

# Síntese e caracterização da hexaferrita de bário tipo m dopada com lantânio e sódio para utilização como absorvedor de microondas

## *(Synthesis and characterisation of lanthanum and sodium doped m type barium hexaferrite to be used as microwave absorber)*

R. C. Lima<sup>1,2</sup>, J. C. S. Leandro<sup>1</sup>, T. Ogasawara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM

Rua Ipiru s/n, Praia da Bica, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, RJ, 21931-090

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM - COPPE

Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Bloco F, Rio de Janeiro, RJ

r.c.lima@uol.com.br

### Resumo

Hexaferrita de Bário, dopada com lantânio e sódio, foi obtida pelo processo de mistura de óxidos. A composição utilizada foi  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ . Este trabalho teve como objetivo reduzir o valor da frequência de ressonância da hexaferrita de bário tipo M de modo que a mesma possa absorver microondas na faixa de frequência de 8 a 16 GHz. Para se investigar a fase obtida, o material foi submetido a difração de raios X. A morfologia das partículas foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Suas propriedades magnéticas e de absorção de microondas foram estudadas utilizando-se o magnetômetro de amostra vibrante e guia de ondas, respectivamente.

**Palavras-chave:** hexaferrita de bário, absorvedor de microondas, mistura de óxidos.

### Abstract

Lanthanum and sodium doped barium hexaferrite was obtained by the mixed-oxide technique. The composition was  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ . The aim of this work was to reduce the resonance frequency value of barium hexaferrite in order to be used as microwave absorber material, in the 8-16 GHz frequency range. The analysis of phases was carried out by X-ray diffraction. Particle's morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). Magnetic and microwave absorption properties were evaluated by using a vibrating sample magnetometer and a waveguide measurement set-up.

**Keywords:** barium hexaferrite, microwave absorption, mixed-oxide technique.

## INTRODUÇÃO

A supressão de microondas refletidas por estruturas metálicas encontra importantes aplicações civis e militares. A estratégia de defesa naval utiliza dispositivos que possibilitam a detecção de um alvo por meio de radar. De modo a dificultar ou minimizar tal detecção foram criadas técnicas apropriadas que incluem o emprego de materiais absorvedores de microondas (RAM – Radar Absorbing Materials) sempre objetivando uma redução da seção reta radar (RCS - Radar Cross Section) de plataformas navais. Estes materiais têm encontrado outras aplicações que incluem o emprego como revestimentos de câmaras anecóicas, em blindagem eletromagnética, na remoção de imagens “fantasmas” de televisores, dentre outras [1].

O emprego de RAM's tornou-se um dos campos mais fascinantes da engenharia de materiais embora ainda represente um grande desafio [2]. Um RAM é constituído por compostos, com elevada perda de energia, que absorvem a radiação incidente em frequências sintonizadas e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor [2]. A faixa de frequência

estudada neste trabalho foi de 8 a 16 GHz.

As ferritas são materiais cerâmicos que podem absorver a radiação eletromagnética na faixa de microondas, pois geram uma perda de energia, que neste caso, atua de forma construtiva [3].

Estes materiais utilizados, em geral, para obtenção de compósitos com borrachas, cerâmicas e em formulações de tintas, podem ser aplicados sob a forma de spray ou rolo e necessitam de uma agitação constante, uma vez que as partículas de ferrita são pesadas e, desta forma, tendem a sedimentar [4].

Algumas substituições em hexaferritas foram realizadas com o objetivo de utilizá-las como absorvedores de microondas. São encontrados, em maior número, substituições realizadas no lugar do íon  $Fe^{3+}$ . Segundo a literatura [5] o campo anisotrópico da hexaferrita de bário  $BaFe_{12}O_{19}$  pode variar entre 160 a 8000 kAm<sup>-1</sup> pela substituição parcial do  $Fe^{3+}$  na rede cristalina, resultando em uma variação da frequência de ressonância ferrimagnética do material.

