

# EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO DA SINTERIZAÇÃO NAS PERDAS MAGNÉTICAS DE CERÂMICAS MAGNÉTICAS DE MANGANÊS-ZINCO<sup>1</sup>

Victoria Lázaro-Colán<sup>2</sup>  
Fernando JG Landgraf<sup>3</sup>  
Suzilene R. Janasi<sup>4</sup>  
Jeanete Leicht<sup>5</sup>  
Marcio Lopes<sup>6</sup>

## Resumo

As ferritas de manganês zinco são usadas em núcleos de transformadores de fontes de corrente e reatores de lâmpadas fluorescentes, que trabalham em frequência da ordem de 100 kHz. O trabalho mostra o efeito da temperatura de sinterização e da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização e o resfriamento nas perdas magnéticas medidas entre 25 e 120° C, para uma ferrita de manganês zinco de temperatura de Curie de 220° C, cuja temperatura de mínimo de perdas está em torno de 60° C. Os resultados não confirmaram a relação entre pressão parcial de oxigênio, teor de Fe<sup>2+</sup> e propriedades magnéticas. Outras variáveis devem estar interferindo no comportamento das ferritas.

## EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE AND OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON THE MAGNETIC LOSSES OF MAGNETIC CERAMICS OF MANGANESE AND ZINC

### Abstract

Manganese zinc ferrites are used in power supply transformer cores and fluorescent lamp ballasts, working in frequencies up to 100 kHz. This paper shows the effect of sintering temperature and oxygen partial pressure on the magnetic losses measured between 25 and 120° C, for a manganese zinc ferrite with a Curie temperature of 210° C. The magnetic losses showed a minimum at 60° C. The results did not confirm the relation between magnetic properties, oxygen partial pressure and Fe<sup>2+</sup> content. Other process variables must be interfering with the material behaviour.

**Key words:** Manganese ferrite; Magnetic properties; Magnetic losses; Fe<sup>2+</sup> content.

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Doutoranda do Progr. de Pós Graduação do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>3</sup> Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>4</sup> Pesquisadora bolsista do programa PIPE, FAPESP.

<sup>5</sup> Pesquisadora do Lab. De Metalurgia e Mat. Cerâmicos do IPT.

<sup>6</sup> Diretor da Imag.

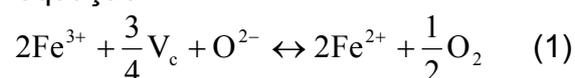
## INTRODUÇÃO

Provavelmente este trabalho é o primeiro da literatura brasileira que aborda o comportamento das perdas magnéticas em altas induções (200mT) das ferritas de manganês-zinco. O trabalho é um dos produtos da parceria entre o IPT, a Escola Politécnica da USP e uma empresa produtora de cerâmicas magnéticas, a IMAG.

As ferritas de manganês zinco subdividem-se em duas classes, as usadas por sua alta permeabilidade inicial, ou seja, em baixas induções, e as usadas por suas baixas perdas em altas induções (aplicações chamadas “de potência”, as “power ferrites”). Há vários anos o IPT vem discutindo a relação entre processo e perdas nos aços elétricos. A abordagem do mesmo tema nas ferritas tem oferecido alguma dificuldade, dadas as diferenças de comportamento associadas com o uso em frequências da ordem de dezenas de kilohertz.

É importante notar as Perdas Magnéticas são medidas em ambas as classes, mas por metodologias muito distintas. As ferritas de alta permeabilidade operam em níveis muito baixos de indução, da ordem de 0,0001 T, e nelas as perdas são analisadas por meio do chamado “fator de perdas”, que é a razão entre a tangente de delta e a permeabilidade inicial (1) As ferritas de potência, objeto do presente estudo, operam em níveis mais altos de indução, entre 0,05 e 0,2T, e nelas as perdas são analisadas como nos materiais metálicos, ou seja, determinando-se o valor das perdas em  $W/m^3$ . As composições químicas que otimizam uma ou outra classe são diferentes: o teor de ferro é aproximadamente constante, 52% molar de  $Fe_2O_3$ , mas altas permeabilidades iniciais são obtidas em ferritas com teor de zinco da ordem de 20 a 22% molar, enquanto as ferritas de potência tem zinco da ordem de 11 a 14% molar. (2).

