

# FATORES QUE INFLUENCIAM AS PERDAS MAGNÉTICAS DAS FERRITAS DE MnZn

V. Lázaro-Colán <sup>(1)</sup>, F.J.G. Landgraf <sup>(1)</sup>, S. R. Janasi <sup>(2)</sup>, J. Leicht <sup>(2)</sup>

Av. Prof. Mello Moraes n. 2463 - 05508-900- Cidade Universitária - São Paulo - SP – Brasil; [f.landgraf@usp.br](mailto:f.landgraf@usp.br)

<sup>(1)</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

<sup>(2)</sup> Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos do IPT.

## RESUMO

*As aplicações das ferritas cerâmicas foram crescendo nos últimos anos, contribuindo para o desenvolvimento da indústria e das tecnologias eletrônicas, além da melhoria da qualidade de vida do homem. Como por exemplo, nas fontes chaveadas usadas nos microcomputadores, se espera que a ferrita magnética desempenhe sua função com baixas perdas. O objetivo deste trabalho é mostrar o efeito da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização, do conteúdo de  $Fe^{2+}$  nas perdas e outras propriedades magnéticas. Os resultados obtidos neste trabalho visam contribuir e melhorar a qualidade final das ferritas de manganês e zinco produzidas comercialmente e em laboratório.*

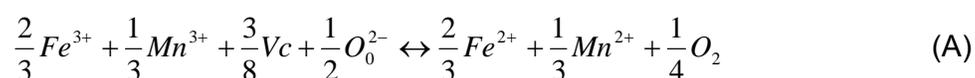
Palavras-chave: ferrita de manganês zinco, propriedades magnéticas, perdas magnéticas, conteúdo de  $Fe^{2+}$ .

## INTRODUÇÃO

As ferritas de MnZn pertencem a categoria de ferritas moles, são materiais tecnicamente importantes devido a sua alta permeabilidade e baixas perdas. Estas ferritas são óxidos ferrimagnéticos com estrutura espinélio cúbica, os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada com os íons metálicos assumindo uma posição intersticial. Os íons metálicos podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos- tetraédricos A e octaédricos B. A estrutura espinélica consiste de 24 íons positivos e 32 íons negativos ( $O^{2-}$ ) e é representado pela fórmula geral  $MeFe_2O_4$  onde Me é o íon do metal divalente tal como  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ou  $Zn^{2+}$ . Os íons metálicos consistem de 8 sítios tetraédricos A e 16 octaédricos B. O íon  $Zn^{2+}$  preferencialmente ocupa o sítio A, visto que se sabe que o 80% de  $Mn^{2+}$  ocupa o sítio A e 20% pode ir para o sítio B (espinélio inverso). O íon  $Fe^{2+}$  pode ocupar o sítio B junto com o  $Fe^{3+}$  <sup>(1, 2)</sup>.

Muitos estudos de produção de ferrita foram realizados com o propósito de baixar perdas, controlando suas propriedades magnéticas, modificando apenas a composição e usando aditivos, o que é uma tarefa complicada.

O estado iônico das ferritas muda facilmente porque são óxidos não estequiométricos compostos de íons de metais de transição. O estado de oxidação destes espécimes pode ser afetado pela temperatura e pressão parcial de oxigênio<sup>(3)</sup>. As propriedades magnéticas das ferritas de MnZn com excesso de ferro dependem da atmosfera de sinterização. A mudança de massa sofrida durante a sinterização é causada principalmente pelo desdobramento de oxigênio associado com a transição de  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . A equação relacionada pode ser escrita como:<sup>(3, 4)</sup>



$V_c$  e  $O_0$  representam a lacuna catiônica e o íon de oxigênio no sítio de rede normal de oxigênio, respectivamente. A direção direta representa a reação de redução; media mol de oxigênio é liberada do espinélio com o correspondente desaparecimento de lacunas de cátions. Assim, a reação direta resulta em perda de massa, e a reação inversa conduz a ganho de massa.

