absorvedores do campo magnético, a rotação do *spin atômico* e magnetização dentro dos domínios são os principais mecanismos de perdas[2]. Na prática são considerados apenas os efeitos cumulativos das perdas e, portanto, é suficiente relacionar todos os seus mecanismos com a permissividade e a permeabilidade do material[2].

Essas grandezas físicas podem ser expressas na forma complexa:

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r \quad (1)$$

e

$$\mu_r = \mu'_r - i\mu''_r \quad (2)$$

onde, ϵ_r e μ_r são a permissividade e a permeabilidade relativas, respectivamente, as quais estão normalizadas pelos valores no vácuo ϵ_0 e μ_0 . As partes reais das grandezas, ϵ'_r e μ'_r , estão relacionadas com a energia armazenada, enquanto que as partes imaginárias, ϵ''_r e μ''_r , estão relacionadas com as perdas. Como, para os absorvedores elétricos os mecanismos das perdas estão relacionados com a condutividade, σ , do material, é conveniente expressá-los em termos de ϵ''_r :

$$\epsilon''_r = \sigma/\omega\epsilon, \quad (3)$$

onde: ω é a frequência de radiação.

De forma equivalente, pode-se expressar as grandezas físicas complexas na notação polar:

$$\epsilon_r = |\epsilon_r| e^{i\delta} \quad (4)$$

e

$$\mu_r = |\mu_r| e^{i\delta_m} \quad (5)$$

onde: δ e δ_m são os argumentos das tangentes de perdas elétrica e magnética, dados por:

$$tg\delta = \epsilon''_r/\epsilon'_r \quad (6)$$

e

$$tg\delta_m = \mu''_r/\mu'_r \quad (7)$$

O índice de refração n do material é a razão entre o número de onda, k , característico da onda que se propaga no interior do material e o número de onda, k_0 , característico de propagação da onda no vácuo, isto é,

$$n = k/k_0 = \sqrt{\mu_r\epsilon_r} \quad (8)$$

onde: $k_0 = \omega\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$.

Da mesma forma, as grandezas físicas permissividade e permeabilidade relativas definem a impedância intrínseca, Z , do material:

$$Z = Z_0\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \quad (9)$$

onde: Z_0 é a impedância no vácuo, resultando em um valor de impedância intrínseca de, aproximadamente, 377Ω .

A impedância intrínseca é o valor notado pela onda eletromagnética de incidência normal no material. Em aplicações práticas, uma camada de material dielétrico está aplicada sobre uma superfície condutora e a impedância normalizada η é dada por:

$$\eta = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} tgh(-k_0d\sqrt{\mu_r\epsilon_r}) \quad (10)$$

sendo: d a espessura da camada do material dielétrico. A impedância normalizada pode ser usada para calcular o coeficiente de reflexão do material R ;

$$R = \frac{\eta - 1}{\eta + 1} \quad (11)$$

sendo: R um número complexo que tem sua magnitude entre 0 e 1. Esse coeficiente de reflexão também pode ser expresso na escala de decibéis:

$$|R|(dB) = 20\log_{10}|R| \quad (12)$$

Desta forma, a obtenção do MARE envolve a tecnologia de combinação de materiais, de modo que o $|R|$ permaneça o menor possível, em uma ampla faixa de frequências. Para

isso, resultados satisfatórios na associação de substratos, normalmente poliméricos, e centros absorvedores têm sido obtidos com o uso de materiais carbonosos e/ou ferritas de microondas e/ou polímeros condutores[4,6].

Como metodologia para avaliar a eficiência de um MARE utiliza-se a absorção do sinal emitido por uma fonte, previamente calibrada, através de medidas de refletividade do objeto em estudo, isto nas mesmas condições. Isto é sempre feito considerando-se um intervalo de frequência da radiação incidente[2,6,7], e a correlação existente entre valores de atenuação da radiação com a porcentagem da energia absorvida[2].

III. FERRITAS

As ferritas, constituídas à base de Fe_2O_3 são consideradas os centros de absorção da onda eletromagnética incidente num material, mais utilizados na tecnologia de processamento de materiais absorvedores de radiação. Porém, a composição desses óxidos cerâmicos e o estabelecimento dos parâmetros do tratamento térmico de sinterização influenciam fortemente na característica de absorção de microondas por esses aditivos[8,9]. As propriedades das ferritas que afetam as suas aplicações no processamento de MARE são as relacionadas às características intrínsecas como a permeabilidade magnética, permissividade, saturação magnética e a temperatura Curie, somadas às suas características microestruturais, como porosidade e tamanho de grãos[10]. Os diferentes tipos de cátions e as suas localizações preferências no retículo cristalino têm um papel fundamental, explicando as características físico-químicas e definindo as aplicações das ferritas para diferentes faixas de frequências. Os fatores que influenciam a distribuição dos íons na rede cristalina são a energia eletrostática de ligação, também conhecida como energia de Madelung, e está relacionada com o parâmetro que dá as posições dos átomos de oxigênio no cristal e a energia de estabilização do campo cristalino[3].

A estrutura das ferritas a classifica em quatro grupos: espinélio, hexagonal, granada e ortoferritas[11], esse último como subdivisão do granada. Essas são classificadas quanto ao seu desempenho magnético em: moles, duras e ferritas de microondas.

