

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE Mn-Zn¹

Adriana Medeiros Gama²
Fernando José Gomes Landgraf²
Daniel Rodrigues²
Suzilene Real Janasi²
Douglas Gouvêa³

Resumo

Ferritas de manganês e zinco 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 $Mn_{0,46}Zn_{0,14}Fe_{2,4}O_{4+\delta}$. 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.

-
1. Trabalho a ser apresentado no 57º Congresso Anual da ABM – Internacional - 22 a 25 de julho de 2002 – São Paulo – SP.
 2. Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT – Divisão de Metalurgia
 3. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP

Introdução

O enfoque do desenvolvimento dos produtos comerciais de ferrita tem sido para a fabricação de componentes menores e de grande confiabilidade, desde os primeiros produtos deste material desenvolvidos a partir de 1945 por Kato e Takesi (1).

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

O comportamento magnético das ferritas de Mn/Zn depende 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 propriedades magnéticas das ferritas de Mn/Zn baseiam-se na fase cristalina cúbica do tipo espinélio $AO.Fe_2O_3$. De acordo com Morita e Okamoto (2), 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 δ deve ser rigoroso, visto que a permeabilidade inicial aumenta com o aumento de δ na região monofásica espinélio e cai abruptamente pouco antes do aparecimento da hematita (2).

A composição da amostra em estudo tem um excesso de íons ferrosos, quando comparada com amostras comerciais (8), visando avaliar seu efeito sobre a temperatura de Curie e sobre a permeabilidade. Essa composição apresenta um valor calculado de 0,21 para δ , o que de acordo com a literatura (2) é um valor hiper-estequiométrico que levaria à presença de hematita na microestrutura.

Com base neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo mostrar o efeito da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização e resfriamento na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn/Zn. Além disso, investigou-se a possibilidade de eliminar a etapa de calcinação.

Procedimentos experimentais

Neste trabalho as amostras cerâmicas utilizadas 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 1000⁰C/40 min ao ar, apresentando um tamanho de partícula (Fisher) de 5,5 μ m, em seguida 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 ligante. A amostra D passou pelo mesmo processo com exceção da etapa de calcinação . A tabela I resume as condições de controle da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização das amostras estudadas 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 por meio da Unidade de Separação de Perdas magnéticas- USPM, construída no IPT.

A análise termo-magnética (ATM) foi feita em uma taxa de aquecimento de 4⁰C/min em atmosfera de argônio.

Tabela I - Roteiro de Sinterização

Amostra	Condições de Sinterização
A	1370 ⁰ C/2h ao ar e resfriada sem controle de atmosfera
B	1370 ⁰ C/2h ao ar e resfriada em atmosfera de nitrogênio
C	1370 ⁰ 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 Obtidos e Discussão

O resultado da análise de difração de raios - x para mistura de pós inicial apresentou as fases hematita (α - Fe₂O₃), rodocrosita (MnCO₃) e zincita (ZnO), conforme mostra a figura 1.