É sabido, pela literatura, que a substituição do  $Fe^{3+}$  pelo  $Al^{3+}$  aumenta o campo anisotrópico enquanto uma combinação

de íons metálicos como  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  promove uma redução deste campo.

A substituição do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  torna possível a utilização dessas ferritas como absorvedores de microondas em diferentes faixas de frequência, simplesmente variando o grau de substituição [6]. A adição do  $\text{Sc}^{3+}$ , que substitui íons  $\text{Fe}^{3+}$ , reduz a sua frequência de operação para valores ainda mais baixos que a hexaferrita de bário dopada com Co e Ti [7], como pode ser observado na Fig. 1.

Observou-se também que a redução do valor do campo anisotrópico, nesses materiais, está associada a uma redução no valor do campo coercitivo, Hc. De forma que como a medida do campo anisotrópico de um material é extremamente complicada, optou-se pela medida de Hc para o monitoramento da redução da frequência de operação da hexaferrita de Ba.

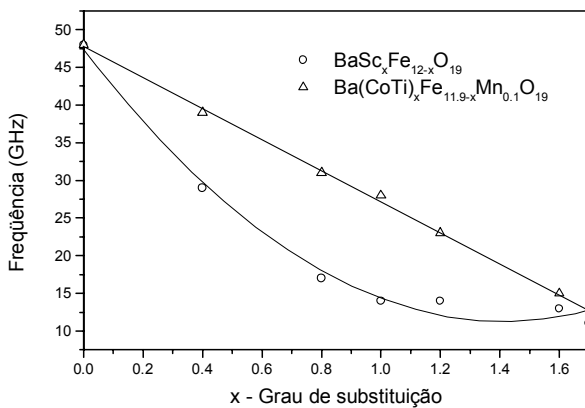


Figura 1: Influência de substituições pelo Sc, Co e Ti, na frequência de ressonância ferromagnética da hexaferrita de bário.

[Figure 1: Influence of Sc, Co and Ti substitutions on the ferromagnetic resonance frequency of barium hexaferrite.]

Tabela I - Substituições catiônicas em hexaferrita de bário  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{12-y}\text{B}_y\text{O}_{19}$ .

[Table I - Cation substitutions in  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{12-y}\text{B}_y\text{O}_{19}$  barium hexaferrites.]

A			B			
K=1	2	3	l=2	3	4	5
Na	Sr	La	Mg	Cr	Ti	Sb
K	Pb	Pr	Mn	Mn	Ir	As
Rb	Ca	Nd	Fe	Co	Ge	V
Ag		Sm	Co	Al	Sn	Ta
Tl		Eu	Ni	Ga	Zr	Nb
		Bi	Zn	In		
			Cu	Sb		
				Sc		
				Ru		

Na Tabela I encontram-se algumas das principais possíveis substituições catiônicas em hexaferrita de bário  $\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{12-y}\text{B}_y\text{O}_{19}$  [8].

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na Fig. 2 é mostrado o diagrama de blocos para o processo de preparação da hexaferrita dopada com Na e La. Os óxidos e sais dos cátions precursores foram secos, em estufa, a 100 °C por 24 horas. Logo em seguida, foram pesados em quantidade estequiométrica para posterior mistura em moinho de bolas por 24 horas, utilizando-se como meio líquido álcool isopropílico. Esse material foi seco, por 24 horas, em estufa a 100 °C. Procedeu-se então a calcinação do material, previamente seco, em três temperaturas, quais sejam: 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C por 2 horas.

O pó resultante foi submetido a análise de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante e absorção em guia de ondas.

A hexaferrita de bário não dopada foi obtida de forma similar, sendo porém calcinada a 1200 °C.