As ferritas com estrutura espinélio apresentam como componentes secundários metais de transição bivalentes ou trivalentes e fórmula geral $\text{MeO.Fe}_2\text{O}_4$, onde M pode ser íons bivalentes como Mn, Ni, Co, Zn, Fe, Mg, e Cu. Essas ferritas cristalizam com 8 átomos por célula unitária, sendo ferrimagnéticas[9,12,13]. A estrutura oferece muitas possíveis combinações de cátions que poderão balancear as cargas -8 dos íons de oxigênio. As mais importantes são as (+2, +3) ferrosespinélios, em que o Fe_2O_3 é o maior componente. Dentre os diferentes tipos de ferritas, as do tipo espinélio são bastante utilizadas como centros de absorção no processamento de materiais absorvedores de radiação[9,13].

As propriedades magnéticas das ferritas estão relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos íons de metal de transição. Nessas camadas, os números quânticos orbitais e

de spin dos elétrons desemparelhados se combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons. A soma desses momentos dará o momento magnético do átomo[2,3,14].

IV. INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A escolha da estrutura cristalina e a quantidade de íons magnéticos afetam muitas as características cristalinas e aplicações das ferritas. Para o caso de ferritas de uso na região de microondas a estrutura tipo cúbica espinélio é utilizada, nesta existe uma pequena preferência no momento magnético em uma direção cristalográfica (baixa energia anisotrópica magnetocristalina), aumentando a sua permeabilidade. A otimização do conteúdo químico, particularmente de ferro, é um outro parâmetro para o aumento da permeabilidade. A escolha apropriada de íons divalentes faz com que o momento magnético da ferrita espinélio aumente, aumentando a sua saturação magnética atendendo, assim, a sua aplicação como aditivo no processamento de MARE[12]. Por outro lado, as ferritas hexagonais têm uma preferência na direção uniaxial cristalográfica (alta energia anisotrópica magnetocristalina), retendo a magnetização naquela direção, tornando-as como ímãs permanentes[9]. O mecanismo aqui proposto para explicar o comportamento de determinadas ferritas como centros absorvedores de microondas envolve a perda da energia dos campos elétrico e magnético da onda na orientação dos spins eletrônicos e atômicos da sua estrutura. Uma composição contendo ferritas não magnetizadas, que apresenta absorção da onda, pode destacar comportamento contrário, quando a mesma composição da ferrita está magnetizada. Esta condição da ferrita não permite a entrada da onda, impedindo a troca de energia onda-material. Um estudo mais pormenorizado e com dados quantitativos sobre este tipo de interação está sendo realizado por Pimentel, G, IC-CNPq, ITA, 2005.

V. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Obtenção dos revestimentos

O material em estudo foi obtido como um revestimento a partir da mistura de um polímero poliuretânico (PU) à base de resina ftálica comercial[15] e aditivos. Como aditivos foram utilizados negro de fumo (NF) tipo BP 2000, fornecido pela Cabot S.A., com tamanho médio de partícula de 12nm, área superficial de 1500 g/m^2 e massa específica de 0,14 g/cm^3 e ferritas NiZn (tratamento térmico de sinterização a 1020°C em atmosfera oxidante, com tamanho médio de partícula de 4,60 μm) e MnZn (tratamento térmico de sinterização a 1390°C em atmosfera de nitrogênio, com tamanho médio de partícula de 4,8 μm), da empresa Imag Ind. e Com. de Produtos Eletrônicos Ltda. O tamanho médio de partícula foi determinado por análise granulométrica, utilizando-se o aparelho Sharples Micromerograph. As referidas ferritas foram caracterizadas quanto à suas estruturas cristalográficas

utilizando-se um difratômetro de raios-X da marca Philips®, modelo PW1830, com uma tensão de 40 kV e corrente de 20mA. As amostras para esta análise apresentavam tamanho de partículas inferior a 200 mesh.

A determinação das temperaturas Curie das duas amostras de ferritas foi realizada utilizando-se um analisador termogravimétrico com campo magnético aparente de aproximadamente 40 A/m (rms) na frequência de 333 Hz, sob atmosfera de argônio.

A determinação qualitativa da composição química das ferritas envolveu análises por via úmida, com abertura ácida (HCl) seguida de análises por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento Varian®, modelo SPECTR-RA-20 PLUS.

As tintas foram obtidas com agitador mecânico a 500 rpm, baseando-se em formulações já estabelecidas em trabalhos preliminares[2,3], nas proporções apresentadas na Tabela I. Estas formulações são as que apresentaram os melhores valores de atenuação da radiação incidente entre várias formulações avaliadas. Após a homogeneização das formulações essas foram aplicadas em placas de alumínio 2024 de (30 x 30) cm, utilizando-se a técnica convencional de pintura por brocha e/ou rolo. A completa polimerização do revestimento aplicado na placa foi obtida em estufa a 60 °C, por 40 min. A espessura média dos revestimentos foi de 0,5 ± 0,1mm. O controle da espessura foi realizado utilizando-se um estereoscópio óptico e por ultra-som segundo a norma ASTM-1005. A concentração de negro de fumo foi fixada em 1%, pois acima deste valor a formulação torna-se muito viscosa, de difícil homogeneização e difícil aplicação na placa de alumínio, como detalhado na literatura[2].

