VICTORIA AMELIA LÁZARO COLÁN

PERDAS EM FERRITAS DE MANGANÊS ZINCO: O PAPEL DA SINTERIZAÇÃO E DE PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Titulo de Doutor em Engenharia.

São Paulo 2010 VICTORIA AMELIA LÁZARO COLÁN

PERDAS EM FERRITAS DE MANGANÊS ZINCO: O PAPEL DA SINTERIZAÇÃO E DE PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Titulo de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando JG Landgraf

São Paulo 2010 Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência do seu orientador.

São Paulo, 21 de junho de 2010.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Lázaro Colán, Victoria Amelia Perdas em ferritas de manganês zinco : o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais / V.A. Lázaro Colán. -ed. rev.--São Paulo, 2010. 194 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Ferrita de manganês zinco (Propriedades magnéticas) 2. Perdas magnéticas 3. Conteúdo de Fe²⁺ 4. Subdivisão de perdas histéricas 5. Curva de histerese I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

À razão da minha vida, Leonardo;

Aos meus pais, René e Alejandrina;

Aos meus irmãos María, Rolando e Verónica.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando José Gomes Landgraf, pela valiosa orientação dada na elaboração do trabalho, ao permanente apoio, incentivo, compreensão e confiança em mim depositada durante este tempo.

A Suzilene Real Janasi, pela amizade e valiosa ajuda durante todo o trabalho.

A Jeanete Leicht, pela amizade e grande colaboração no trabalho.

A Tomoe Oide Tsubaki e Denise Ferreira de Lima Tanaka pela amizade, colaboração e ajuda nas análises de Fe²⁺.

Aos meus pais, Rene e Alejandrina, pelo permanente apoio, estimulo e amor.

Ao meu filho, Leonardo, pela compreensão e tempo cedido para a realização do trabalho.

As minhas amigas, Margoth, Rosa, Verónica e Zaira, pela grande amizade e apoio.

Aos meus amigos do laboratório do IPT, Catia, Lilian, Israel, Bruno, Daniel, Salete pela amizade.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pelo apoio.

À empresa IMAG, pela colaboração com as amostras, dados e equipamento.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - pelo suporte financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

O uso das ferritas de manganês zinco em fontes de potência de carregadores de bateria vem crescendo nos últimos anos, devido a suas baixas perdas magnéticas em induções da ordem de 0,2 T. Estas ferritas pertencem à categoria de ferritas moles, são óxidos ferrimagnéticos, policristalinos com estrutura cúbica tipo espinélio. Pós desse material foram compactados em prensa uniaxial e em prensa automática de produção para anel e toróide, respectivamente. Foram realizados dois ciclos de queima variando o teor de oxigênio entre 5 e 15%, no patamar de sinterização, com o propósito de avaliar seu efeito na densidade, microestrutura, perdas magnéticas em altas induções (0,2 T) e permeabilidade.

Amostras sinterizadas em posições mais quentes do forno resultaram em maior densidade e maior tamanho de grão, conforme esperado, mas resultaram em maiores perdas a 25 ℃. O aumento do teor de oxigênio entre 5 e 15% não alterou sistematicamente a densidade mas resultou num pequeno aumento do tamanho de grão. Já a correlação entre teor de oxigênio e perdas foi complexa. Foi observado que existe uma temperatura de mínimo nas perdas totais por volta de 60 ℃. O mesmo comportamento foi observado na curva da perda histerética, compatível com a variação da constante de anisotropia magnetocristalina (K₁). Foram realizados ensaios de curvas de histerese a partir de 25 até 100 ℃, a 0,2 T com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura nas duas parcelas da perda histerética. Amostras sinterizadas a 1290 ℃ com a menor pressão de oxigênio apresentaram menor temperatura de mínimo de perda. As técnicas de análise química do teor de Fe²⁺ não foram capazes de estabelecer, inequivocamente, a esperada relação entre essa variável e o teor de oxigênio da atmosfera de sinterização.

Palavras-chave: Ferrita de manganês zinco. Propriedades magnéticas. Perdas magnéticas. Conteúdo de Fe²⁺. Subdivisão de perdas histeréticas. Curva de histerese.