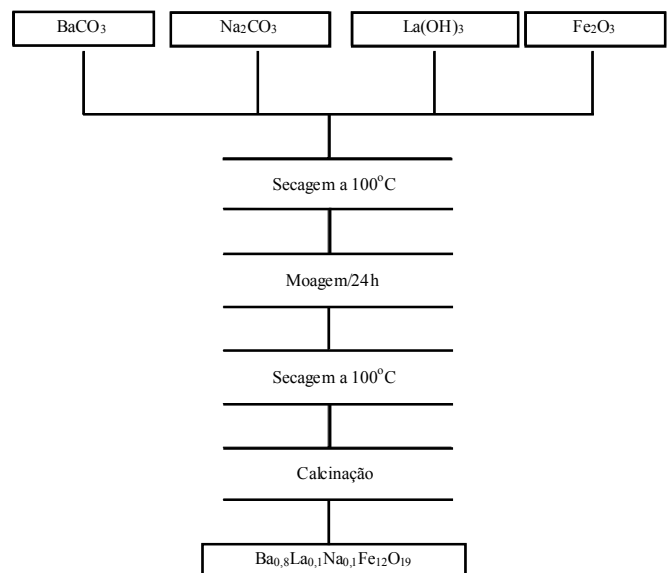


Figura 2: Diagrama do processo de obtenção da hexaferrita de bário, sódio e lantânio.

[Figure 2: Diagram of the process for preparation of barium sodium lanthanum hexaferrites.]

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por intermédio da análise de microscopia eletrônica de varredura, Figs. 3 e 4, observou-se sinais de sinterização do pó calcinado a 1400 °C, o que não foi observado a 1300 °C. Pode-se observar também o formato hexagonal das partículas, característico das hexaferritas. O tamanho das partículas é de aproximadamente 2 µm.

Pela técnica de difração de raios X, observou-se que após tratamento a 1300 °C houve completa formação da hexaferrita, como pode ser observado na Fig. 5, que apresenta o

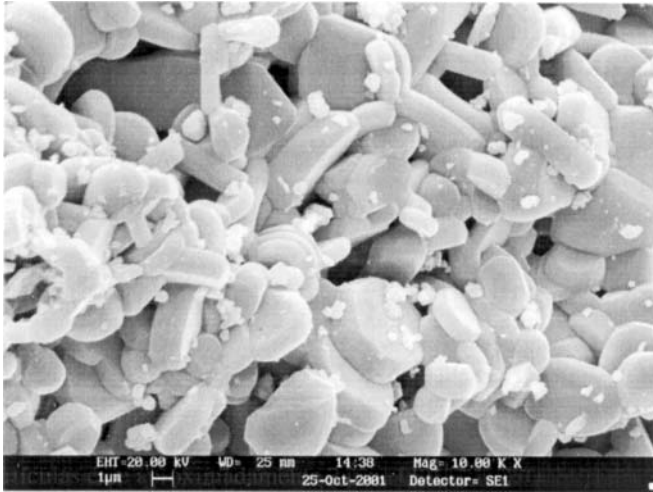


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV do pó de  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ , calcinado a 1300 °C; aumento de 10000X.

[Figure 3: SEM micrographs of the  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$  powder after calcination at 1300 °C; magnification: 10000X.]

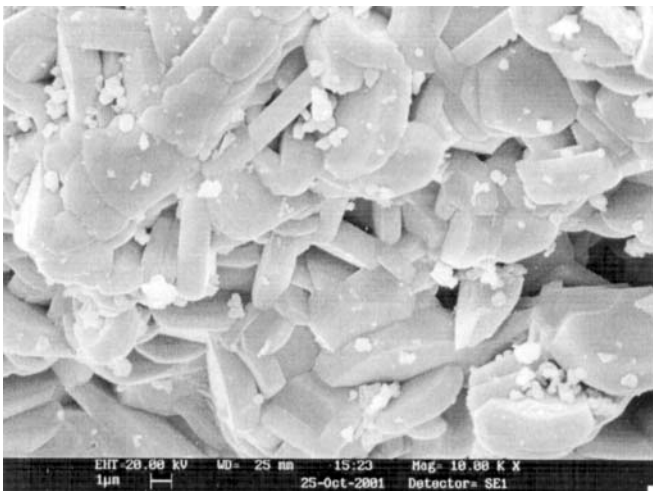


Figura 4: MEV do pó de  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ , calcinado a 1400 °C; aumento de 10000X.