Tabela 1. Formulação dos revestimentos com as ferritas MnZn e NiZn (% em massa).

Formulação	PU	NF	Ferrita
Referência	100	0	0
MnZn	39	1	60
NiZn	49	1	50

B. Caracterização do revestimento

A caracterização do revestimento foi realizada por medidas de refletividade das ondas utilizando-se a técnica do arco (*Naval Research Laboratory*) NRL, adaptado com antenas de 8 - 12 GHz (Figura 1)[4, 6,16]. O material de referência para as medidas foi uma placa de alumínio polido posicionado no centro do arco, sendo considerada como um material refletor ideal de referência (100% de reflexão, ou seja, 0% de atenuação da radiação incidente). A placa de alumínio revestida com a tinta em estudo é posicionada no centro do arco, no mesmo local da placa de referência. A atenuação da radiação incidente é obtida pela diferença entre as medidas das placas de referência e da revestida com a tinta. Para cada formulação preparada foram obtidas três placas de alumínio revestidas.

A aferição das medidas efetuadas no arco NRL foi realizada medindo-se materiais absorvedores comerciais de referência da Empresa Cummings. Esses materiais são absorvedores do tipo Jauman, consistindo de placas de espuma de poliuretano aditadas com partículas de carbono, com espessura variando de 2 a 20 mm, muito utilizados no interior de câmaras anecóicas. Os erros nas medidas efetuadas foram assim determinados experimentalmente, ficando sempre inferiores a 1% na faixa de frequência em estudo.

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Análise por espectrofotometria de absorção atômica

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos na análise por espectrofotometria de absorção atômica, podendo-se observar que a amostra NiZn apresenta como principais elementos Fe (51,4%), Zn (9,81%), Ni (9,14%), Mn (1,90%) e Co (7,70.10⁻¹%). Estes dois últimos, provavelmente, presentes como aditivos da formulação e os elementos restantes, em menores concentrações, devem estar presentes como impurezas, provenientes dos próprios óxidos utilizados como matérias-primas.

Tabela 2. Composição percentual dos principais elementos determinados por absorção atômica nas ferritas NiZn e MnZn.

Elementos	Ferrita NiZn (%)	Ferrita MnZn (%)
Fe	51,4	51,6
Al	9,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²
Co	7,70.10 ⁻¹	4,00.10 ⁻³
Ni	9,14	2,00.10 ⁻²
Cr	6,00.10 ⁻²	3,00.10 ⁻²
Cu	2,00.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³
Zn	9,81	8,70
Mn	1,90.10 ⁻¹	11,6
Mg	1,30.10 ⁻¹	4,30.10 ⁻¹

A presença majoritária dos elementos Fe, Zn e Ni confirma que esta amostra trata-se de uma ferrita NiZn. A amostra identificada como ferrita MnZn é composta principalmente pelos elementos Fe (51,6%), Zn (8,70%), Mn (11,6%) e Mg (4,30.10⁻¹%), tendo aproximadamente 0,09% de impurezas. Os elementos confirmam que este aditivo é uma ferrita MnZn, com a provável presença de magnésio como aditivo de sinterização, ou mesmo como impureza.

Considerando-se os elementos majoritários das referidas composições tem-se que, provavelmente, as ferritas analisadas apresentem as seguintes relações estequiométricas da fase majoritária:



No entanto vale ressaltar que, no processamento de ferritas, outras fases, além da prevista na formulação inicial, podem estar presentes em menores quantidades e com várias possibilidades de estequiometrias e de arranjos cristalinos. Essas

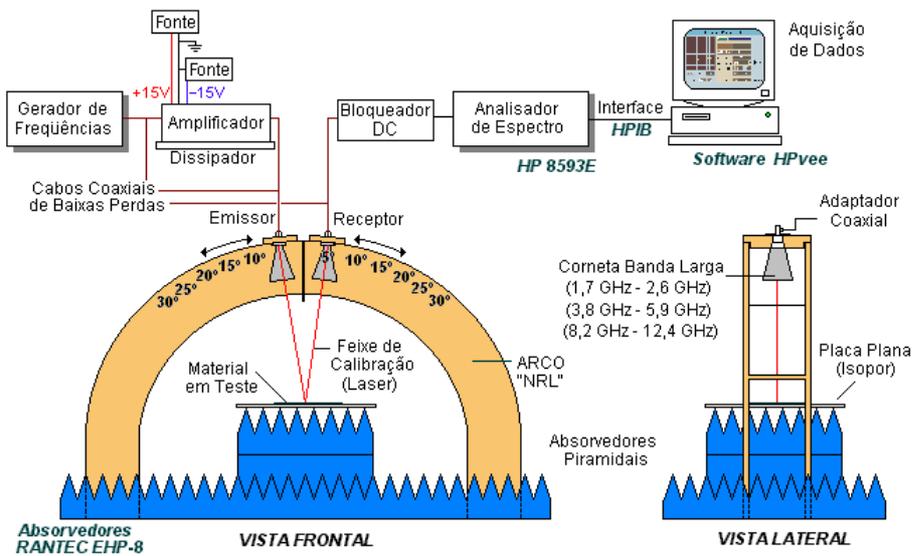


FIG. 1: Esquema do arco NRL indicando a estrutura ao longo da qual um par de antenas é posicionado, com a amostra em teste posicionada no centro do arco.

fases secundárias podem ser formadas devido às alterações nas condições de processamento e à presença de impurezas ou de aditivos na mistura dos óxidos metálicos, utilizados como matérias-primas, formando uma mistura de fases [17,18].