ABSTRACT

The use of manganese zinc ferrite in power sources of battery chargers is growing, due to its low magnetic power losses at inductions around 0.2 T. These ferrites belong to the soft magnetic materials group, they are polycrystalline ferromagnetic oxides with face centered cubic structure.

Powders of this material were compacted in uniaxial press and in automatic press of production,by ring and toroidal form, respectively. Two firing cycles, varying the atmosphere oxygen content between 5 and 15%, were applied to evaluate its effect on microstructure, density, magnetic losses in high induction and permeability.

Samples sintered in warmer positions inside the furnace resulted in higher density and larger grain size, as expected, but higher losses at 25 °C were achieved. Increasing the atmosphere oxygen content from 5 to 15% did not alter density significantly, but resulted in a slight increase in grain size. On the other hand, the correlation between oxygen content and losses was complex. There are lower losses, at 60 °C. Similar behavior was observed with hysteresis loss, which is compatible with the change in magnetocrystalline magnetic anisotropy (K₁). Measurements were performed from 25 to 100 °C, at 0.2 T, aiming at the evaluation of the effect of temperature on the two parcels of hysteresis loss. Samples sintered at 1290 °C with low atmosphere oxygen content showing a minimum on the losses versus temperature curve.

The available techniques to analyze Fe²⁺ content were not capable of establishing, unequivocally, the expected relation between this variable and the oxygen content of the sintering atmosphere.

Keywords: Manganese zinc ferrite. Magnetic properties. Magnetic losses. Fe²⁺ content. Subdivision of hysteresis loss. Hysteresis curve.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Célula unitária parcialmente completa do espinélio AB ₂ O ₄ . A representa
sítios coordenados tetraédricos e B representa sítios coordenados octaédricos
(FUJITA et al., 2005)
Figura 2 – Diagrama dos níveis de energia dos elétrons (GOLDMAN, 2006)35
Figura 3 – Configuração eletrônica dos átomos e íons (GOLDMAN, 2006)36
Figura 4 - Esquema de orientação dos spins nos domínios (ROLIM, 2002)37
Figura 5 - Laço de histerese
Figura 6 – Diagrama de K ₁ para o sistema ternário de MnO-ZnO-Fe ₂ O ₃ a 20 °C. Os círculos abertos e fechados representam os valores negativos e positivos de K ₁ , respectivamente (OHTA, 1963)
Figura 7 - Temperatura de Curie de ferritas de manganês e zinco (GAMA, 2003)43
Figura 8 - Diagrama de composição do sistema ferrita MnZn44
Figura 9 – Metodo de separação das perdas magnéticas totais (P_t) em perdas histeréticas (P_h), perdas por correntes parasitas (P_p) e perdas residuais (P_r)48
Figura 10 - Subdivisão da curva de histerese em altas e baixas induções49
Figura 11 – Variação da permeabilidade magnética como função da temperatura, mostrando o pico secundário de máxima permeabilidade (SMP)51
Figura 12 – Efeito da temperatura e do parâmetro de oxigênio na permeabilidade inicial (SUH et al., 1999)52
Figura 13 – Efeito da temperatura e do parâmetro de oxigênio nas perdas a 100kHz, 200mT (SUH et al., 1999)53
Figura 14 - Perdas totais como função da temperatura para amostras dos ensaios 1- 5 de acordo com o perfil da atmosfera de sinterização (ZASPALIS et al., 2004)53
Figura 15 - Oxidação/redução de íons ferrosos (Fe ²⁺) em ferrita MnZn causado pela sinterização com atmosfera controlada. O conteúdo de ferro divalente diminui quando o nível da pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização aumenta

Figura 26 - Diagrama do sistema de medição de perdas magnéticas em alta freqüência para ferritas magnéticas......94

Figura 25 - Curva de queima da amostra A1-5 sinterizada a 1330 °C por 6h......87

Figura 27 - Forno usado nas medidas de perdas magnéticas a diferentes temperaturas......94