A atmosfera de sinterização tem importante papel na otimização das propriedades desses materiais. Quando se diz que a ferrita, que é um espinélio do tipo AO.  $Fe_2O_3$ , tem 52% molar de  $Fe_2O_3$ , parte-se do princípio de que existe um excesso de oxigênio no espinélio, necessariamente associado a presença de lacunas catiônicas. Parte desse excesso de  $Fe^{3+}$  pode ser reduzido a  $Fe^{2+}$  se a atmosfera tiver baixa pressão parcial de oxigênio, viabilizando a perda do excesso de oxigênio segundo a equação 1.



Tanto a permeabilidade quanto a parcela histerética das perdas magnéticas são controladas por uma propriedade magnética intrínseca chamada anisotropia magnetocristalina, caracterizada pelo valor de uma constante,  $K_1$ , a constante da anisotropia magnetocristalina. Quanto mais próximo o valor de  $K_1$  estiver de zero, maior será a permeabilidade e menores serão as perdas magnéticas. Inicialmente se supunha que o teor de ferro controlava o valor da constante, e são vários os artigos que contém diagramas ternários  $Fe_2O_3$ -MnO-ZnO mostrando que existe uma linha de composições onde  $K_1$  vai a zero, correspondendo a teores de  $Fe_2O_3$  da ordem de 52%. Entretanto, vários autores indicam que o fator crítico é o teor de  $Fe^{2+}$  e, com isso, tem grande importância o controle da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização.

Uma das questões seria, portanto, definir qual a pressão parcial de oxigênio da atmosfera que produzirá o teor de  $Fe^{2+}$  que resulta em  $K_1=0$ . Não há indicações claras na literatura quanto à pressão de oxigênio adequada para cada composição. Naturalmente, esse equilíbrio varia com a temperatura. Morineau e Paulus (3)

supuseram que o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  deveria ser mantido constante, inclusive no resfriamento a partir do patamar de sinterização. A pressão parcial de oxigênio deveria ser continuamente reduzida, para garantir que o  $\text{Fe}^{2+}$  não seja oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . Em consonância parcial com essas considerações, cada fabricante de pós de ferrita indica uma receita de redução de teor de oxigênio com a temperatura.

O presente trabalho visa investigar apenas uma variável, o teor de oxigênio no patamar de sinterização. Com certeza o controle do teor de oxigênio no resfriamento também é importante, mas não foi considerado como variável neste trabalho. Simplesmente seguiu-se a receita do fabricante do pó.

Como considerações adicionais, menciona-se que o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  também afeta a resistividade elétrica do material, pois a existência de íons 2+ e 3+ oferece mais um mecanismo de transporte de elétrons, diminuindo a resistividade e, com isso aumentando as parcelas parasitas e de excesso das perdas. Assim, o excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  é prejudicial às propriedades do material. Outras variáveis que também afetam as perdas são o tamanho de grão e a presença de impurezas como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  que segregam para contornos de grão e criam regiões de alta resistividade elétrica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada no presente trabalho é uma massa importada da China, que deve resultar em perdas de  $650 \text{ mW/cm}^3$  a 200mT, 100kHz a  $100^\circ\text{C}$ , se sinterizado de forma conveniente, conforme catálogo do fabricante. A composição química da matéria prima foi analisada em MEV, em amostra sinterizada, e a temperatura de Curie do material, nos estados como-recebido e após sinterização, foi determinada para correlacionar com a composição analisada.

O material foi compactado em corpos de prova na forma de anéis e sinterizado em forno tipo batch, com controle de temperatura e atmosfera, na IMAG. O potencial de oxigênio foi monitorado continuamente, durante todo o ciclo térmico, em instrumento com limite de detecção de 0,01%.