B. Difração de raios-X

As ferritas foram caracterizadas quanto à sua provável estrutura cristalográfica via análises por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos para as amostras de NiZn e MnZn estão apresentados na Figura 2. A Tabela 3 apresenta os dados de literatura[19] das ferritas de níquel, zinco, manganês e ferro, referentes aos parâmetros cristalográficos obtidos por difração de raios-X. Nesta tabela observa-se a relação I/I_0 , referente à porcentagem relativa entre a intensidade de um determinado pico pela intensidade do maior pico; a distância entre os parâmetros de rede (d em Å) e os parâmetros cristalográficos (hkl).

Os parâmetros cristalográficos, em particular a distância dos parâmetros de rede (d), encontrados na literatura[19] para as ferritas $Ni,ZnFe_2O_4$ e $Mn,ZnFe_2O_4$ são muito próximos com os observados na Tabela 3, mostrando que a análise por difração de raios-X indica a formação de diferentes fases dos tipos de ferritas em estudo sem, no entanto, dar subsídios para diferenciar as fases constituintes. A Tabela 4 mostra os parâmetros cristalográficos das amostras de ferritas usadas no presente trabalho.

Correlacionando-se os valores das Tabelas 3 e 4 conclui-se que a amostra de ferrita NiZn apresenta parâmetros cristalográficos coincidentes com os das ferritas $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ e $FeFe_2O_4$. A sobreposição destes valores não permite separar de maneira sistemática as prováveis fases secundárias constituintes da ferrita e nem mesmo afirmar se ocorreu ou não a formação de magnetita durante o tratamento

térmico de sinterização.

A partir desta análise tem-se que estas ferritas apresentam a fórmula básica MFe_2O_4 , podendo M ser substituído por Ni, Zn, ou ambos elementos. No caso de melhor detalhar a composição desta ferrita seria necessário realizar a determinação quantitativa de Fe(II) e Fe(III) por via úmida, para auxiliar na separação das fases constituintes desta amostra. Conforme apresentado na literatura[3,20,21,22], a composição química desta ferrita mostra que esta pertence à classe espinélio, com provável aplicação como centro de absorção de radiação eletromagnética na formulação de absorvedores na faixa de microondas[23,24-26].

Analisando-se a Figura 4 observa-se a presença de um provável pico de menor intensidade, de óxido de manganês ($2\theta = 43^\circ$), que pode ter sido utilizado como aditivo na formulação desta ferrita ou estar presente devido à contaminação das matérias-primas utilizadas. Ocorre, também, a presença de picos de menor intensidade, que segundo a literatura[27] podem ser atribuídos à presença de Fe_2O_3 , sugerindo que este óxido foi adicionado em excesso na composição inicial dos pós, não se combinando com os outros óxidos durante o tratamento térmico de sinterização.

Fazendo-se uma correlação análoga à realizada para a ferrita NiZn, dos dados de literatura e dos obtidos experimentalmente, pode-se concluir que a amostra de MnZn apresenta parâmetros de rede característicos destas amostras. Porém, mais uma vez, os parâmetros relativos às prováveis fases constituintes destas amostras são muito próximos, inviabilizando a identificação de cada fase separadamente. A análise do difratograma da Figura 5 confirma que a ferrita MnZn apresenta a presença de óxido de magnésio, que pode ter sido utilizado como aditivo de sinterização ou estar presente como impureza. Observa-se, ainda, a presença de Fe_3O_4 . Estes resultados mostram tratar-se de uma ferrita de MFe_2O_4 , onde M pode ser Mn, Zn ou ambos, com a provável presença con-

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos das ferritas de níquel, zinco, manganês e magnésio[19].

Ferrita	ZnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄
Nome	Óxido de ferro zinco - Franklinita	Óxido de ferro (III) níquel - Trevorita	Óxido de ferro (III) manganês - Jacobita	Óxido de ferro- magnetita
Sistema	Cúbico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Número da ficha	22-1012	10-325	10-319	19-629
Condições de preparação	Temperatura: 700 - 800 ° C	Temperatura: 1400 ° C, oxidante	Temperatura: 1100 ° C	-

Tabela 4 - Parâmetros cristalográficos das ferritas NiZn e MnZn estudadas no presente trabalho.

Ferrita	Ferrita NiZn	Ferrita MnZn
Sistema	Cúbico	Cúbico
Condições de preparação segundo o fabricante	Temperatura: 1020 ° C, oxidante	Temperatura: 1390 ° C, atmosfera de N ₂

junta da fase minoritária de MgFe₂O₄. Neste caso, esta ferrita também é do tipo espinélio.

C. Temperatura Curie

As temperaturas Curie foram determinadas utilizando-se um analisador termomagnético que mede a evolução da susceptibilidade magnética do material durante o aquecimento e o resfriamento. Neste tipo de medida, não normalizado, define-se como temperatura Curie a temperatura aonde ocorre a máxima derivada da curva de susceptibilidade em função da temperatura [28]. O instrumento utilizado determina a susceptibilidade em unidades arbitrárias, pois mede a variação do fluxo magnético induzido, mas não é possível determinar a polarização magnética.