[Figure 4: SEM micrographs of the  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$  powder after calcination at 1400 °C; magnification: 10000X.]

difratograma de uma estrutura similar a magnetopumblita, característico da hexaferrita.

A hexaferrita de bário é classificada como sendo um material magnético duro. Com a substituição do íon  $Ba^{2+}$  pelos íons  $La^{3+}$  e  $Na^{1+}$  ocorre uma tendência de “amolecimento” da curva de histerese desse material. Comparando-se as Figs. 6 e 7, observa-se que houve uma redução no valor do campo coercitivo ( $H_c$ ) de 3,2 para 1,2 KOe e também no valor da magnetização de saturação ( $M_s$ ) de ~80 para ~40 emu/g.

A Fig. 8 ilustra as curvas de reflexão da hexaferrita não dopada ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) - N/D e da hexaferrita dopada ( $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ ) - D. A hexaferrita de bário não

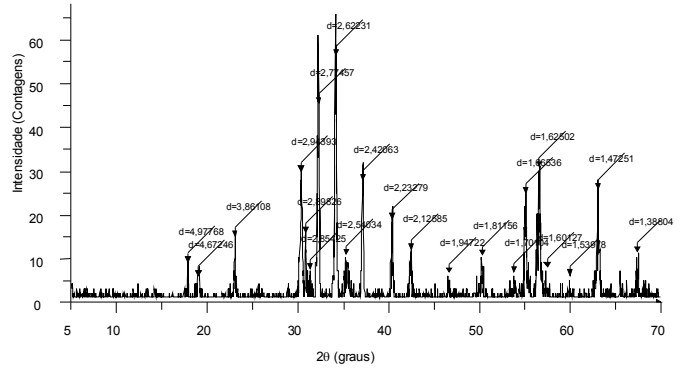


Figura 5 : Difratograma de raios X da hexaferrita de bário dopada com Na e La.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of barium hexaferrite doped with Na and La.]

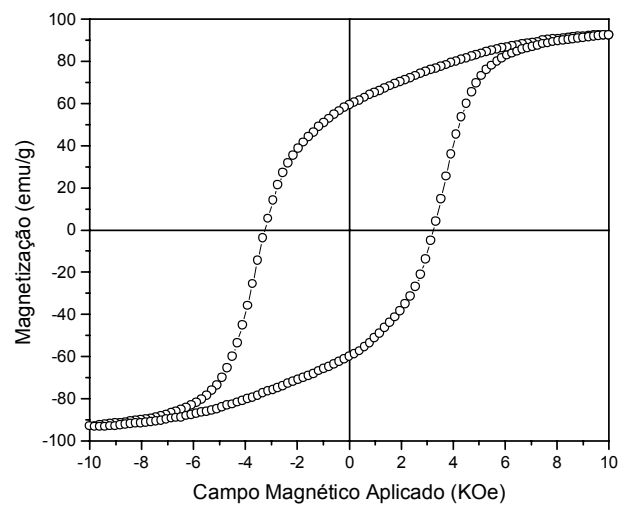


Figura 6: Curva de histerese do pó de  $BaFe_{12}O_{19}$ , calcinado a 1200 °C.

[Figure 6: Hysteresis curve of  $BaFe_{12}O_{19}$  after calcination at 1200 °C.]

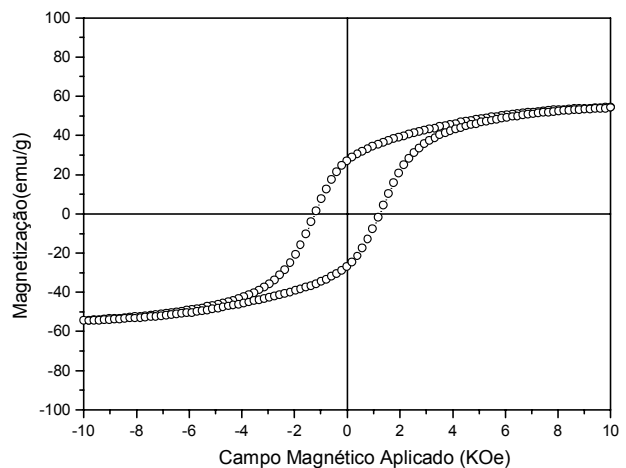


Figura 7: Curva de histerese do pó de  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ , calcinado a 1300 °C.

