

# EFEITO DA CALCINAÇÃO E DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE Mn-Zn

A. M. Gama<sup>1</sup>, F. J. G. Landgraf<sup>1</sup>, D. Gouvêa<sup>2</sup>, D. Rodrigues<sup>1</sup>, S. R. Janasi<sup>1</sup>

Av. Prof. Almeida Prado, 532, CEP 05508-901, Cidade Universitária – São Paulo – SP - E-mail: [adriana@ipt.br](mailto:adriana@ipt.br)

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT – Divisão de Metalurgia

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP

## RESUMO

*As ferritas de Mn-Zn são utilizadas em aplicações que vão desde as na indústria automobilística até em telecomunicações, principalmente devido a sua alta permeabilidade e baixa perda magnética, que dependem fundamentalmente de condições de processamento. Este trabalho tem como objetivo mostrar o efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas do tipo  $Mn_{0,46}Zn_{0,14}Fe_{2,4}O_{4+\delta}$  com  $\delta = 0,21$ . As amostras foram preparadas pelo método cerâmico convencional, utilizando óxido de ferro, óxido de zinco e carbonato de manganês como matéria-prima. As variáveis investigadas no trabalho foram: a etapa de calcinação (com ou sem) e a atmosfera de sinterização ( $N_2$ ,  $N_2/O_2$  e ar). Conclui-se que a amostra calcinada e sinterizada em atmosfera de nitrogênio com teor de oxigênio controlado apresenta os melhores valores de permeabilidade e de perdas magnéticas. A eliminação da etapa de calcinação piorou as propriedades magnéticas.*

Palavras-Chaves: ferritas, cerâmica magnética, sinterização, calcinação.

## INTRODUÇÃO

Desde os primeiros produtos comerciais de ferrita desenvolvidos a partir de 1945 por Kato e Takesi<sup>(1)</sup>, o enfoque do desenvolvimento deste material tem sido para a fabricação de componentes menores e de grande confiabilidade.

No ramo de cerâmicas magnéticas, as ferritas do tipo  $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_{4+\delta}$  são as mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas. Contudo estas cerâmicas apresentam propriedades magnéticas muito sensíveis a microestrutura. Além disso, obter uma ferrita com alta densidade e com uma microestrutura uniforme e controlada tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias.

As propriedades magnéticas das ferritas de Mn/Zn dependem do seu estado de oxidação e da quantidade de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ). O número de oxidação de parte dos cátions dos elementos de transição varia com a pressão parcial de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) durante o processo de sinterização e resfriamento.

O controle da atmosfera de sinterização e resfriamento é necessário visto que a baixa pressão parcial de oxigênio em altas temperaturas leva a uma perda de zinco e interfere no teor de oxigênio da fase principal.

As ferritas de Mn/Zn baseiam-se nas propriedades magnéticas da fase cristalina cúbica do tipo espinélio  $AO.Fe_2O_3$ . De acordo com Morita e Okamoto<sup>(2)</sup>, a fase é estequiométrica na interface espinélio-wustita, mas sua região monofásica tem intervalo de solubilidade de oxigênio chegando a  $Mn_xZn_yFe_{3-x-y}O_{4+\delta}$  com  $\delta=0,061$  a  $1200^{\circ}C$ . Ultrapassando esse teor de oxigênio a espécie contém hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) em adição à fase espinélio.

O controle de  $\delta$  deve ser rigoroso, visto que a permeabilidade inicial aumenta com o aumento de  $\delta$  na região monofásica espinélio e cai abruptamente pouco antes do aparecimento da hematita<sup>(2)</sup>.

A composição da amostra em estudo foi escolhida com um valor de  $\delta$  hiperestequiométrico visando um excesso de hematita.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo mostrar o efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn/Zn.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras cerâmicas utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo método convencional. As matérias-primas (óxido de ferro III, óxido de zinco e carbonato de manganês) foram misturadas a úmido ( $H_2O$ ) em moinho de bolas na proporção em peso de 20% de  $MnCO_3$ , 4,6% de  $ZnO$ , e 75,4% de  $Fe_2O_3$ . A partir desta mistura, foram preparadas quatro amostras, denominadas A, B C e D. As amostras A, B e C foram calcinadas a  $1000^{\circ}C/40$  min apresentando um tamanho de partícula (Fisher) de  $5,5 \mu m$ , e foram moídas até  $\varnothing = 4,3 \mu m$  sendo então compactadas (500MPa) em matriz toroidal ( $De = 49,60mm$ ,  $Di = 42mm$ ,  $e = 2mm$ ) utilizando 1% em peso de PVA (álcool Polivinílico) como aglomerante. A amostra D passou pelo mesmo processo porém a etapa de calcinação foi omitida. A tabela I resume as condições de processamento das amostras discutidas neste trabalho.