As determinações de susceptibilidade magnética foram realizadas no aquecimento, entre 25 e 700 ° C, e no resfriamento, Figuras 4 e 5. A análise destas figuras mostra que houve boa repetitividade de resultados em duas determinações independentes de cada amostra no aquecimento. No entanto, o comportamento no resfriamento não foi o desejável, provavelmente por alteração da amostra em alta temperatura.

A análise da Figura 4 mostra que a ferrita de NiZn não apresentou transições magnéticas definidas inviabilizando, com isto, a determinação da temperatura Curie da amostra. Esta análise confirma que a ferrita de NiZn apresenta múltiplas fases, como observado nas análises por difração de raios-X. No entanto, deve-se considerar que somente o conhecimento da temperatura Curie de uma amostra não é informação suficiente para identificar o tipo de ferrita, pois esta propriedade varia com a formulação e com estequiometria da amostra, necessitando de outras análises como difração de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica e análises térmicas diferenciais. No caso particular da ferrita de Ni_{0,7}Zn_{0,3}O.Fe₂O₃ esta apresenta valores de temperatura Curie da ordem de 450 ° C [28].

A análise da Figura 5 mostra que a amostra de ferrita MnZn apresenta duas transições magnéticas, uma a 170 ° C e outra entre 450 e 460 ° C. Isto indica que a amostra é uma mistura

de dois tipos diferentes de ferrita. Segundo a literatura[28], ferritas de MnZn possuem temperatura Curie da ordem de 170 ° C, confirmando que esta amostra possui uma fase referente à ferrita de MnZn, a outra transição indica a presença de mais uma fase. A completa identificação desta fase necessitaria de análises térmicas diferenciais.

D. Medidas de refletividade

A Figura 6 apresenta o comportamento da matriz de poliuretano pura (formulação de referência – Tabela 1) utilizada no presente trabalho, quando aplicada na placa metálica e caracterizada quanto à sua refletividade. A análise da curva de refletividade obtida com essa matriz polimérica pura mostra que o poliuretano em uso não contribui para atenuar o sinal da radiação no intervalo de frequências em estudo. Este comportamento permite que o estudo da influência de diferentes porcentagens de aditivos de ferritas nas formulações seja realizado, sem ter a base polimérica como interferente.

As Figuras 7a e 7b são representativas das curvas de refletividade obtidas para as formulações das tintas poliuretânicas com as ferritas de MnZn e NiZn, respectivamente (Tabela 1). A análise da Figura 7b mostra que a atenuação média obtida para a formulação com a ferrita de NiZn, de composição PU/NF/ferrita: 49/1/50, respectivamente, é de 4 dB, correspondendo, segundo a referência 2, a valores médios de absorção da radiação incidente de 65%. A análise desta curva confirma que o revestimento processado apresenta o comportamento típico de um absorvedor de banda larga.

A análise da Figura 7a mostra que a formulação obtida com a ferrita MnZn, com o tamanho médio de partículas de 4,80 μm, apresenta comportamento semelhante ao observado para as tintas preparadas com a ferrita NiZn. No entanto, a ferrita de MnZn mostrou-se mais eficiente na atenuação da radiação, como pode ser verificado na Tabela 1 e na Figura 7a, representativa desta formulação. No caso das formulações com a ferrita de MnZn observou-se que a concentração de saturação da ferrita na absorção da radiação foi superior (60% em massa) à obtida para as formulações com a ferrita de NiZn (50% em massa). Para esta formulação de tinta ocorreu uma atenuação da radiação incidente em torno de 7 dB, correspondendo à absorção média de 80% (2) Comparando-se as duas formulações verifica-se que a formulação obtida com a ferrita de MnZn foi mais eficiente na atenuação da radiação incidente.

Vale ressaltar que, as formulações apresentadas neste trabalho são resultados de estudos anteriores [2,29] e representam as melhores formulações de tintas com as respecti-

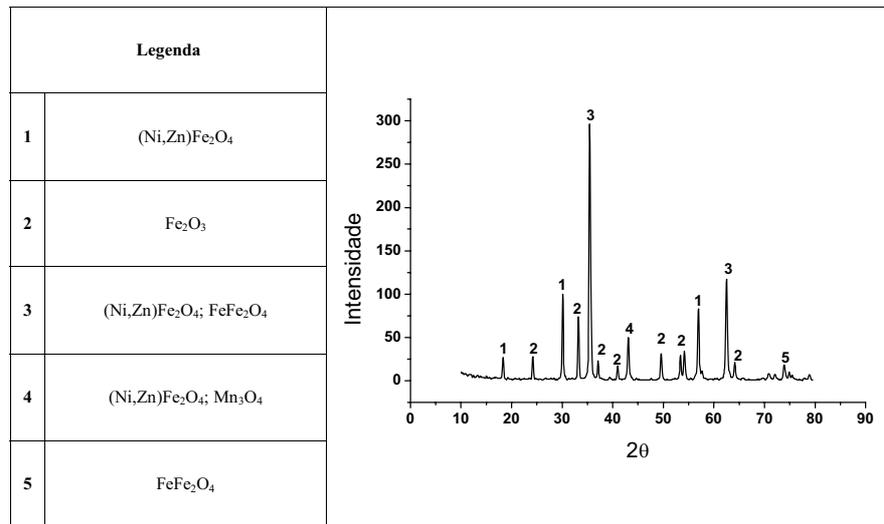


FIG. 2: Difratoograma de raios-X da ferrita NiZn utilizada no revestimento poliuretânico.