Nove ciclos de sinterização foram realizados, sendo três repetições de três ciclos. A temperatura média do forno, no patamar de sinterização, foi sempre controlada em  $1330^\circ\text{C}$ . A pressão de oxigênio do patamar foi a diferença entre os três ciclos, estabelecidos como sendo um valor A, um segundo valor que é o dobro da pressão parcial do primeiro, 2A, e um terceiro valor que é o triplo da pressão de referência, 3A. O teor de oxigênio da atmosfera foi reduzido durante o resfriamento, seguindo uma receita fornecida pelo fabricante da matéria prima. Essa receita não segue o parâmetros indicados por Morineau e Paulus (1975). Como os corpos de prova toroidais ficaram acondicionados em três bandejas diferentes no interior do forno, e deve existir uma variação de temperatura entre as bandejas, foi controlada a temperatura em cada bandeja por meio do Anel de Controle de Temperatura de Processo (PTCR), um anel cerâmico para o qual existe uma correlação entre diâmetro (ou seja, contração) e temperatura. Como resultado, foram produzidos 27 corpos de prova ( 3 pressões x 3 repetições x 3 temperaturas).

As medidas de permeabilidade magnética foram feitas na IMAG, utilizando um medidor LCR modelo 1920 da QuadTech. As medidas de perdas magnéticas foram feitas no IPT, utilizando um gerador de funções modelo 33220A da Agilent, amplificador de RF AR 40AD1 e medidor de perdas Yokogawa FZ4000.

As análises químicas foram feitas no microscópio eletrônico de varredura JSM 5200 da Jeol. As medidas da temperatura Curie foram realizadas num analisador de transição magnética da Globalmag.

As análises de teor de  $\text{Fe}^{2+}$  foram feitas na empresa Falcão Bauer.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da matéria prima foi feita em material sinterizado, utilizando o software de microanálise do Microscópio eletrônico de varredura JEOL. O resultado da análise química tem sido representado de várias maneiras, na literatura:

porcentagem em peso (49,1%Fe, 17,5%Mn, 6%Zn e 27,5%O),

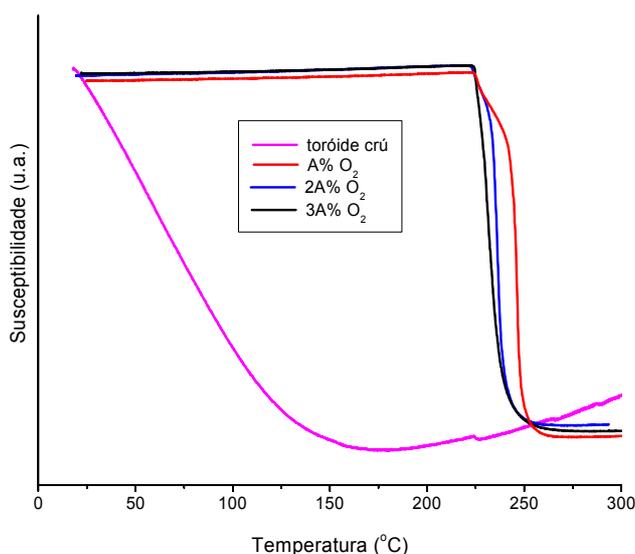
%molar dos três óxidos constituintes (51,8% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 37,5%MnO e 10,7%ZnO)

representação da estequiometria:  $(\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4)$ .