A caracterização das amostras foi realizada utilizando as seguintes técnicas: difração de raios-x, análise termomagnética (ATM) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). Os valores de permeabilidade inicial e máxima foram calculados utilizando a relação entre a indução (B) e o campo magnético (H) obtidos através do sistema do quadro de Epstein, no qual o quadro foi substituído por anéis com enrolamentos de espiras primárias e secundárias.

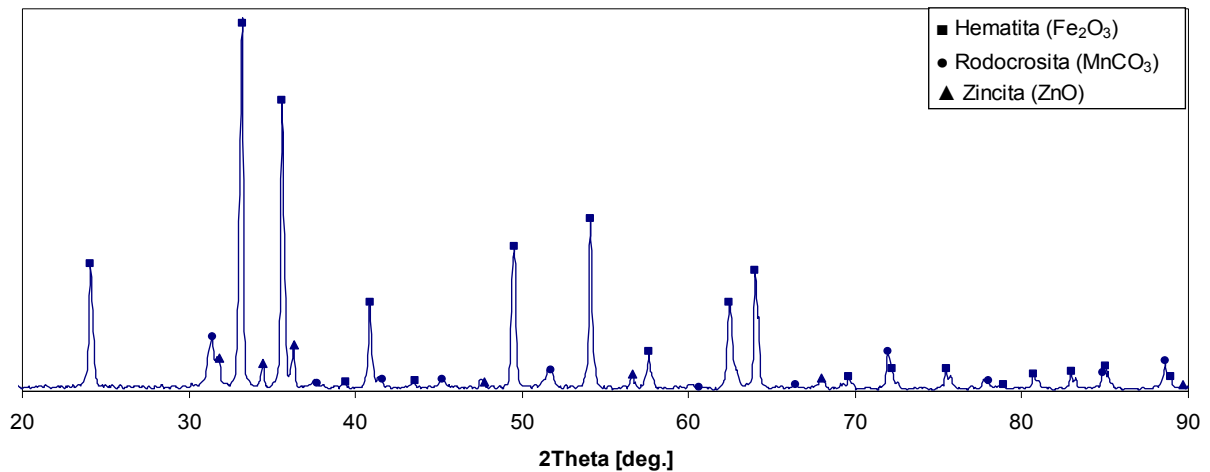
Tabela I - Roteiro de Sinterização

<b>Amostra</b>	<b>Condições de Sinterização</b>
A	$1370^{\circ}C/2h$ ao ar e resfriada sem controle de atmosfera
B	$1370^{\circ}C/2h$ ao ar e resfriada em atmosfera de nitrogênio
C	$1370^{\circ}C/2h$ em atmosfera $N_2/O_2$ , e resfriada em atmosfera de nitrogênio
D*	Idem ao C

\* A amostra não passou pela etapa de calcinação.