O controle da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização determina a presença de certa quantidade de  $Fe^{2+}$  necessária no produto final. A equação indica que a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização é proporcional às lacunas catiônicas ( $V_c$ ) e inversamente proporcional aos íons de  $Fe^{2+}$ , quer dizer que um aumento na pressão parcial de oxigênio durante a sinterização resulta em uma redução de  $Fe^{2+}$  ou vice-versa<sup>(4)</sup>.

As perdas podem ser divididas em perdas residuais, perdas histeréticas, e perdas parasitas. Um dos fatores importantes que governam as perdas histeréticas e também a permeabilidade é a anisotropia magnetocristalina, caracterizada pelo valor de uma constante,  $K_1$ , a constante da anisotropia magnetocristalina. Nas ferritas de MnZn a constante  $K_1$  diminui com a temperatura até uma certa temperatura onde se torna zero ( $T_{K_1=0}$ ). Quanto mais próximo o valor de  $K_1$  estiver de zero, maior será a permeabilidade e menores serão as perdas magnéticas<sup>(4)</sup>. A introdução de íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) contribui para uma anisotropia magnetocristalina

positiva. O controle da quantidade de íons ferrosos permite obter uma anisotropia magnetocristalina aproximadamente igual a zero <sup>(1)</sup>.

A qualidade das ferritas é muito sensível ao processo de sinterização, especialmente a temperatura do patamar de sinterização e a pressão de oxigênio durante o patamar e o resfriamento. A literatura consagra a relação de Morineau e Paulus <sup>(5)</sup> para o equilíbrio entre Fe<sup>2+</sup> e Po<sub>2</sub>, seguindo a expressão (B):

$$\text{Log}P_{O_2} = a - \frac{14540}{T(K)} \quad (B)$$

Onde *a* é o parâmetro de oxigênio, *T* (K) é a temperatura absoluta e *P*<sub>O<sub>2</sub></sub> é a pressão parcial de oxigênio. De acordo com a equação (B) é evidente que a pressão parcial de oxigênio próxima às amostras precisa ser reduzida no resfriamento. Quanto maior o valor do parâmetro *a*, maior será a pressão parcial de oxigênio numa mesma temperatura durante a sinterização e resfriamento. Assim, a concentração de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> nas ferritas de MnZn podem ser mudadas de acordo com o valor de *a* escolhido.

Neste trabalho foi estudado o efeito da pressão parcial de oxigênio no conteúdo de Fe<sup>2+</sup> e como afeta essa variação nas perdas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

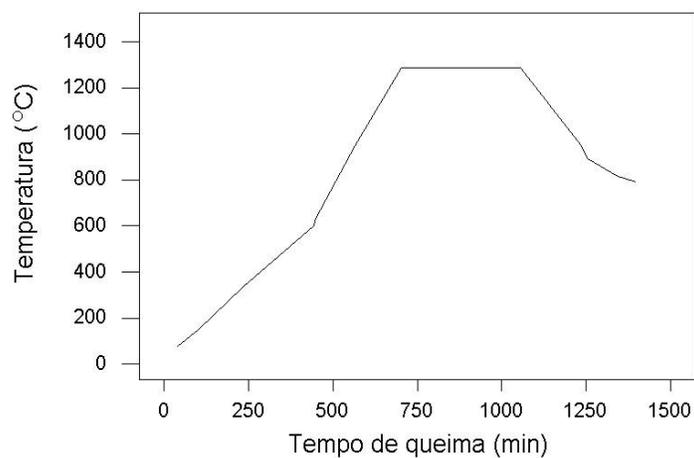
Amostras preparadas com dois tipos de matéria prima importada foram estudadas neste trabalho. A matéria prima foi analisada em material sinterizado em MEV, utilizando o ferramental EDS de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL- 30 da Escola Politécnica da USP.