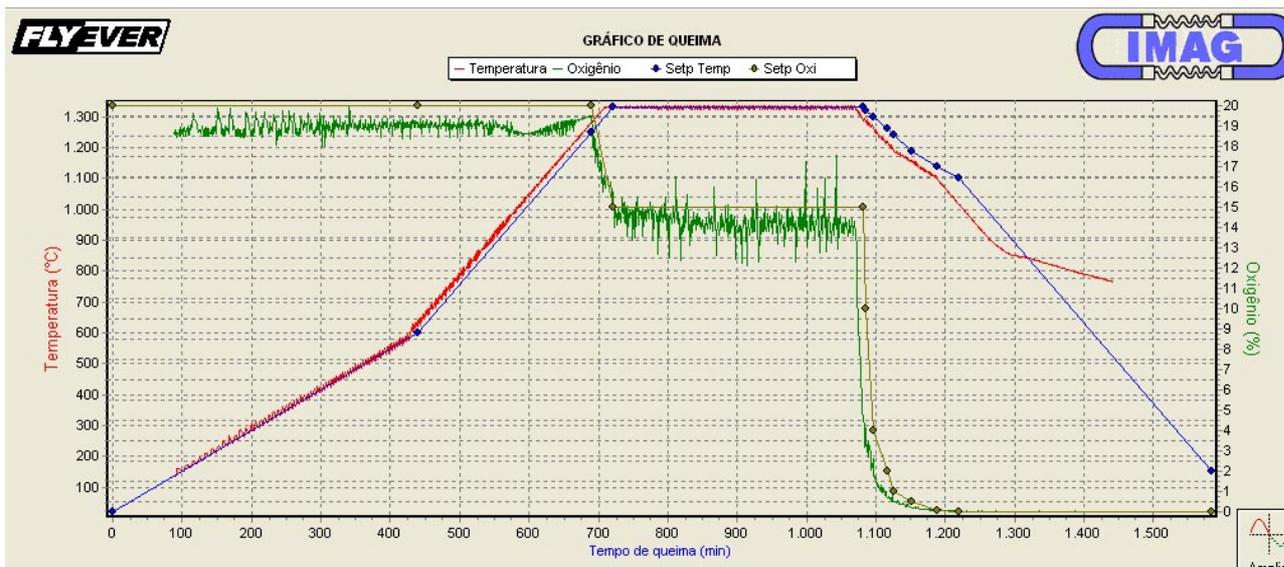
As três representações assumem hipóteses aproximadoras, a primeira calculando o teor de ferro por diferença, a segunda admitindo que todo o ferro está na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto a terceira assume que parte do ferro está na forma de FeO. Todas elas estão ignorando o provável excesso de oxigênio, que não foi medido e que depende das condições da atmosfera de sinterização.

A estrutura cristalina e/ou a composição química do pó antes da sinterização devem ser muito heterogêneos, como pode ser inferido pela análise termomagnética da Figura 1, que não mostra uma transição nítida que seria esperada num material homogêneo, e que é vista nas curvas de amostras sinterizadas da mesma figura. A temperatura de Curie medida em amostras longe da superfície do material resultou em de  $220^\circ\text{C}$ , semelhante aos  $210^\circ\text{C}$  previstos pelo fabricante. Baseando-se nos dados constantes do diagrama ternário de Hendricks (2), a composição química acima determinada deveria resultar em  $T_c=250^\circ\text{C}$ . A comparação entre os resultados das 3 amostras sinterizadas será feita mais adiante.

A Figura 2 mostra a evolução da temperatura e da pressão de oxigênio ao longo de um dos ciclos. Nota-se que durante o patamar de sinterização a pressão de oxigênio teve picos de variação de até 2%.