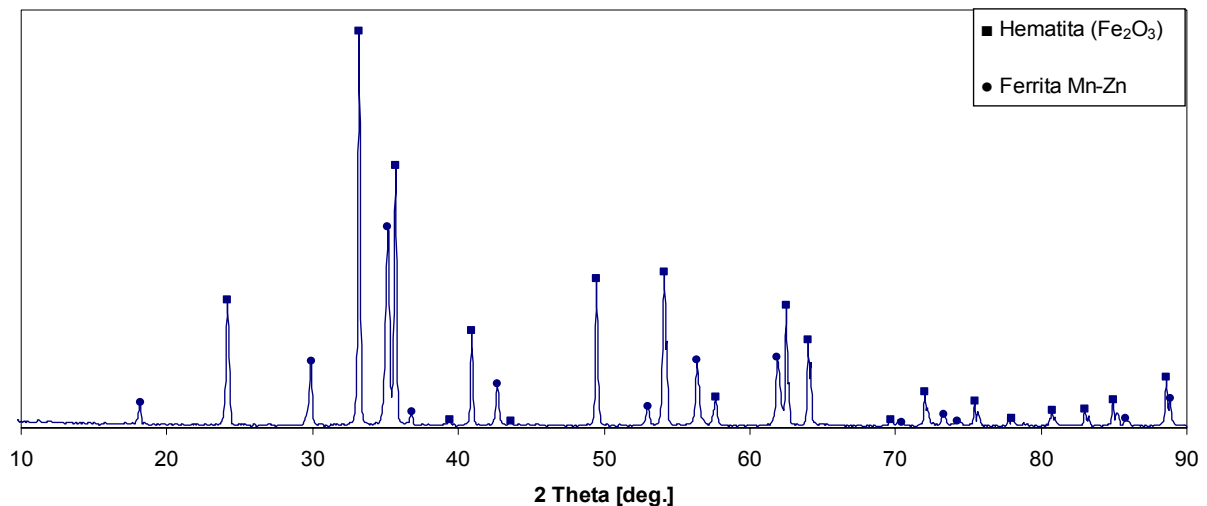
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de difração de raio-x para mistura de pós inicial apresentou as fases hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) e zincita ( $\text{ZnO}$ ), conforme mostra a figura 1.



**FIGURA 1 – Difração de Raio-X da mistura de pós inicial.**

A figura 2 mostra o difratograma da amostra calcinada, onde utilizando a análise quantitativa por difração de raios-X pelo método direto o material calcinado apresentou aproximadamente 65% de hematita e 35% de ferrita Mn/Zn.