Figura 28 – Difratograma de raios X dos pós das duas matérias-primas......97

Figura 29 – Espectro EDS do pó da matéria prima 23M1......98

Figura 30 – Espectro EDS do pó da matéria prima 25M1......98

Figura 31 – Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série A1(3 placas)......101

Figura 34 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B1 (6 placas)102
Figura 35 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B2 (6 placas)103
Figura 36 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B3 (6 placas)103
Figura 37 - Micrografias de amostras 25M1 sinterizadas a 1379 °C aproximadamente (placa média) com diferentes teores de oxigênio no patamar.(a) Ataque térmico e (b) Ataque químico
Figura 38 - Micrografias de amostras de diferentes matérias-primas, sinterizadas em similar temperatura de placa para as 3 atmosferas de sinterização109
Figura 39 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-5 Placa 5 (1344 ℃)110
Figura 40 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-5 Placa 6 (1294℃)
Figura 41 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 2 (1379℃)
Figura 42 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 5 (1345℃)
Figura 43 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 6 (1294℃)
Figura 44 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-15 Placa 5 (1347℃)
Figura 45 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-5 placa 3 (1374℃)
Figura 46 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-5 Placa 6 (1298℃)
Figura 47 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-10 Placa 5 (1344 ℃)

Figura 48 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-15 Placa 5 Figura 49 -- Micrografias de amostras de diferentes formas, sinterizadas nas mesmas condições de temperatura de placa e atmosfera de sinterização............115 Figura 50 - Curva de calibração.117 Figura 51 - Análise termomagnética da matéria-prima, no estado cru e no estado sinterizado......122 Figura 52 - 1. Curvas de histerese das amostras 23M1 e 25M1 para cada pressão de oxigênio, cada amostra medida em 6 temperaturas de ensaio, sempre para indução máxima próximo de 0,2 T.....132 Figura 53 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A1 nas 3 porcentagens de oxigênio na Figura 54 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A2 nas 3 porcentagens de oxigênio na Figura 55 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A3 nas 3 porcentagens de oxigênio na Figura 56 - Variação da porosidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 25M1 da série A nas 3 porcentagens de oxigênio na Figura 57 - Variação das perdas dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera. 139 Figura 58 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série B1 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera......140 Figura 59 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série B2 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera......141

Figura 66 – Efeito da temperatura de placa e pressão de sinterização no tamanho de grão das amostras 25M1 da série B1 das placas 2, 5,e 6......145

Figura 67 - Efeito da temperatura de placa e pressão de sinterização no tamanho de grão das amostras 25M1 da série B2 das placas 3, 5 e 6......146

Figura 68 – Comparação dos valores de tamanho de grão em função da temperatura de placa e pressão de sinterização, para amostras preparadas com diferente matéria-prima, com temperatura de placa de 1378 °C......147

Figura 70 - Efeito da temperatura de placa na microestrutura de amostras sinterizadas na mesma pressão parcial de oxigênio......148

Figura 71 – Comparação do tamanho de grão de anel e toróide149
Figura 72 – Resultados do conteúdo de Fe ²⁺ nas ferritas da série A1150
Figura 73 – Resultados do teor de Fe ²⁺ obtidos pelo método colorimétrico em função da atmosfera de sinterização para amostras na forma de toróides 25M1 da série A1 (sinterizado a 1330 ℃)
Figura 74 - Resultados da variação da porcentagem de íons ferrosos em função da temperatura de placa e da atmosfera de sinterização para duas placas (IPT por colorimetria e FB por titulação)
Figura 75 - Resultados da variação da porcentagem de íons ferrosos em função da atmosfera de sinterização para 3 placas das amostras 25M1 da série B2153
Figura 76 – Resultados da análise de alguns testes realizados no laboratório Falcão Bauer e no IPT pelo método de titulação154
Figura 77 – Comparação dos valores da porcentagem de Fe ²⁺ em função da atmosfera de sinterização das amostras 23M1 e 25M1
Figura 78 – Comparação dos resultados obtidos pelo método colorimétrico (IPT) e pelo método voltamétrico (Metrohm), do teor de Fe ²⁺ em função da atmosfera de sinterização e da temperatura de placa. Os números ao lado da série significam em que placa foram sinterizadas
Figura 79 - Análise termomagnética da matéria-prima, no estado cru e no estado sinterizado segundo o ciclo da série A sob diferentes atmosferas
Figura 80 - Análise termomagnética das amostras 25M1 sinterizadas segundo o ciclo da série B (1290°C) sob diferentes atmosferas157
Figura 81 - Análise termomagnética das amostras 25M1 sinterizadas segundo o ciclo da série B sob diferentes atmosferas158
Figura 82 – Comparação da análise termomagnética das amostras sinterizadas 23M1 e 25M1 a duas temperaturas de placa159
Figura 83 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A1 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio160
Figura 84 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A2 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio161