**Figura 1.** Análise termomagnética da material prima, no estado cru e no estado sinterizado sob diferentes atmosferas.

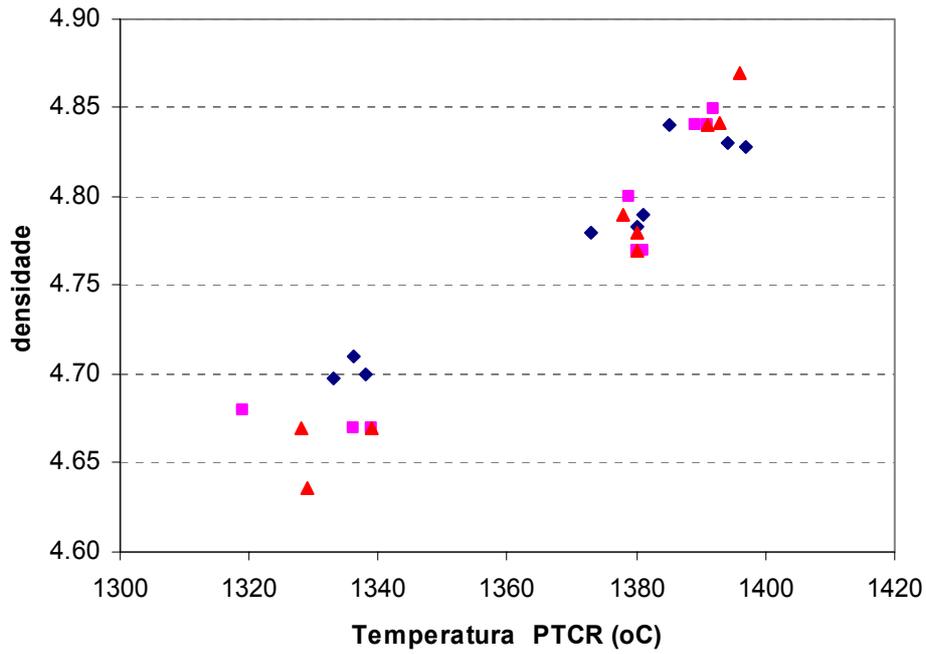


**Figura 2.** Variação da temperatura e da pressão de oxigênio ao longo de um dos ciclos de sinterização.

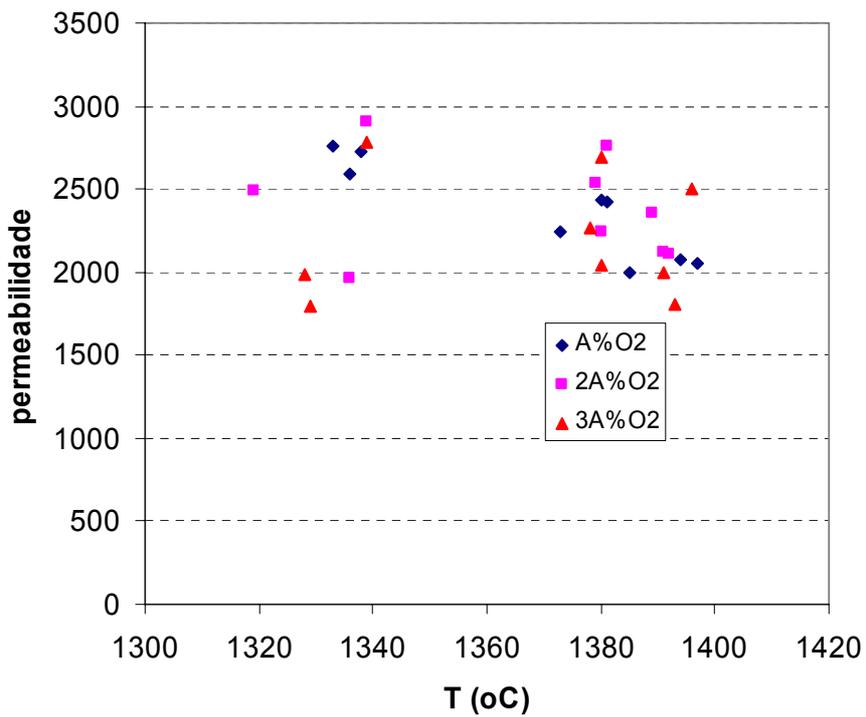
Os anéis PTCR mostraram que as “temperaturas” da bandeja inferior ficaram em torno de 1330° C, as da bandeja intermediária ficaram em torno de 1380 e as da bandeja superior em 1390° C. Isso indica que existe uma diferença significativa de temperatura entre as bandejas, de até 50° C, ainda que os valores absolutos das “temperaturas PTCR” sejam dependentes do tempo de patamar.

A figura 3 mostra que as densidades dos anéis de ferrita mostraram boa correlação com as temperaturas PTCR, e nenhuma dependência com a porcentagem de oxigênio da atmosfera. Notam-se claramente os três blocos de densidades crescentes, para as bandejas inferior, média e superior, com temperaturas crescentes. A densidade teórica da ferrita com a composição aqui estimada, e sem considerar a existência de excesso de oxigênio e presença de lacunas catiônicas é de 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