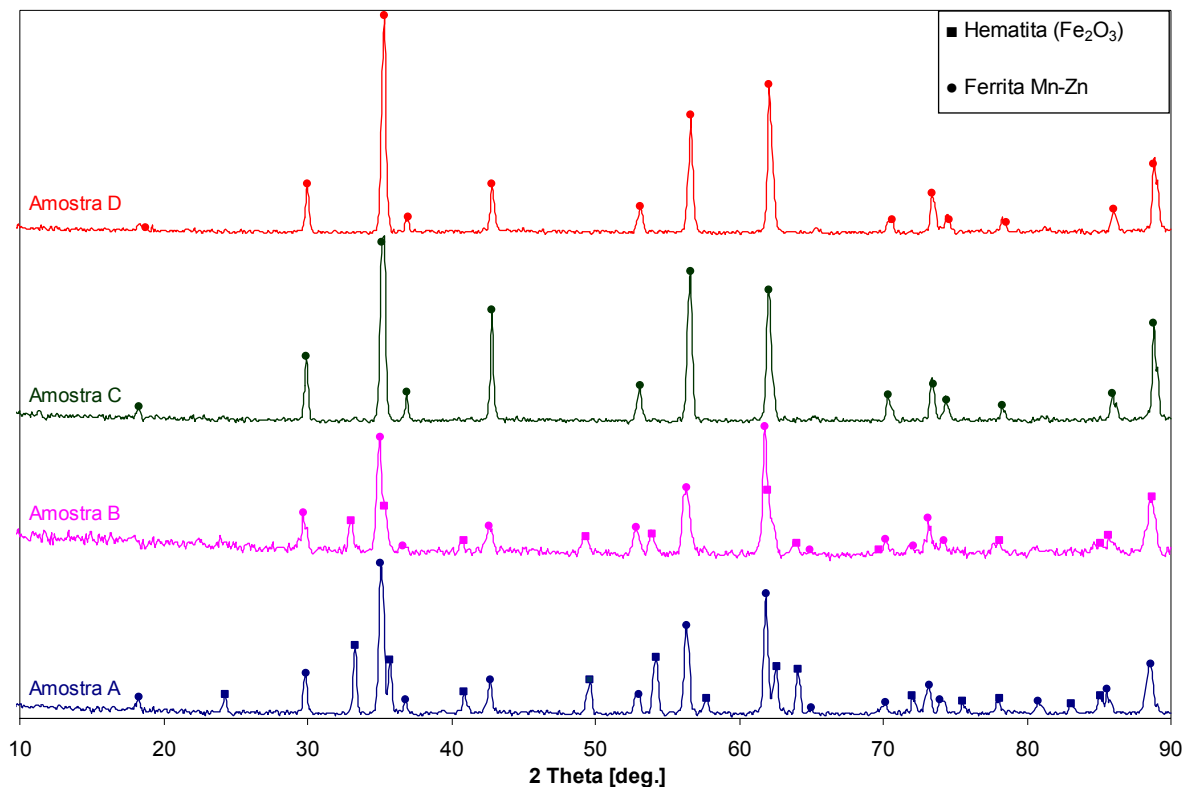


**FIGURA 2 – Difração de Raio-X do material calcinado.**

Após a sinterização das amostras, a hematita ainda foi encontrada nas amostras A e B cujo resfriamento foi realizado em atmosfera com alto teor de

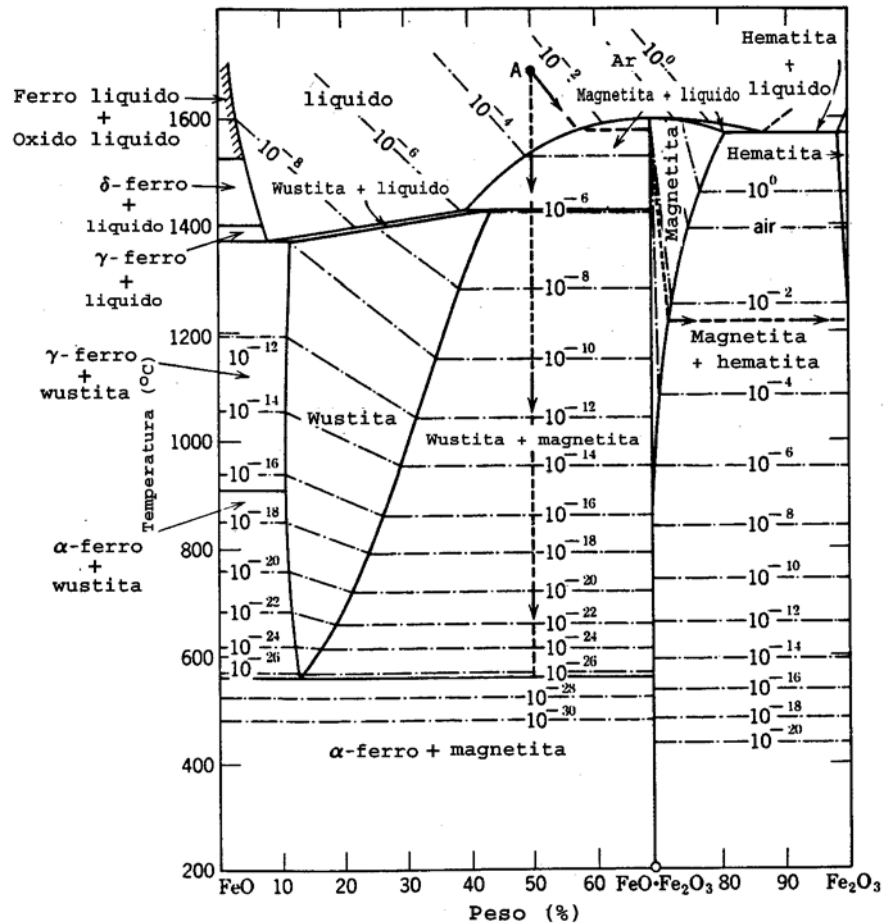
oxigênio. Já as amostras C e D apresentaram apenas uma única fase, a ferrita de Mn/Zn, conforme mostra a figura 3.

De acordo com o método direto utilizado em análise quantitativa por difração de raios-x, as amostras A e B apresentaram aproximadamente 38% de hematita e 62% de ferrita de Mn/Zn, e 29% de hematita e 71% de ferrita de Mn/Zn, respectivamente.



**FIGURA 3 – Difração de Raio-X das amostras A, B, C e D.**

A presença da hematita em apenas duas amostras (A e B) pode ser justificada com base no diagrama de equilíbrio Fe-O, mostrado na Figura 4.