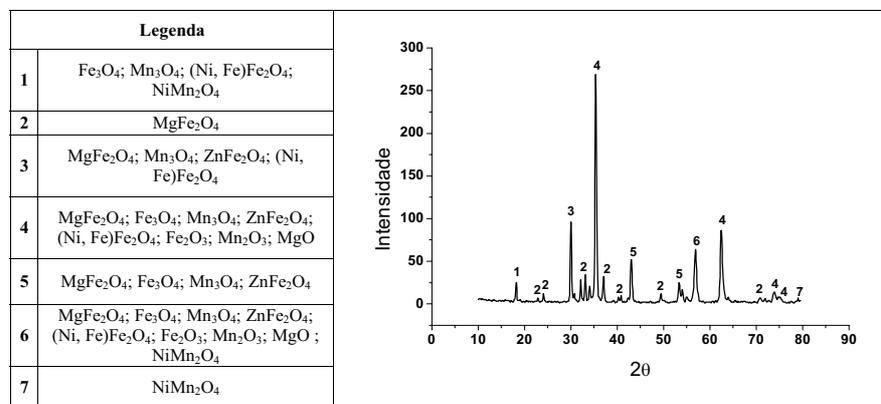


FIG. 3: Difratoograma de raios-X da ferrita MnZn utilizada no revestimento poliuretânico.

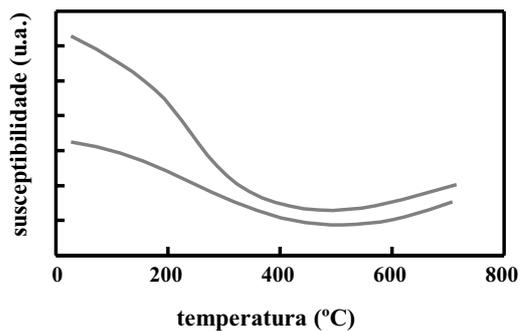


FIG. 4: Análise termomagnética de duas amostras da ferrita de NiZn.

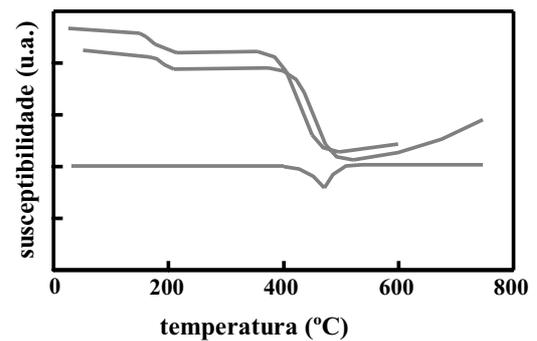


FIG. 5: Análise termomagnética de duas amostras da ferrita de MnZn.

vas ferritas. A análise da Tabela 1 mostra, também, que as formulações estudadas também possuem a presença de negro de fumo. A incorporação deste segundo aditivo também já tinha sido avaliada anteriormente, aonde foi observado que

a formulação que não possuía a incorporação do negro de fumo diminuía significativamente a atenuação da radiação in-

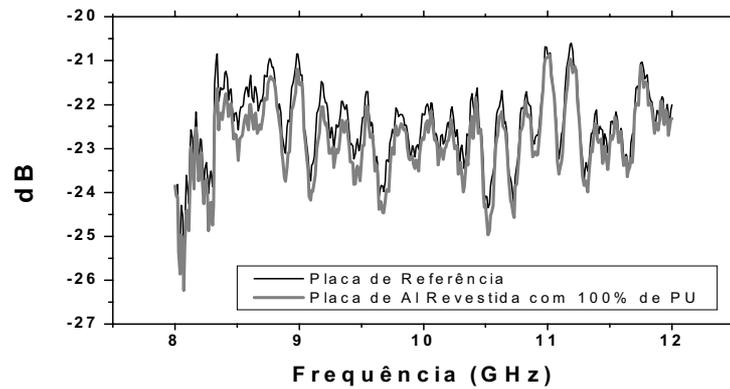


FIG. 6: Curvas de refletividade (atenuação em dB versus faixa de frequência) do polímero poliuretânico puro.