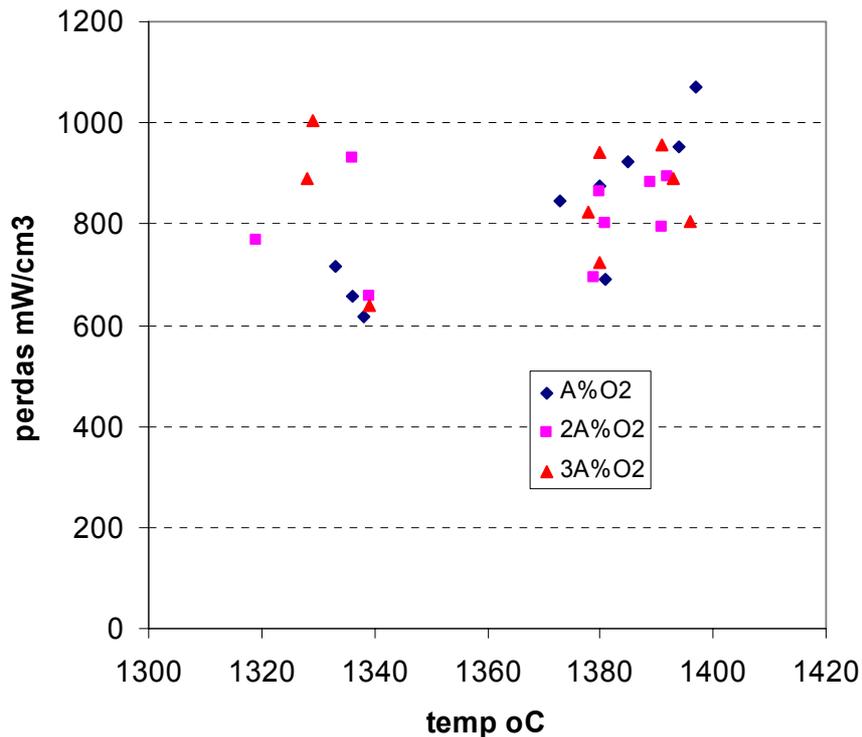
A Figura 4 mostra as permeabilidades iniciais obtidas nos diversos experimentos, em função da temperatura de sinterização (PTCR) e porcentagem de oxigênio da atmosfera. Os melhores valores estão dentro da faixa prevista pelo fabricante do pó, de 2500 ± 25%. Não há uma tendência clara, nem do efeito da temperatura nem da pressão. A Figura 5 apresenta os dados de perdas magnéticas medidas a indução máxima de 200mT (que é aproximadamente 40% do valor da saturação magnética, na temperatura de 25° C) e frequência de excitação de 100kHz. Os melhores valores estão na faixa prevista pelo fabricante da matéria prima, com perdas menores que 730 mW/cm<sup>3</sup>. Talvez haja uma tendência de aumento da permeabilidade e redução das perdas com a diminuição da temperatura PTCR, para a sinterização com o menor teor de oxigênio.



**Figura 3.** Variação da densidade hidrostática dos anéis de ferrita em função da “temperatura PTCR”, para as 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



**Figura 4.** Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura e pressão de oxigênio.



**Figura 5.** Efeito da temperatura PTCR e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25° C.

A falta de correlação entre porcentagem de oxigênio da atmosfera e as propriedades magnéticas é contraditória com algumas evidências da literatura. Foi analisado o teor de  $Fe^{2+}$  de três amostras da bandeja intermediária de três sinterizações com porcentagens de oxigênio diferentes. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** valores de teor de  $Fe^{2+}$  em três amostras de ferrita.

Ciclo	%O <sub>2</sub>	Valores de $Fe^{2+}$	Média	Desvio padrão
		%	%	
T29	3A	2,34 e 2,28	2,31	0,04
T30	2A	2,00 e 2,01	2,00	0,02
T31	A	1,79 e 1,80	1,81	0,035

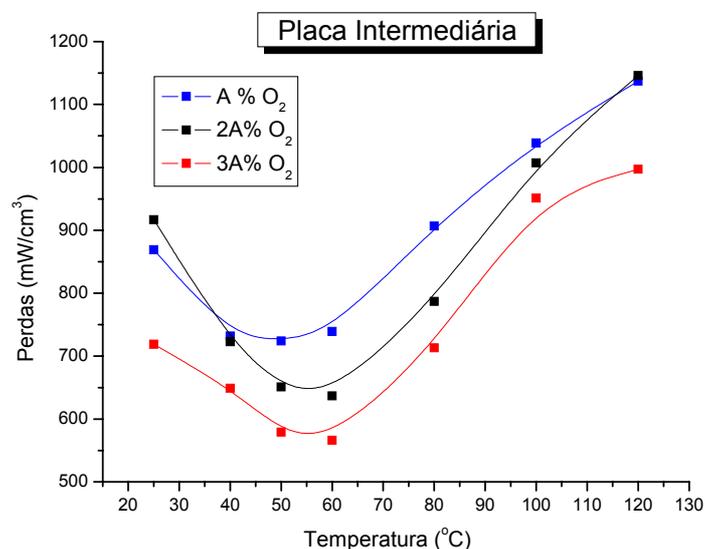
A Tabela 1 indica que a redução do teor de oxigênio da atmosfera resultou em teores decrescentes de  $Fe^{2+}$ . Esse resultado contradiz as expectativas associadas ao equilíbrio descrito pela equação 1, que prevê que uma redução da pressão parcial de O<sub>2</sub> deveria transformar quantidades crescentes de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ . É interessante relembrar que esse material tem um excesso de ferro na forma de  $Fe^{3+}$ , vindo do uso de hematita como matéria prima, e da alta pressão de oxigênio inicial, utilizada para minimizar a perda de zinco na sinterização.