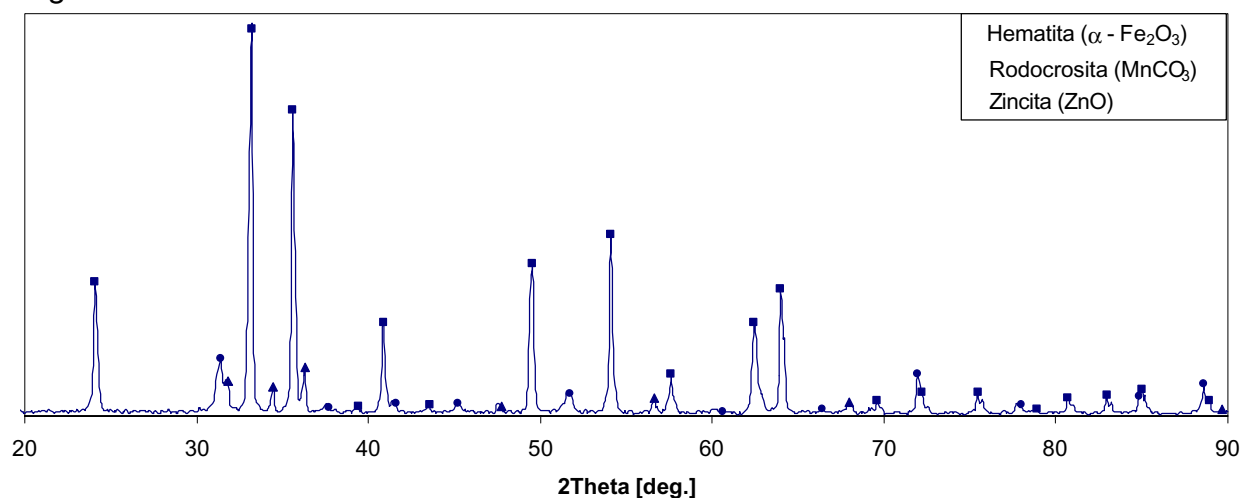


FIGURA 1 – Difratograma de raios - X da mistura de pós inicial.

O difratograma da amostra calcinada é apresentado na figura 2. Utilizando a análise quantitativa por difração de raios-X pelo método direto, o material calcinado apresentou aproximadamente 65% de hematita e 35% de ferrita de Mn/Zn.

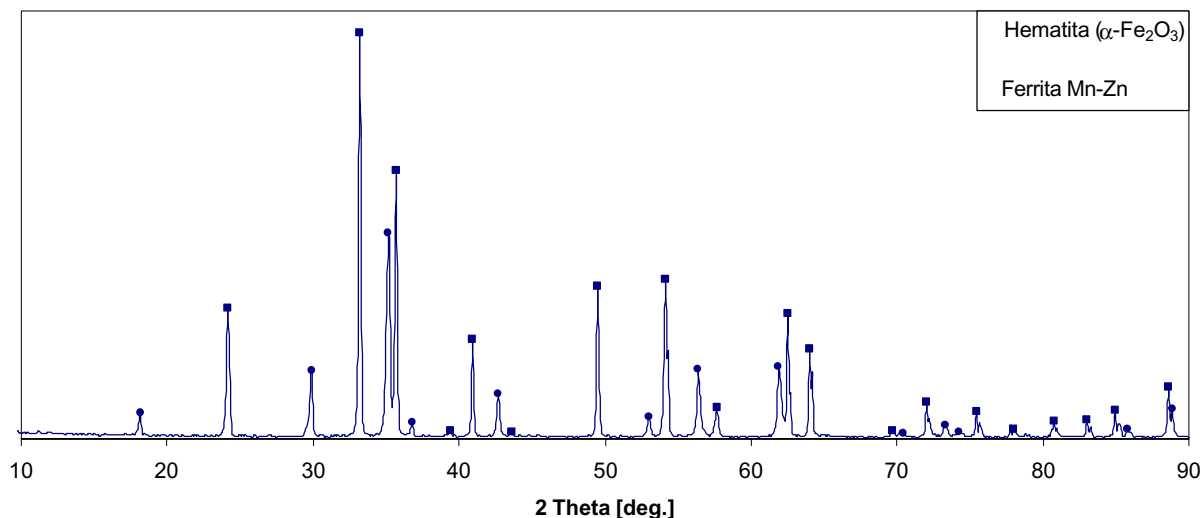


FIGURA 2 – Difratograma de raios - X do material calcinado.

Após a sinterização das amostras, a hematita ainda foi encontrada apenas 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.

Através do 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.