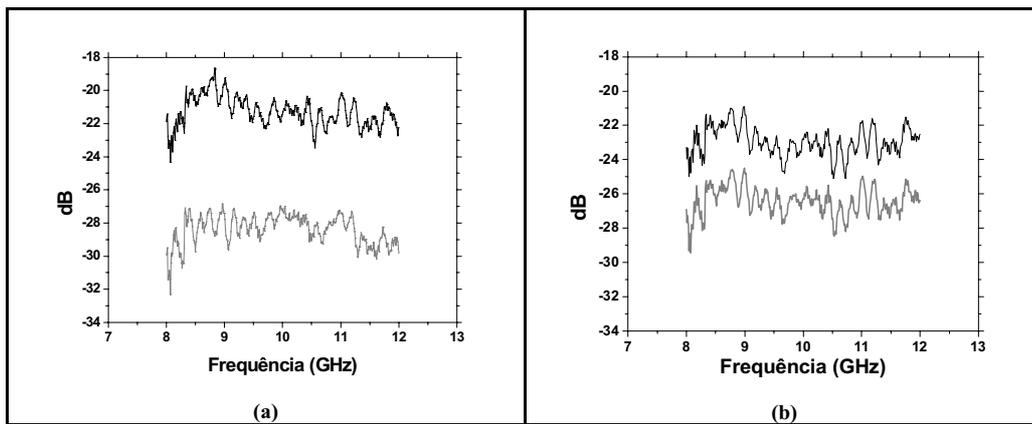


FIG. 7: Curvas de refletividade (atenuação em dB versus faixa de frequência) das formulações com ferrita de MnZn (a) e NiZn (b). Curvas em preto referem-se à placa de referência (Al) e as cinzas às placas de Al revestidas com as formulações em estudo.

cidente. Em sendo assim, foi verificado que existe sinergia entre os dois aditivos, quando estes são utilizados em conjunto, fazendo com que o revestimento passe a atuar como um MARE mais adequado para a faixa de frequências de 8-12 GHz. Esse efeito deve-se, provavelmente, ao fato da ferrita, negro de fumo e a base de poliuretano formarem uma fase contínua, melhorando, com isso, o contato entre as partículas condutoras. Neste caso, a ferrita atua provavelmente como o centro de absorção do campo magnético e o negro de fumo, com suas características de condutividade elétrica, formando caminhos de condução elétrica estreitos e homogêneos [18], favorecendo a perda da energia incidente no transporte de carga no material na forma de calor.

Correlacionando-se os dados de refletividade, com os obtidos nas análises por difração de raios-X e espectrofotometria de absorção atômica, verifica-se que as duas formulações apresentam curvas de refletividade com perfis diferenciados e com valores de atenuação também diferentes. No entanto, a análise dos dados de difração de raios-X realizada na Tabela 4 não revela diferenças significativas nos parâmetros cristalográficos avaliados (hkl, I/I₀). Estes resultados obtidos mostram que o comportamento de uma ferrita, quando utilizada no processamento de materiais absorvedores de mi-

croondas, está intimamente ligado com a sua composição química, aonde a característica dos elementos formadores deste tipo de pó cerâmico e a posição dos átomos no retículo cristalino, principalmente o oxigênio[3], afetam diretamente a sua permeabilidade e, conseqüentemente, a impedância (Z) do MARE processado[30]. A análise termomagnética confirma que a ferrita de NiZn é formada por várias fases, porém sem a definição de uma fase predominante, pois não foi possível determinar nenhuma temperatura de Curie. A ferrita de MnZn apresenta duas fases definidas, sendo uma característica da fase MnZn. De modo a complementar este estudo, uma análise cristalográfica mais detalhada está sendo realizada, de modo a fornecer dados que contribuam de maneira conclusiva para a compreensão da interação onda-diferentes fases que compõem uma ferrita, na atenuação de microondas por MARE.

VII. CONCLUSÃO

O presente estudo mostra que a matriz de poliuretano não contribui para atenuar o sinal da radiação no intervalo de frequência em estudo (8-12) GHz. Este comportamento per-

mite que este polímero seja utilizado nas formulações com diferentes porcentagens de aditivos como negro de fumo e de ferritas de NiZn e MnZn, sem que esta base polimérica interfira nas medidas de refletividade do revestimento final. Foi observado, também, que as ferritas de NiZn e MnZn, tipo espinélio normal, utilizadas no processamento dos materiais absorvedores de radiação, na forma de revestimentos poliuretânicos, são aditivos viáveis, mostrando que o MARE obtido comportou-se como absorvedor de banda larga no intervalo de frequência estudado. A eficiência da blindagem é muito dependente da combinação dos aditivos, sendo que a melhor formulação, com atenuação da radiação em torno de 85% (~ 7 dB), foi obtida quando partículas de negro de fumo e de ferrita MnZn foram combinadas. Este comportamento deve-se, provavelmente, à composição química desta ferrita e ao posicionamento dos átomos no retículo cristalino formado, gerando ferritas com menores valores de permeabilidade magnética e MARE com impedância mais próxima à impedância do ar (377Ω). Até o momento pode-se afirmar com o trabalho aqui realizado que, a ferrita atua como centro de absorção da radiação incidente e o negro de fumo, com

suas características de condutividade elétrica, forma caminhos de condução elétrica favorecendo, assim, a perda da energia para o meio ambiente. Este resultado, embora em fase preliminar, é promissor podendo já ser aplicado na otimização de sistemas de blindagem eletromagnética de antenas, fornos de microondas, nos circuitos com emi e emc controlados e em sistemas de segurança de celulares, entre outros. A interação entre os spins eletrônicos do material e a onda eletromagnética incidente denota a perda de energia na onda e a absorção,

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro (Processos 97/14055-7 e 98/15839-4), à Divisão de Química do IAE/CTA pelas análises granulométricas e ao Eng^o. Marco Ferraz (EMBRAER) pelo apoio técnico nas medidas de refletividade. Agradecem também ao ITA/IEFF pelo suporte na formação de pessoal e ao CNPq processos (471931/2003-9, 303511/2003-6, 303528/2003-6, 505756/2003-0 e 503049/2004-2.).