Figura 85 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A3 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio......161 Figura 86 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 25M1 da série B1......162 Figura 87 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 25M1 da série B2......163 Figura 88 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 23 M1 da série B......164 Figura 89 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A1 das amostras 25M1......165 Figura 90 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A2 das amostras 25M1......165 Figura 91 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A3 das amostras 25M1.....166 Figura 92 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série B1das amostras 25M1......167 Figura 93 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série B2 das amostras 25M1......167 Figura 94 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série B3 das amostras 25M1......168 Figura 95 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, das amostras 23M1......169 Figura 96 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras 25M1 da série A1, placa Figura 97 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras 25M1 da série A1, placa Figura 98 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série A3, placa média..171

Figura 99 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série B1, placa 2.172

Figura 100 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série B1, placa 5.172

Figura 101 - Comparação do efeito da temperatura de ensaio e da temperatura de placa nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz......173

Figura 104 - Energia dissipada por ciclo em função da freqüência......175

Figura 108 – Relação entre a inclinação das curvas Perdas/f vs. Freqüência e a temperatura de ensaio das amostras com temperatura de placa 1374 °C e 1298 °C.

Figura 111 - Efeito da temperatura de ensaio em Hc para as amostras 25M1. 180

Figura 112 - Efeito da temperatura de ensaio em Hc para as amostras 23M1......181

Figura 113 - Efeito da temperatura de ensaio em Br para as amostras 25M1......181

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de elétrons desemparelhados e magnétons de Bohr nos átomos e íons envolvidos nos materiais ferro e ferrimagnéticos (GOLDMAN, 2006)
Tabela 2 – Propriedades úteis das ferritas de MnZn (catálogos)45
Tabela 3 - Quantidades equivalentes dos óxidos constituintes e oxigênio na atmosfera de sinterização para 1 mol% de Fe ₂ O ₃ (SUGANO et al.,1972)71
Tabela 4 - Características físicas de núcleos sinterizados produzidos com asmatérias-primas cerâmicas de ferrita de MnZn fornecidas pelo fabricante einvestigadas neste trabalho (SBSTM)
Tabela 5 - Variáveis do processo de sinterização das amostras da série A sinterizadas a 1330 ℃ por 6h (3 placas)
Tabela 6 - Variáveis do processo de sinterização das amostras da série B sinterizadas a 1290 °C por 6h (6 placas)
Tabela 7 - Variação disponível dos Anéis de Controle de Temperatura do Processo(PTCR) (FERRO, 2009)
Tabela 8 - Controle de temperatura para PTCR (FERRO, 2009)
Tabela 9 - Volume de cada reagente que corresponde a cada balão
Tabela 10 - Resultados da análise química das matérias-primas (pó), realizadas por via úmida
Tabela 11 - Resultados da análise química das matérias-primas (pó), realizadas no MEV
Tabela 12 - Resultados da análise química das matérias-primas (pó), realizadas no MEV
Tabela 13 - Resultados da análise química das amostras sinterizadas, realizadas na EP
Tabela 14 - Valores de densidade das amostras 25M1 da série A sinterizadas a 1330 ℃ por 6 h105