A Figura 6 mostra o efeito da temperatura de ensaio nas perdas magnéticas a 200mT e 100 kHz, confirmando a previsão da literatura de que as perdas desses materiais passam por um valor mínimo perto da temperatura ambiente. É interessante observar que a temperatura do mínimo mostrou-se independente do teor de oxigênio do patamar. A figura também mostra que o aumento do teor de

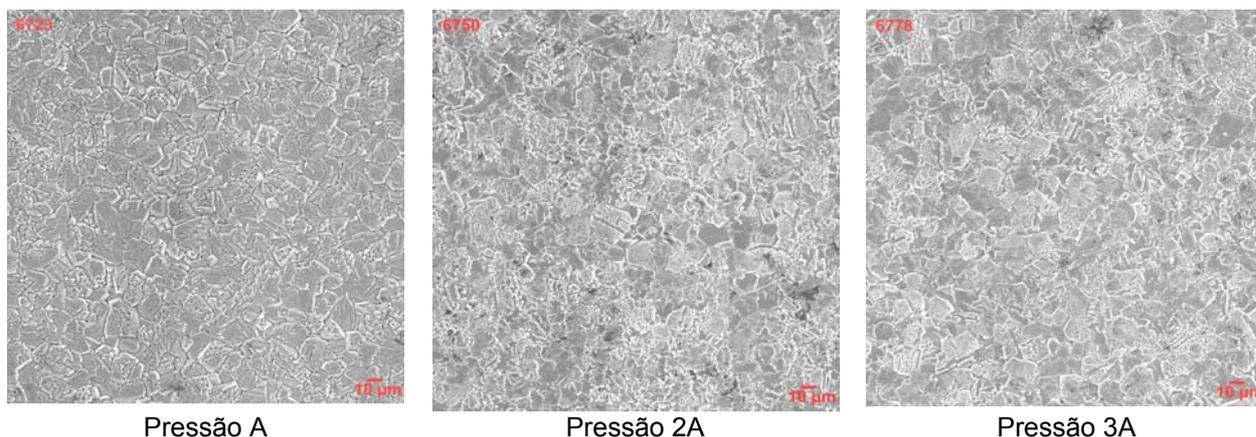
oxigênio resultou em menores perdas, pelo menos entre 30 e 100° C. Zaspalis e outros (5) demonstraram que, para ferritas com estequiometria próxima a  $Mn_{0,76}Zn_{0,17}Fe_{2,07}$ , o aumento da pressão de oxigênio aumentou a temperatura de mínimo nas suas amostras de 100 para 120° C, e, conseqüentemente, aumentou as perdas a 100° C. Aqueles autores atribuíram esse efeito do aumento da pressão parcial de oxigênio à conseqüente diminuição do teor de  $Fe^{2+}$ , que levaria a temperatura de zero  $K_1$  a temperaturas maiores. Entretanto, eles não analisaram o teor de  $Fe^{2+}$  do produto, apenas supuseram que ele teria variado de acordo com as previsões. Os resultados aqui obtidos apresentam um mínimo nas perdas, como o previsto, mas o efeito da pressão de oxigênio é diferente do que previu a literatura.

A Figura 7 mostra ceramografias de amostras sinterizadas em 3 pressões diferentes. Não há diferenças notáveis, mas a qualidade da preparação ceramográfica ainda não é satisfatória.