As ferritas de MnZn foram produzidas pelo método cerâmico. Os pós cerâmicos foram compactados na forma de toróides e sinterizados controlando a temperatura e atmosfera, em forno tipo Batch, numa empresa, IMAG. Foram usados 3 ciclos de sinterização idênticos com diferentes pressões de oxigênio no patamar, 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 (ver Tabela 1). O teor de oxigênio da atmosfera foi reduzido durante o resfriamento, seguindo os parâmetros indicados por Morineau e Paulus (1975). A temperatura do forno no patamar de sinterização foi 1290°C por 6h. As amostras foram colocadas dentro do forno em placas colocadas em alturas diferentes, e como

existe uma variação de temperatura entre as placas, foi medida a temperatura em cada placa por meio do Anel de Controle de Temperatura de Processo (PTCR). Para esse anel cerâmico existe uma correlação entre diâmetro (ou seja, contração) e temperatura (anel Durst). Durante todo o ciclo térmico, o potencial de oxigênio foi monitorado continuamente, usando um instrumento com limite de detecção de 0,01%.

**Tabela 1.** Valores do teor de O<sub>2</sub> correspondente a cada amostra.

Amostra	%O <sub>2</sub>
C1	A
T1	A
C2	2A
T2	2A
C3	3A
T3	3A



**Figura 2.** Ciclo térmico usado durante a sinterização.

Os dados fornecidos pelo fabricante estão relacionados na Tabela 2 e foram utilizadas como base, para a investigação dos melhores parâmetros de sinterização.

**Tabela 2.** Principais características das matérias-primas cerâmicas de ferrita de MnZn fornecidas pelos fabricantes.

Material	D (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu_i$	T <sub>c</sub> (°C)	Pt (mW/cm <sup>3</sup> ) 100kHz, 200mT	
				25°C	100°C
T	4,80±0,10	2300±25%	210	680 máx	460 máx
C	4,80±0,10	2500±25%	210	750 máx	650 máx

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método hidrostático (princípio de Arquimedes).

Para análise da microestrutura, as amostras foram lixadas com lixa grado 600 e 1000, e polidas usando pasta diamantada de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Depois as amostras passaram por um acabamento num equipamento minimet com pasta diamantada de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  e com sílica coloidal (suspensão 0,06  $\mu\text{m}$ ) por 20 minutos e logo no mesmo equipamento 25 min mais só com sílica coloidal. Finalmente as amostras foram atacadas com HCl concentrado por 2 min. As micrografias óticas foram obtidas usando um microscópio Neophot 32. O tamanho de grão médio foi determinado pelo método do intercepto.

As análises de teor de Fe<sup>2+</sup> foram feitas pelo método colorimétrico de complexação com 1,10-fenantrolina no espectrofotômetro de ultravioleta - visível marca HITACHI, modelo 0300, do Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas, no IPT.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise química quantitativa das matérias-primas cerâmicas é mostrado na Tabela 3. Os resultados obtidos estão apresentados em porcentagem molar dos três óxidos constituintes e representação da estequiometria.

**Tabela 3.** Resultados da análise química das matérias-primas importadas, medido em amostras sinterizadas.

Matéria-prima	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)	ZnO (mol %)	MnO (mol %)	Estequiometria
T1, T2, T3	52,5	11,6	35,8	Mn <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,23</sub> Fe <sub>2,07</sub> O <sub>4</sub>
C1, C2, C3	53,1	11,6	35,3	Mn <sub>0,69</sub> Zn <sub>0,23</sub> Fe <sub>2,08</sub> O <sub>4</sub>

A Tabela 4 mostra as dimensões (diâmetros externo e interno, espessura) das amostras de forma toroidal, e a Tabela 5 mostra a densidade e o tamanho de grão obtidos em amostras sinterizadas em 3 atmosferas diferentes, 1, 2 e 3, correspondentes à pressões parciais de oxigênio de A, 2A e 3A.