Tabela 15 - Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 ℃ por 6 h a 5% de oxigênio......106 Tabela 16 - Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 ℃ por 6 h a 10% de oxigênio......106 Tabela 17 - Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 ℃ por 6 h a 15% de oxigênio......107 Tabela 18 – Dimensões e densidade das ferritas para amostras 25M1 com formas Tabela 19 - Tamanho de grão dos toróides de ferritas de MnZn......116 Tabela 20 - Tamanho de grão dos anéis de ferritas de MnZn.....116 Tabela 21 - Valores da concentração de Fe²⁺ e sua absorbância correspondente. 117 Tabela 22 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras de MnZn sinterizadas usando o ciclo de sinterização da série A, placa média, análises feitas com o método colorimétrico realizadas no IPT.118 Tabela 23 - Resultados da porcentagem em peso de Fe2+ das amostras MnZn da série A1 obtidos pelo método colorimétrico no IPT.118 Tabela 24 - Valores de teor de Fe²⁺ das amostras em forma de toróides preparadas com matéria-prima 25M1 e 23M1, obtidos no IPT pelo método colorimétrico......119 Tabela 25 – Resultados da porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras de MnZn da série A1 analisadas pelo método do dicromato no laboratório Falcão Bauer.......119 Tabela 26 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras. Resultados do laboratório Tabela 27 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras sinterizadas de MnZn analisadas no IPT......120 Tabela 28 – Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras sinterizadas de MnZn analisadas no laboratório Falcão Bauer......120 Tabela 29 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras 25M1......121

Tabela 31 - Valores de temperatura de Curie das amostras 25M1 e 23M1 Tabela 32 – Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com 5%O₂......123 Tabela 33 - Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com 10%O2.....123 Tabela 34 - Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com 15%O₂.....124 Tabela 35 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 5%O2.....124 Tabela 36 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 10%O2......125 Tabela 37 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 15%O2.125 Tabela 38 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25°C para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com 5%O2......126 Tabela 39 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25°C para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com 10%O2.....126 Tabela 40 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25℃ para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com 15%O₂.....127 Tabela 41 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25°C para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 5%O₂.....127 Tabela 42 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25℃ para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 10%O₂......128 Tabela 43 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25℃ para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 15%O₂......128 Tabela 44 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 100KHz, 200mT para Tabela 45 – Comparação dos valores de perdas magnéticas totais das amostras 25M1 e 23M1 da placa 3 a diferentes freqüências......130

Tabela 46 - Comparação dos valores de perdas magnéticas totais a	diferentes
induções com formas diferentes para amostras 25M1	131
Tabela 47 – Valores da Área Total de Indução, Área de Alta Indução e Área	ι de Baixa
Indução das amostras 23M1 e 25M1 medidos variando a temperatura o	de ensaio
entre 25 e 100 ℃	134

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	. 23
2.	REVISÃO DA LITERATURA	. 26
2.1.	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS FERRITAS	. 26
2.1.1.	Métodos químicos a úmido	. 26
2.1.2.	- Método cerâmico	. 29
2.1.2.1	1. Preparação do pó	. 29
2.1.2.2	2. – Compactação	. 30
2.1.2.3	3 Sinterização	. 31
2.2.	ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS	. 32
2.2.1.	Magnetismo das ferritas	. 34
2.3.	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS INTRÍNSECAS: J_s , M_s , K_1 , λ , T_c	. 39
2.3.1.	Polarização de saturação (J _s) e Magnetização de saturação (M _s)	. 39
2.3.2.	Constante de anisotropia magnetocristalina (K1)	. 40
2.3.3.	Magnetostrição λ	. 42
2.3.4.	Temperatura de Curie	. 42
2.4.	PROPRIEDADES INTRÍNSECAS NO SISTEMA TERNÁRIO Fe203-MnO-	
	ZnO.	. 43
2.5.	PROPRIEDADES ÚTEIS	. 44
2.5.1.	Perdas magnéticas	. 45
2.5.1.1	1. Subdivisão da perda histerética	. 48
2.5.2.	Permeabilidade Magnética	. 49
2.6.	EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	. 50
2.6.1.	Permeabilidade	. 50
2.6.2.	Perdas	. 52
2.7.	EFEITO DE TEOR DE Fe ²⁺	. 53
2.8.	EFEITO DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO	. 58
2.9.	EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO	. 66
2.10.	TAMANHO DE GRÃO	. 67
2.11.	MÉTODOS DE ANÁLISE DE Fe ²⁺	.71
2.12.	ADITIVOS	. 68