Resumindo, este primeiro trabalho abordando as perdas magnéticas de ferritas de MnZn a 200mT apresentou resultados que não seguem as tendências apresentadas na literatura internacional quanto ao efeito da pressão de oxigênio. É possível que o processo não esteja totalmente sob controle, e com isso outras variáveis de processo estejam afetando o equilíbrio químico e microestrutural e, conseqüentemente as propriedades magnéticas. Um forte candidato é o controle da pressão de oxigênio no resfriamento, que não seguiu a rampa proposta por Paulus. Entretanto, pela descrição do processo seguido por Zaspalis (5), ele parece também não ter seguido a rampa de Paulus, Outra hipótese importante é o papel da dezincificação.



**Figura 6.** Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz.



**Figura 7.** Efeito da pressão na microestrutura de amostras sinterizadas a aproximadamente a mesma temperatura.

A Figura 1 mostra um resultado que segue as previsões da literatura. Quanto menor o teor de oxigênio da atmosfera, mais nítida é a existência de região de temperatura de Curie mais alta, que deve estar associada a região de perda de zinco. Resultados anteriores (4) já haviam confirmado dados da literatura que indicam que quanto menor o teor de zinco, maior a temperatura de Curie das ferritas, mantido o teor de ferro constante. Assim, a perda de zinco deve levar a um aumento da  $T_c$ . Numa amostra retirada da região superficial (que vai até 2mm de profundidade) de um anel de ferrita, se houver perda de zinco na superfície, deve ocorrer o que é observado na Figura 1: com baixo teor de oxigênio, a amostra mostra dois degraus de queda de susceptibilidade, o primeiro na mesma temperatura dos demais e um segundo em temperatura mais alta. Corpos de prova tiradas do interior do material não exibem o segundo degrau em temperatura mais alta.

Essa região de baixo teor de zinco terá propriedades magnéticas inferiores às do restante do material, e pode comprometer os valores médios. Isso pode ser evitado por meio da criação de uma atmosfera de alto teor de zinco.

## CONCLUSÕES

1. Algumas amostras produziram os valores de perdas e permeabilidade previstos pelo fornecedor da matéria prima, mas a maioria não alcançou as marcas esperadas.
2. Não houve correlação nítida entre porcentagem de oxigênio na atmosfera e propriedades magnéticas no conjunto das amostras, a menos da temperatura de Curie. A última série de ensaios (T35-T37) apresentou resultados consistentes e uma indicação de que quanto maior a pressão parcial de oxigênio, menores as perdas em toda a faixa de temperaturas. Os resultados de teor de  $Fe^{2+}$  foram contrários às expectativas baseadas na literatura. A dezincificação, constatada pelo aumento na temperatura de Curie da região superficial, pode ter prejudicado a obtenção de resultados compatíveis com a literatura.
3. A variação das Perdas com a temperatura de ensaio mostra um mínimo em torno de  $60^\circ C$ , que deve ser a temperatura na qual a constante de anisotropia  $K_1$  passa por zero, para aquelas amostras.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Fapesp, do CNPq e da empresa Imag.

## REFERÊNCIAS

- 1 LINHARES, DMS, LANDGRAF, FJG, JANASI, SR, GAMA, AM, TEIXEIRA, JC Medidas de Perdas Magnéticas em Ferritas de Manganês Zinco, In: XVI Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2004, Porto Alegre, Cd-Rom.
- 2 HENDRICKS, C. R., AMARAKOON, V. W. R. Processing of manganese zinc ferrites for high-frequency switch-mode power supplies. Ceramic Bulletin, v. 70, n.5, 1991.
- 3 MORINEAU, R.; PAULUS, M. Chart of  $PO_2$  versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range:  $50 < Fe_2O_3 < 54$ ;  $20 < MnO < 35$ ;  $11 < ZnO < 30$  (mole%). IEEE Transactions on Magnetics, vol. Mag-11, n. 5, sep. 1975.
- 4 GAMA, A.M. Efeito das Proporções de Mn/Zn e de Fe/Fe+Zn na Temperatura de Curie de Ferrites do Tipo  $(Mn+Zn)_{1+x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ , Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica – USP, 2003.
- 5 ZASPALIS, V.; TSAKALOUDI, V.; PAPAZOGLU, E.; KOLENBRANDER, M.; GUENTHER, R.; VAN DERVALK, P. Development of a new MnZn-ferrite soft magnetic material for high temperature power applications. J.Electroceramics, v.13, p. 585-591, 2004.