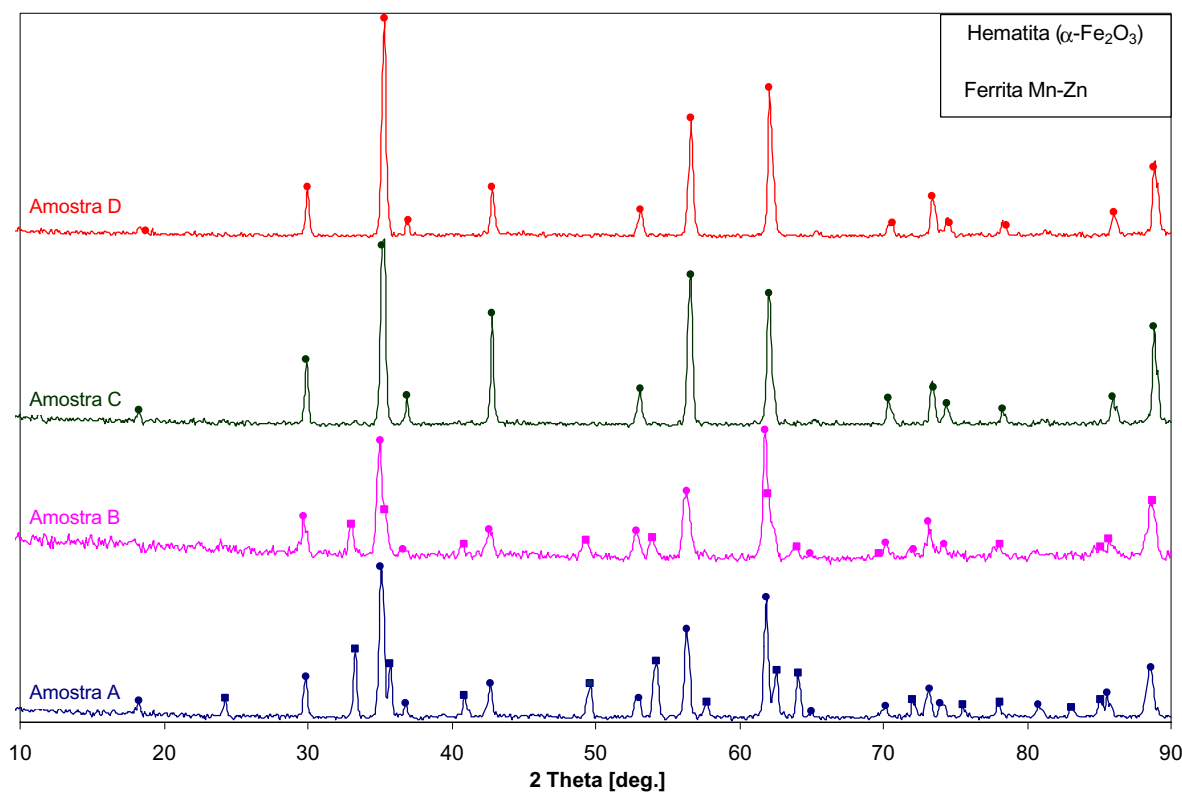


FIGURA 3 – Difratogramas de raios - X das amostras A, B, C e D.