3.	OBJETIVO	. 79
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	. 80
4.1.	ANÁLISE DE Fe ²⁺	. 87
4.1.1.	Método colorimétrico com 1,10-fenantrolina	. 88
4.1.1.	1. Reagentes	. 88
4.1.1.	2. Curva padrão	. 88
4.1.1.	3. Procedimento para análise da amostra	. 89
4.1.2.	Metodo de titulação com dicromato de potássio.	. 90
4.1.2.	1. Reagentes	. 90
4.1.2.	2. Procedimento	. 90
4.1.3.	Método voltamétrico	. 91
4.1.3.	1. Reagentes	. 91
4.1.3.	2. Soluções para uso	. 92
4.1.3.	3. Procedimento	. 92
4.2.	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	. 92
4.2.1.	Medida de permeabilidade	. 92
4.2.2.	Medida de perda magnética	. 93
4.2.3.	Análise termo magnética (ATM)	. 95
4.3.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	. 95
4.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	. 95
4.3.2.	Microscopia Óptica	. 96
4.3.3.	Medida Densidade Hidrostática	. 96
5.	RESULTADOS	. 97
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	. 97
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO	100
5.3.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	104
5.3.1.	Densidade	104
5.3.2.	Tamanho de grão	107
5.4.	ANÁLISE DE Fe ²⁺	116
5.4.1.	Método colorimétrico com 1,10-fenantrolina	117
5.4.2.	Método de titulação com dicromato de potássio	119
5.4.3.	Método voltamétrico	121
5.5.	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	121
5.5.1.	Análise termomagnética (ATM)	121

5.5.2.	Medida de permeabilidade
5.5.3.	Medida de perda magnética
6.	DISCUSSÃO
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA
6.2.	CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO
6.3.	DENSIDADE
6.4.	TAMANHO DE GRÃO144
6.5.	ANÁLISE DE Fe ²⁺ 149
6.6.	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA156
6.6.1.	Análise termomagnética (ATM)156
6.6.2.	Medida de permeabilidade
6.6.3.	Medida de perda magnética
6.6.3.	1. Separação de perdas175
6.6.3.2	2. Subdivisão da perda histerética180
7.	CONCLUSÕES
8.	REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho é resultado da parceria entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e a IMAG, uma empresa produtora de cerâmicas magnéticas.

As ferritas de MnZn são amplamente usadas em aplicações eletrônicas tais como transformadores, bobinas de reatância, filtros de ruído, devido a sua alta resistividade elétrica e baixas perdas magnéticas sob altas freqüências, se comparadas com os materiais metálicos magnéticos (INABA, 1995). Na faixa de MHz, entretanto, as perdas magnéticas aumentam mesmo para ferritas de MnZn de alta resistividade (INOUE; MATSUTANI; KUGIMIYA, 1993). Estas ferritas pertencem à categoria de ferritas moles, são óxidos ferrimagnéticos, policristalinos cristalizados na estrutura cúbica tipo espinélio. Suas propriedades magnéticas surgem de interações entre os dipolos de íons metálicos (Fe, Mn) que têm spins eletrônicos desemparelhados e, portanto momentos magnéticos totais, ocupando certas posições em relação aos íons de oxigênio no reticulado cristalino (ZASPALIS et al., 2004).

As ferritas para aplicações de potência, objeto do presente estudo, operam em níveis de indução entre 0,05 e 0,2 T, e neles as perdas são analisadas de forma semelhante aos materiais metálicos, ou seja, determinando-se o valor das perdas em W/m³.

Muitos estudos de produção de ferrita de MnZn foram realizados com o propósito de abaixar perdas: (a) controlando suas propriedades magnéticas, (b) modificando apenas a composição química e (c) usando aditivos.