**FIGURA 4 – Diagrama de Equilíbrio Fe-O<sup>(3)</sup>.**

O diagrama mostra que a magnetita não é um composto estequiométrico a partir de uma certa pressão parcial de oxigênio, e que seu teor de oxigênio varia com a temperatura e com a pressão parcial de oxigênio. Esse teor de oxigênio é apresentado de várias maneiras, dentre elas como uma proporção molar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No composto estequiométrico, a porcentagem molar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 50%. Outra forma de representação é apresentar o composto como Fe<sub>3</sub>O<sub>4+δ</sub>.

O número de oxidação do ferro nos óxidos é 2+ e 3+. Como a figura 4 mostra, a wustita não existe na estequiometria ideal de FeO que é requerido do ferro divalente, mas é sempre um tanto deficiente de cátion (Fe<sub>1-x</sub>O) devido a uma fração que é trivalente. A fase hematita existe em uma estequiometria ideal de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que corresponde a todo o ferro que está na forma de Fe<sup>+3</sup>.

O composto intermediário Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a magnetita, ocorre numa composição estreita em temperaturas abaixo de 1000°C, mas apresenta considerável intervalo a 1350°C, dependendo da pressão parcial de oxigênio<sup>(3)</sup>.

Com isso, quando a pressão parcial de oxigênio diminui ocorre uma redução dos íons férricos da amostra ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ) e uma remoção de íons oxigênio dos sítios aniônicos do reticulado cristalino, segundo a equação (A) proposta por Suh et al<sup>(4)</sup>:



aonde,  $V_c$  e  $O_o$  representam a lacuna do cátion e do oxigênio, respectivamente.

Nas amostras C e D, a diminuição da pressão parcial de oxigênio durante a etapa de sinterização e de resfriamento, favoreceu o aparecimento de apenas uma fase estável, a ferrita de Mn/Zn. Já nas amostras A e B isso não foi favorecido pois a pressão parcial de oxigênio não diminuiu durante a etapa de sinterização.

A tabela II mostra a densidade hidrostática para as quatro amostras em estudo. Nota-se que a amostra D apresentou a menor densidade em virtude da falta da etapa de calcinação.

Tabela II – Densidade

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Teórica ( $Mn_{0,46}Zn_{0,14}Fe_{2,4}O_4$ )	5,06 ± 0,02
A	5,005
B	4,943
C	4,840
D	4,564

Os valores de densidade das amostras A e B se aproximaram da densidade teórica, mas deve-se levar em conta que essas amostras contém fração volumétrica significativa de hematita, cuja densidade é 5,24 g/cm<sup>3</sup>.

Apesar das amostras A e B apresentarem os melhores valores de densidade, estas não apresentaram as melhores propriedades magnéticas, como mostra a tabela III.

Tabela III – Propriedades Magnéticas

Amostra	$J_s$ (T)*	Temperatura de Curie ( $^{\circ}\text{C}$ )	Permeabilidade Inicial	Permeabilidade Máxima	Energia Dissipada a $B=0,15\text{T}$ ( $\text{J}/\text{m}^3$ )
A	0,27	De 150 a 300	46	70	61
B	0,39	$\approx 400$	52	143	55
C	0,55	$\approx 400$	497	1680	16
D	0,53	$\approx 400$	280	640	31

\*  $H_{\text{Max}} \approx 40000$  (A/m)

A literatura<sup>(5)</sup> mostra que o valor da polarização de saturação da ferrita do tipo  $\text{Mn}_{0,73}\text{Zn}_{0,20}\text{Fe}_{2,07}\text{O}_4$ , sinterizada a  $1325^{\circ}\text{C}$  é de  $0,47\text{T}$ . Nas amostras em estudo, o teor de zinco (0,14) é menor, esperando assim um valor menor de polarização de saturação que o apresentado na literatura. Porém, a tabela III mostra que os valores da polarização de saturação ( $J_s$ ) das amostras C e D são muito maiores que o esperado através da literatura, essa diferença pode ser atribuída a um excesso de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) que contribui para o valor de polarização de saturação da amostra.