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

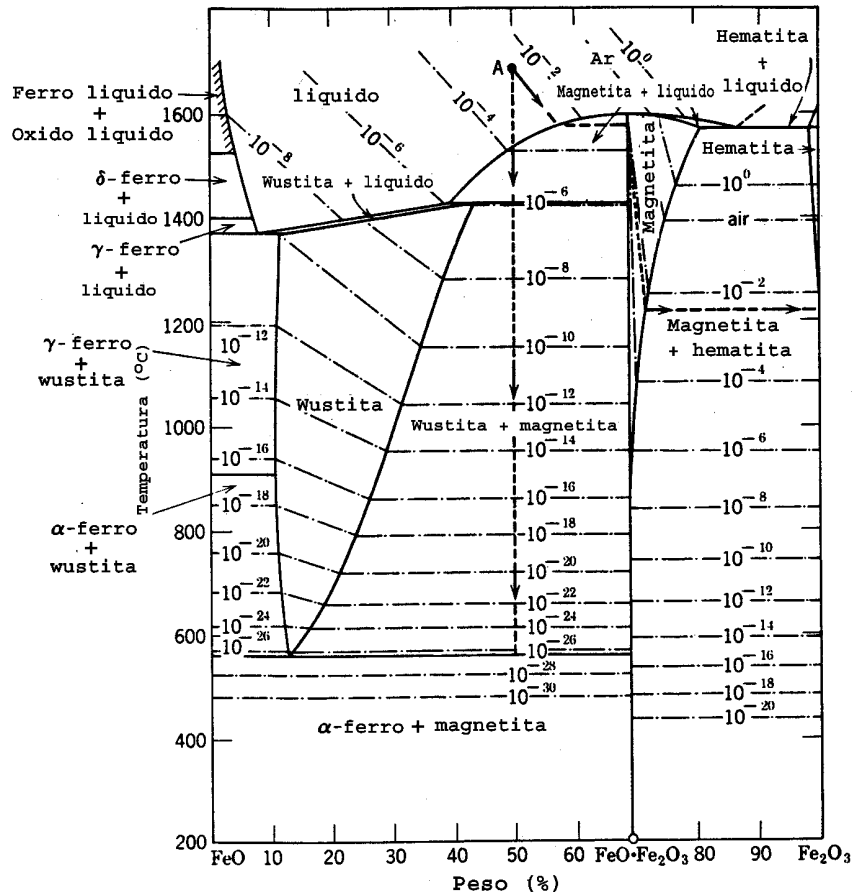


FIGURA 4 – Diagrama de Equilíbrio Fe-O (3).

O diagrama de equilíbrio 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_2O_3 . No composto estequiométrico, a porcentagem molar de Fe_2O_3 é de 50%. Outra forma de representação é apresentar o composto como $\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$.

O ferro apresenta número de oxidação 2^+ e 3^+ nos óxidos (FeO e Fe_2O_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_{1-x}O) devido a uma fração que é trivalente. A fase hematita existe em uma estequiometria ideal de Fe_2O_3 que corresponde a todo o ferro que está na forma de Fe^{3+} .

Um composto intermediário Fe_3O_4 , 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 (3).

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



aonde, V_c e O_0 representam a lacuna do cátion e do oxigênio, respectivamente.

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

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

Tabela II – Densidade

Amostra	Densidade (g/cm ³)
Teórica ($\text{Mn}_{0,46}\text{Zn}_{0,14}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$)	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/cm³.

Em 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.

Embora as amostras A e B apresentassem 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 (°C)	Permeabilidade Inicial	Permeabilidade Máxima	Energia Dissipada a B=0,15T (J/m ³)
A	0,27	De 150 a 300	46	70	61
B	0,39	400	52	143	55
C	0,55	400	497	1680	16
D	0,53	400	280	640	31

* H_{Max} 40000 (A/m)

De acordo com a literatura (5) o valor da polarização de saturação da ferrita do tipo $Mn_{0,73}Zn_{0,20}Fe_{2,07}O_4$, sinterizada a $1325^{\circ}C$ é de 0,47T. 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, de acordo com a literatura, essa diferença pode ser atribuída a um excesso de íons ferrosos (Fe^{2+}) que contribui para o valor de polarização de saturação da amostra.

Segundo Wang et al (6), a Temperatura de Curie (T_c) das ferritas do tipo $Mn_xZn_yFe_2O_4$ varia com a proporção y/x de $170^{\circ}C$ para $Zn/Mn = 0$ até $100^{\circ}C$ para $Zn/Mn = 1$. Essa diminuição na temperatura é devido a uma troca dos íons magnéticos por íons de zinco (não magnéticos) no reticulado cristalino das ferritas de Mn/Zn, ou seja, quanto maior o teor de zinco na amostra menor é o valor da Temperatura de Curie.