-
- [1] Patente- Centro Técnico Aeroespacial. *Processo para obtenção de revestimentos absorvedores de microondas 2-20 GHz à base de poliuretanos e resinas epoxi aditados com partículas de carbono e ferritas*. 1998.
- [2] *International Encyclopedia of Composites*. Ed; VCH Publishers, **6**, 1991.
- [3] Vervey, E. J. W.; Helmann, E. L., *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels*. Journal of Chem. Phys., **15**(4), 1947, p.174-187.
- [4] Dias, J. C.; Rezende, M. C.; Malmonge, I. M. *Revestimentos especiais para absorção de radiação eletromagnética com aplicação no setor aeronáutico*. Anais do VI SEMEL- 13^o CBECIMAT, 06-09/Dez. 1998.
- [5] Interavia, editorial, *Hiding from radar*. **11**, 1988, p.1191-1192.
- [6] Faez, R.; Martin, I. M.; De Paoli, M.-A., Rezende, M. C. *Microwave Properties of EPDM/PAni-DBSA Blends*. Synthetic Metals, **119**, p. 435-436. 2001.
- [7] Dias, J. C. *Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18 GHz) Aplicados no Setor Aeronáutico*. Ph.D. Thesis. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, junho-2000.
- [8] Balanis, C. A. *Advanced Engineering Eletromagnetics*. Ed. John Wiley Sons, New York, 1997.
- [9] *Ceramic Materials for Electronics- Processing, Properties and Applications*; Edited by Relva C. Buchanan; 2^a ed.; New York; 1991.
- [10] Handbook of Ceramics and Composites, ed. Nicholas P. Cheremisinoff, **1**, NMarcel Dekker INC., New York; 1990.
- [11] Colleu, M. J.; Mexmain, J. *Structure et aspect Physico-Chimique des ferrites*, L'Onde Électrique, **434**(5), 1963.
- [12] ASM Handbook. *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, **4**, USA, 1991.
- [13] Economos, G. *Magnetic Ceramics: I, General Methods*, Journal American Ceramic Society, **38**(7), 1955.
- [14] Halliday, D., Resnick, R., *Física*, **4**, Livros Técnicos e Científicos, Editora, RJ, 1984.
- [15] Fazenda, J. M. R., *Tintas e Vernizes*, **2**, ABRAFATI, SP, 1993.
- [16] Dias, J. C.; Rezende, M. C.; Malmonge, I. M.; *Tintas à base de poliuretanos e partículas de carbono e ferritas de uso nos setores de telecomunicações e aeronáutico*. Anais do 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 07-10 de novembro, Águas de Lindóia, SP, 1999.
- [17] Cho, S. B.; Kang, D. H.; Oh, J. H.; *Relationship between magnetic properties and microwave-absorbing characteristics of NiZnCo ferrites composites*. Journal of Materials Science. **31**, 1996, p.4719-4722.
- [18] Soares, B. G.; Ferreira, A. J. B. e Camargo Jr., S. *Condutividade elétrica de misturas de poliestireno/copolímero em bloco de estireno-butadieno contendo negro de fumo*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **1**(61), 1998.
- [19] Powder Diffraction File - Search Manual, Sets : 08,10,11,13,17,19;21,29,36,21, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, 1976.
- [20] Balanis, C. A., *Advanced engineering eletromagnetics*, New York: John Wiley Sons, 1997.
- [21] Valenzuela, R., *Magnetic Ceramics (series Chemistry of solid materials)* Cambridge; University Press, New York, 1994.
- [22] Marcel Dekker Inc. *Handbook of Ceramics and Composites*, Nicholas P. Cheremisinoff, v. 1; New York; 1990.
- [23] Schoemann, E.; *Advances in ferrite microwave materials and devices*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials; 209 (1-2) pp.15-20; Feb. 2000.
- [24] Economos, G. *Magnetic Ceramics: I, General Methods*, J. American Ceramic Society, **38**(7), 1955.
- [25] Colleu, M. J.; Mexmain, J. *Structure et aspect Physico-Chimique des ferrites*. L'Onde Électrique, **434**(5), 1963.
- [26] Chen, C. W.; *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetics Materials*; Dover Publications, New York, 1986.
- [27] Takahashi, M. F. K.; *Determinação da distribuição granulométrica e do diâmetro médio de amostras de ferritas*. RE/MIC 11/98.
- [28] Aulock, W. H. *Handbook of microwave ferrite materials*, Academic Press Inc., New York, 1965.

- [29] Dias, J. C.; Rezende, M. C.; Malmonge, I. M., Reflectivity in the microwave range of polyurethane coating loaded with NiZn ferrites Reflectivity in the microwave range of polyurethane coating loaded with NiZn ferrites, *Journal of Materials Research*, ISSN 0884-2914, vol. 11, pg 11, 22, São Carlos, SP, 2000.
- [30] A. C. C. Migliano, F. S. Silva, I. M. Martin, J. C. Dias e M. C. Rezende; Caracterização Experimental de Tintas Absorvedoras de Radiação Eletromagnética, *Anais do 6º Congresso Internacional de Tintas*, vol.2, pp 453-460, Ipqm, Marinha do Brasil Setembro 1999, Rio de Janeiro, Brasil.