**Tabela 4.** Dimensões das ferritas de MnZn em forma de toróides.

<b>Amostra</b>	<b>%O<sub>2</sub></b>	<b>Diâmetro externo (mm)</b>	<b>Diâmetro interno (mm)</b>	<b>Espessura (mm)</b>
C1	A	10,27	5,60	6,64
T1	A	10,33	5,68	6,66
C2	2A	10,27	5,56	6,60
T2	2A	10,31	5,64	6,63
C3	3A	10,23	5,57	6,60
T3	3A	10,30	5,65	6,66

**Tabela 5.** Temperatura (PCTR), densidade e tamanho de grão dos toróides de ferritas de MnZn

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (PCTR) °C</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamanho de grão (μm)</b>
7001-C1	1378	4,74	8,60
7081-T1	1378	4,81	8,00
7035-C2	1380	4,76	9,00
7114-T2	1380	4,84	9,20
7023-C3	1375	4,78	9,50
7095-T3	1375	4,85	9,00

Os resultados mostrados na Tabela 5 mostram que a densidade aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio tanto para as amostras C como para as amostras T.

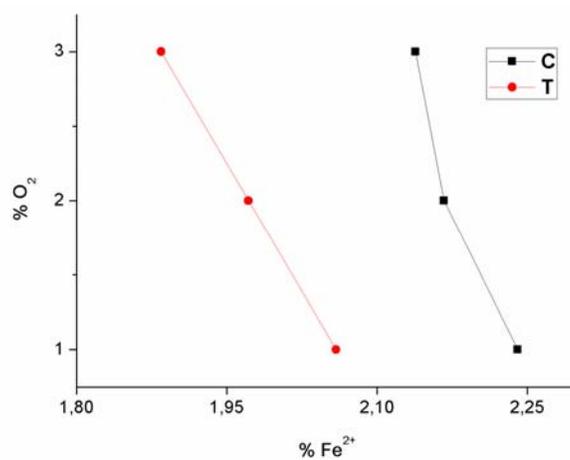
Foi analisado o teor de Fe<sup>2+</sup> das amostras C e T. Os resultados das análises são mostrados na Tabela 2 e na Figura 6.

A Tabela 2 e a Figura 5 indicam que a redução do teor de oxigênio da atmosfera resultou em teores maiores de Fe<sup>2+</sup>. Esses resultados concordam com a equação de equilíbrio (A), que prevê que uma redução na pressão parcial de oxigênio transforma quantidades crescentes de Fe<sup>3+</sup> em Fe<sup>2+</sup>. Também se observa

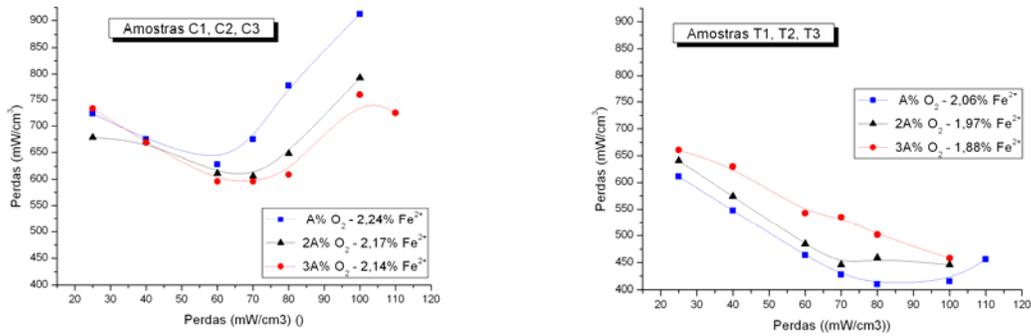
na Figura 5 que ambas as amostras (T e C) apresentam o mesmo comportamento, mas que as amostras C apresentam maior conteúdo de  $\text{Fe}^{2+}$ .