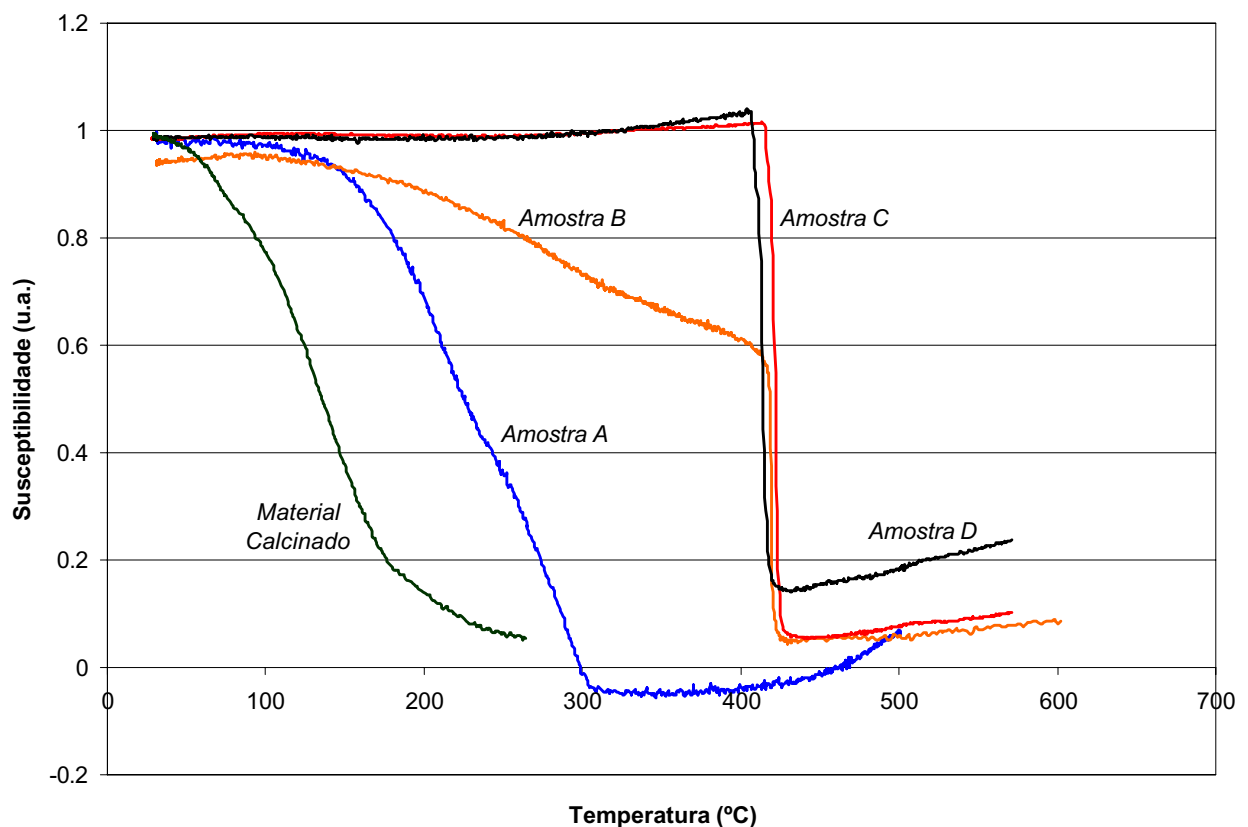


FIGURA 5 – Análise Termo – Magnética (ATM).

A figura 5 mostra as curvas de transição termo - magnética das amostras A, B, C, D e do pó calcinado. A temperatura de Curie do material calcinado está entre 50 e $150^{\circ}C$.

O fato da amostra A não apresentar uma temperatura de Curie bem definida como as demais, pode ser atribuído provavelmente a não homogeneidade da mesma, ou seja, a amostra pode conter uma variação no teor de zinco além de apresentar uma segunda fase, a hematita, conforme mostrado na figura 3.