Segundo Wang et al<sup>(6)</sup>, a Temperatura de Curie ( $T_c$ ) das ferritas do tipo  $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  varia com a proporção  $y/x$  de  $170^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Zn}/\text{Mn} = 0$  até  $100^{\circ}\text{C}$  para  $\text{Zn}/\text{Mn} = 1$ . Essa diminuição na temperatura é devido a uma troca dos íons magnéticos por íons de zinco (não magnéticos) no reticulado cristalino das ferritas de  $\text{Mn}/\text{Zn}$ , ou seja, quanto maior o teor de zinco na amostra menor é o valor da temperatura de Curie.

O fato da amostra A não apresentar uma temperatura de Curie bem definida como as demais amostras, pode ser atribuído provavelmente a não homogeneidade da amostra A, ou seja, a amostra pode conter uma variação no teor de zinco.

As amostras B, C e D apresentaram um valor de Temperatura de Curie, alto comparado com o apresentado na literatura<sup>(6)</sup>, de aproximadamente  $400^{\circ}\text{C}$  devido provavelmente ao excesso de íons ferrosos, pois a magnetita tem temperatura de Curie de  $585^{\circ}\text{C}$ .

As amostras A e B apresentaram valores inferiores de permeabilidade inicial e máxima em virtude da presença de uma segunda fase, a hematita, que é paramagnética.



Já nas amostras C e D os valores de permeabilidade foram bem maiores porque a baixa pressão parcial de oxigênio causa uma maior redução do teor de oxigênio nas amostras e aumenta a concentração de íons ferrosos, levando a valores maiores de permeabilidade.

## CONCLUSÕES

Para uma pressão parcial de oxigênio maior a densidade também foi maior, conforme exemplifica a amostra A, e os defeitos encontrados nesta situação são classificados como vacâncias do cátion, ilustrado na equação (A). Tais defeitos não influenciam na densificação nem na microestrutura da amostra.

Analisando a temperatura de Curie das amostras B, C e D, conclui-se que a temperatura não varia com o teor de oxigênio, indicando que a mesma não é afetada pela variação da pressão parcial de oxigênio durante o processo de sinterização.

A amostra calcinada e sinterizada em atmosfera de nitrogênio com teor de oxigênio controlado apresentou os melhores valores de permeabilidade e de perdas magnéticas. A eliminação da etapa de calcinação piorou as propriedades magnéticas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e as empresas IMAG e SONTAG pelo apoio tecnológico.

## REFERÊNCIAS

1. Y. Kato, T. Takei, Japan Patent, 98844, 1932, apud T. Ohiai, J. Phys. IV, France, (1997) C1-27.
2. A. Morita, A. Okamoto, Ferrites: Proceedings of the International Conference, (1980) 313 – 316.
3. Y. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery, Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, (1997) 289.
4. J. J. Suh, Y. H. Han, M. S. Shin, B. M. Song, IEEE Trans. Magn., vol. 35, No. 5, (1999) 3448 – 3450.

5. T. Nakamura, Y. Okano, J. Phys. IV, Vol.7, Colloque C1, (1999) 101-102.
6. M. Wang, J. Wang, K. Sun, J. Mater. Sci. Technol., Vol. 16, No... 2, (2000) 209 - 210.

## **EFFECT OF SINTERING AND CALCINATION CONDITIONS ON MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Mn-Zn FERRITES**

### **ABSTRACT**

*The Mn-Zn ferrites are used in automobile and telecommunication applications, due to their high permeability and low magnetic loss. The aim of this work is to show the effect of calcination and sintering conditions in the microstructure and magnetic properties of ferrites like  $Mn_{0.46}Zn_{0.14}Fe_{2.4}O_{4 + \delta}$  where  $\delta=0.21$ . The samples have been prepared by conventional ceramic technique, using iron oxide, zinc oxide and manganese carbonate as raw material. The variables investigated in this work were: calcinations step (with or without calcination) and sintering atmosphere ( $N_2$ ,  $N_2/O_2$  and air). One can conclude that the sample that was calcined and sintered in nitrogen atmosphere in which the oxygen amount was controlled presents the best values of permeability and magnetic loss. The elimination of calcination step has worsened the magnetic properties.*

Key-words: ferrites, magnetic ceramic, sintering, calcination.