**Tabela 2.** Valores de teor de  $\text{Fe}^{2+}$

Amostra	% $\text{O}_2$	Valores médios de $\text{Fe}^{2+}$ - %	Desvio padrão
7001-C1	A	2,2401	0,0086
7081-T1	A	2,0590	0,1125
7035-C2	2A	2,1670	0,0035
7114-T2	2A	1,9716	0,0052
7023-C3	3A	2,1383	0,0066
7095-T3	3A	1,8844	0,0106

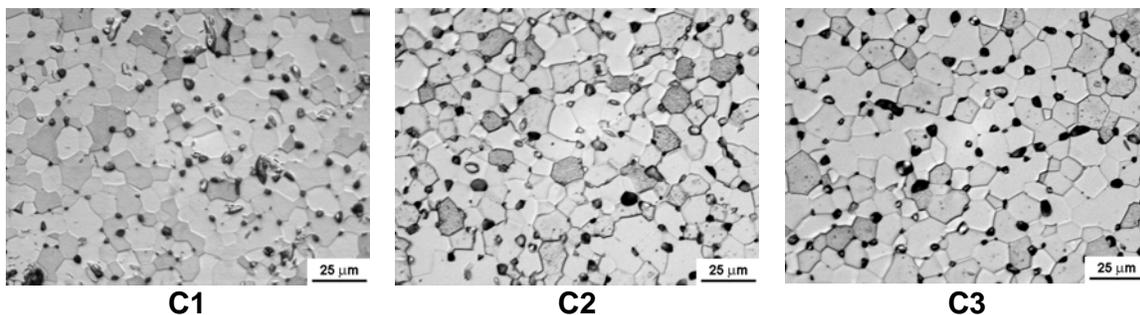


**Figura 5.** Porcentagem de oxigênio na atmosfera em função da porcentagem de  $\text{Fe}^{2+}$ .



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

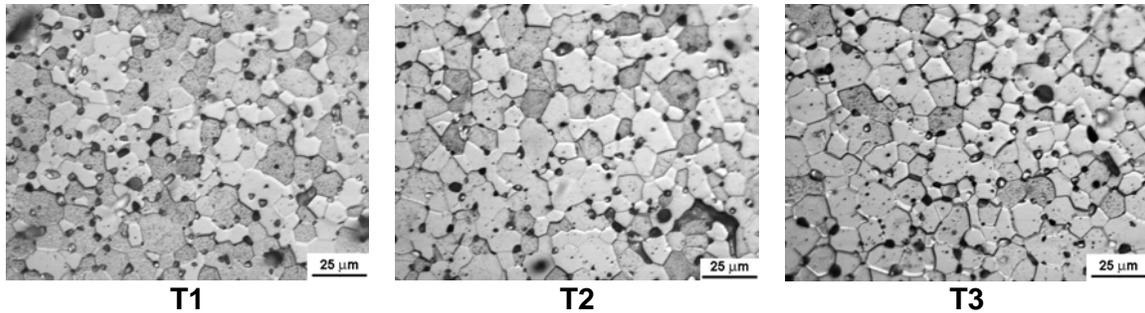
Confirmando a previsão da literatura, a Figura 6 mostra que as perdas passam por um valor mínimo. Na parte esquerda da figura são mostrados os resultados das amostras C, nela observamos que com a menor pressão de oxigênio (A) a temperatura de mínimo é menor. Também mostra que com o teor de oxigênio (2A) as amostras tiveram perdas menores entre 25 e 40 °C, e que a partir de 40 °C, uma maior pressão de oxigênio resultou em perdas menores. Na parte direita da figura são mostrados os resultados das amostras T, nela observamos que com a menor pressão de oxigênio durante a sinterização obtivemos perdas menores entre 25 e 100°C e que a temperatura de mínimo é menor. Zaspalis et. al, mostraram que aumentando a pressão de oxigênio a temperatura de mínimo nas suas amostras (estequiometria:  $Mn_{0,76}Zn_{0,17}Fe_{2,07}$ ) vai de 100°C para 120°C e conseqüentemente, as perdas aumentaram para 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  $K_1=0$  a temperaturas maiores. Os resultados aqui obtidos mostram que o efeito da pressão de oxigênio é quase constante para todas as temperaturas de ensaio.