A amostra B apresentou um valor de temperatura de Curie de aproximadamente 400°C, mas a figura 5 mostra que a mesma apresenta uma rampa antes desta temperatura indicando que a amostra apresenta regiões de composição química constante e regiões de composição variável.

As amostras B, C e D apresentaram um valor de Temperatura de Curie alto comparado com o apresentado na literatura (6, 8), devido ao excesso de íons ferrosos, pois a magnetita tem temperatura de Curie de 585°C.

Os valores inferiores de permeabilidade inicial e máxima das amostras A e B (Tabela III) são provavelmente devidos a presença de uma segunda fase, a hematita, que é paramagnética.

Já nas amostras C e D os valores de permeabilidade foram bem maiores comparados aos valores das amostras A e B porque além destas amostras não apresentarem uma segunda fase, a hematita, a baixa pressão parcial de oxigênio causa uma maior redução do teor de oxigênio nas amostras aumentando a concentração de íons ferrosos e diminuindo o número de lacunas catiônicas, levando a valores maiores de permeabilidade.

Mas, embora as amostras C e D apresentem valores de permeabilidade mais elevados, estes ainda são baixos comparado com os valores comerciais de permeabilidade. A fração molar da hematita (α - Fe₂O₃) utilizada na síntese dos materiais comerciais é da ordem de 50% (8), muito menor que os 66,5% utilizados neste trabalho. Isso explica a alta temperatura de Curie apresentada pelas amostras C e D, resultando no alto valor da constante anisotrópica magnetocristalina (K_1) que é inversamente proporcional à permeabilidade (7).

Conclusões

O presente trabalho mostrou o efeito da variação da pressão parcial de oxigênio na etapa de sinterização e resfriamento, assim como o efeito da omissão da etapa de calcinação, para ferritas de Mn-Zn com alto teor de íons ferrosos.

A temperatura de Curie varia com a pressão parcial de oxigênio. Altas pressões parciais resultam uma curva de transição termo – magnética (ATM) que sugere heterogeneidade da composição química no interior da amostra.

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 Bibliográficas

- [1]. Y. Kato, T. Takei, Japan Patent, 98844, 1932, apud T. Ohiai, “Current Status of Soft Ferrite in Japan”, *Journal of Physical IV*, France, C1-27, 1997.
- [2]. Morita, A.; Okamoto, A., “Effect of Oxygen Content on the Properties of Low Loss MnZn Ferrite”, *Ferrites: Proceedings of the International Conference*, p.313 – 316, Japan, 1980.
- [3]. Y. Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery, *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*, (1997) 289.
- [4]. Suh, J. J.; Han, Y. H.; Shin, M. S.; Song, B. M., “Effect of Oxidation Degree on Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite”, *IEEE Transaction Magnetic*, vol. 35, No. 5, p.3448 – 3450, 1999.
- [5]. Nakamura, T.; Okano, Y., “Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite”, *Journal Physical IV*, Vol.7, Colloque C1, p.101-102, 1997.
- [6]. Wang, M.; Wang, J.; Sun, K.; “Studies on the Relation between the Composition of Thermal Sensitive MnZn Ferrite and Curie Temperature”, *Journal Materials Science Technology*, Vol. 16, No. 2, p. 209 – 210, 2000.
- [7] Vogler, G.; “ Curie point shift in Mn-Zn ferrites”, *Physical Status Solid (B)*, vol. 43, K161, 1971.
- [8] Imura, T.; Shinohara, T.; Kudō, M.; “Magnetic properties of Mn-Zn ferrite single crystals”, *Ferrites: Proceedings of the International Conference*, No. 3, p.726-728, 1980.

EFFECT OF SINTERING 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.

-
1. Paper to be presented at 57º Congresso Anual da ABM – Internacional - 22 a 25 de julho de 2002 – São Paulo – SP.
 2. Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT – Divisão de Metalurgia
 3. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da USP