[Figure 7: Hysteresis curve of  $Ba_{0,8}La_{0,1}Na_{0,1}Fe_{12}O_{19}$  powder after calcination at 1300 °C.]

apresenta pico de absorção no intervalo de frequência de 8 – 16 GHz porém, com a redução do valor do campo coercitivo, devido as substituições de íons  $Ba^{2+}$  por íons  $La^{3+}$  e  $Na^{1+}$ , a mesma certamente reduziu o valor da frequência de ressonância passando a absorver neste intervalo de frequência. Apresentou um pico na frequência de 11 GHz cuja refletividade é de 14 dB. As hexaferritas foram veiculadas em parafina com 80% em peso. As curvas foram traçadas considerando-se amostras com espessura de 2,5 mm.

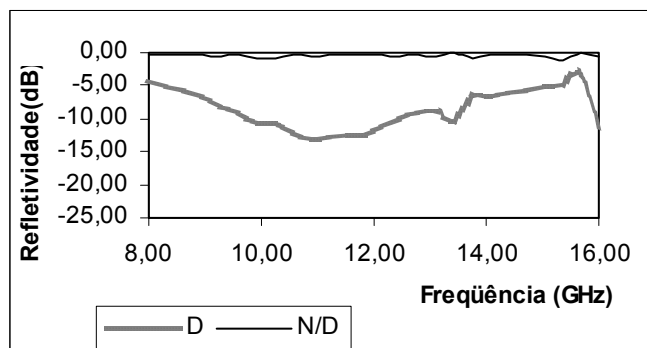


Figura 8: Curva de reflexão da hexaferrita dopada e não dopada.  
[Figure 8: Reflectivity curve of the undoped and doped hexaferrite.]

## CONCLUSÕES

Pelas análises de microscopia eletrônica e difração de raios X foi possível concluir que a temperatura de calcinação ideal é 1300 °C. A 1200 °C a hexaferrita não está totalmente formada e a 1400 °C o material começa a ser sinterizado.

A análise no magnetômetro de amostra vibrante revelou que houve uma redução no valor do campo coercitivo ( $H_c$ ) de 3,2 para 1,2 KOe. Desta forma, o material passou a absorver

microondas na faixa de frequência de 8 a 16 GHz, como foi mostrado pela curva de reflexão obtida através do guia de ondas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), pelo fornecimento de óxidos de terras raras.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. S. Pinho, "Materiais absorvedores de radiação eletromagnética em matrizes de policloropreno", Exame de Qualificação, IMA-UFRJ (2000).
- [2] M. Jafelicci, "Absorvedores de radiação eletromagnética", II Encontro Técnico de Materiais e Química, Rio de Janeiro (1997) 33-37.
- [3] S. C. Gupta, N. Agrawa, "Broad band thin sheet absorbers for S-, C-, X- and Ku- bands", Journal of the IETE **39** (1993) 3, 197-200.
- [4] S. A. Papoullas, H. S. Wayne, Radar absorber, U. S. Patent 5,147,718 (1992).
- [5] H. Severin, P. J. Z. Stoll, Angew. Phys. **23**, 3 (1967) 209-212.
- [6] M. L. Gregori, "Synthesis and characterisation of barium hexaferrite to be used as microwave absorber", Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de Sheffield, Inglaterra (1997).
- [7] N. A. Petkov, V. Karpov, "Microwave absorption in Sc- and CoTi- substituted Ba hexaferrite powders", Trans. Magn. **26**, 5 (1990).
- [8] R. Valenzuela, "Magnetic ceramics", Instituto de Investigaciones en Materiales, Nacional University of México, Cambridge University Press, Series Editors, Bruce Dumm, Department of Mat. Sci. and Eng. (Rec. 24/06/02, Ac. 18/10/02)