**C1**

**C2**

**C3**



**Figura 7.** Efeito da pressão parcial de oxigênio na microestrutura de amostras sinterizadas em similar temperatura de sinterização.

Tanto nos valores mostrados na Tabela 5 como na Figura 7 podemos observar que a pressão parcial de oxigênio durante a sinterização não afetou ou afetou muito pouco o tamanho de grão. Amostras preparadas com diferentes matérias-primas não apresentam diferença no tamanho de grão, se comparadas nas mesmas condições.

Embora a composição química e a temperatura de Curie de ambos os materiais sejam semelhantes, o material T apresenta perdas menores que o material C. Valores de densidade mais altos obtidos para o material T (Tabela 5) indicam que o mesmo apresenta porosidade menor e, portanto perdas histeréticas menores, conforme a literatura <sup>(6)</sup>.

## CONCLUSÕES

1. Os resultados de conteúdo de  $\text{Fe}^{2+}$  confirmaram o previsto pela literatura: o aumento da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização provoca uma diminuição do teor de  $\text{Fe}^{2+}$ .
2. A variação das perdas com a temperatura de ensaio mostra um mínimo em torno de  $60^\circ \text{C}$ , que deve ser a temperatura na qual a constante de anisotropia  $K_1$  passa por zero, para aquelas amostras.
3. A pressão parcial de oxigênio durante a sinterização não afetou ou afetou muito pouco o tamanho de grão.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- (1) Deshpande, C. E.; Date, S. K. Recent developments in processing of Mn-Zn ferrites – An overview. Indian Journal of Chemistry, v. 35A, p. 353-365, may.

1996.

- (2) Fukuda, Y. ; Nagatab, S.; Echizenya, K. Electrical conductivity of MnZn ferrite single crystals with a small number of Fe<sup>2+</sup> ions. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, v.279, p. 25–330, 2004.
- (3) Suh,, J. J.; Song, B; M.; Han, Y. H. Temperature dependence of power loss of Mn-Zn ferrites at high frequency. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v.36, n.5, p.3402-3404, 2000.
- (4) Zaspalis, V.; Tsakaloudi, V.; Papazoglou, E.; Kolenbrander, M.; Guenther, R.; Van Dervalk, P. Development of a new MnZn-ferrite soft magnetic material for high temperature power applications. ***Journal of Electroceramics***, v.13, p. 585-591, 2004.
  
- (5) Morineau, R.; Paulus, M. Chart of Po<sub>2</sub> versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range: 50<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><54; 20<MnO<35; 11<ZnO<30 (mole%). ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. Mag-11, n. 5, p. 1312-1314, sep. 1975.
- (6) Žnidaršič, A.; Drofenik, M. Influence of oxygen partial pressure during sintering on the power loss of MnZn ferrites. ***IEEE Transactions on Magnetics***, v. 32, n. 3, p. 1941–1945, may. 1996.

## **FACTORS THAT INFLUENCE THE MAGNETIC LOSSES OF MnZn FERRITES**

### **ABSTRACT**

In recent years, applications of ceramic ferrites have increased contributing for progress of industry and electronic technologies. Moreover, the quality life of human being will be improved. For example, hoping that magnetic ferrite performs its function with low losses in the switched-mode power supply (SMPS) employed in the microcomputers. The aim of this work is present the effect of sintering temperature, oxygen partial pressure during sintering, the content of ions ferrous in the losses and other magnetic properties. The results obtained tend to contribute and improve the final quality of MnZn ferrites manufactured commercially and in laboratory.

Key words: manganese zinc ferrite; magnetic properties; magnetic losses; Fe<sup>2+</sup> content.