O estado iônico destas ferritas de MnZn muda facilmente porque são óxidos não estequiométricos compostos de íons de metais de transição. O estado de oxidação destes materiais pode ser afetado pela temperatura e pressão parcial de oxigênio durante sua sinterização (SUH; SONG; HAN, 2000). 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 pela evolução de oxigênio associado com a transição de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (AYALA et al., 2000). A equação relacionada pode ser escrita como (SUH; HAN, 2003; ZASPALIS et al., 2004):

$$\frac{2}{3}Fe^{3+} + \frac{1}{3}Mn^{3+} + \frac{3}{8}Vc + \frac{1}{2}O_0^{2-} \leftrightarrow \frac{2}{3}Fe^{2+} + \frac{1}{3}Mn^{2+} + \frac{1}{4}O_2$$
(1)

 V_c e O_0 representam a lacuna catiônica e o íon de oxigênio no sitio de rede normal de oxigênio, respectivamente. A direção direta representa a reação de redução; meio mol de oxigênio é liberado 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 Fe²⁺ necessária no produto final. A eq.(1) indica que a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização é proporcional às lacunas catiônicas (V_c) e inversamente proporcional aos íons de Fe²⁺, quer dizer que um aumento na pressão parcial de oxigênio durante a sinterização resulta em uma redução do teor de Fe²⁺ ou vice-versa (ZASPALIS et al., 2004).

O controle da pressão parcial de oxigênio no processo de sinterização das ferritas de MnZn é importante na obtenção de materiais de boa qualidade magnética, já que a pressão parcial de oxigênio de equilíbrio destas ferritas varia muito durante a variação da temperatura de sinterização (INABA, 1995).

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, K₁, a constante da anisotropia magnetocristalina (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996). Quanto mais próximo o valor de K₁ estiver de zero, maior será a permeabilidade e menores serão as perdas magnéticas (ZASPALIS et al., 2004). Inicialmente se supunha que o teor de ferro controlava o valor da constante, mas diagramas ternários Fe₂O₃-MnO-ZnO

mostram que existe uma linha de composições onde K₁ vai a zero, correspondendo a teores de Fe₂O₃ da ordem de 52% (OHTA, 1963; HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991). Entretanto, alguns autores (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991) indicam que o fator crítico é o teor de Fe²⁺ 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 Fe²⁺ que resulta em K₁=0. Naturalmente, esse equilíbrio varia com a temperatura. Morineau e Paulus (1975) supuseram que o teor de Fe²⁺ 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 Fe²⁺ não seja oxidado a Fe³⁺. Em consonância parcial com essas considerações, cada fabricante de pós de ferrita indica uma receita de redução de teor de oxigênio com a temperatura.

Como considerações adicionais, menciona-se que o teor de 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 parasita e de excesso das perdas. Assim, o excesso de Fe^{2+} é prejudicial às propriedades do material (HAIHUA et al., 2001). Outras variáveis que também afetam as perdas são o tamanho de grão e a presença de impurezas como SiO₂ e CaO que segregam para contornos de grão e criam regiões de alta resistividade elétrica (ZNIDARSIC; LIMPEL; DROFENIK, 1995).

O presente trabalho visa investigar os efeitos das variáveis do processo e da microestrutura nas perdas magnéticas em alta indução das ferritas de manganês zinco.

2. REVISÃO DA LITERATURA

As ferritas são materiais cerâmicos cinza escuros ou pretos. São muito duros, frágeis e quimicamente inertes. A maioria das ferritas magneticamente moles tem uma estrutura cúbica (espinélio).

A composição geral de tais ferritas é MeFe₂O₄ onde Me representa um ou vários dos metais divalentes de transição tais como manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe) ou magnésio (Mg).

As combinações mais usadas são manganês e zinco (MnZn) ou níquel e zinco (NiZn). Eles podem ser facilmente magnetizados e ter uma resistividade elétrica alta. Estes materiais podem ser usados até freqüências muito altas, (PHILIPS COMPONENTS, 2000).

2.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS FERRITAS

Devido ao rápido desenvolvimento da tecnologia e ao desejo de obter ferritas para a fabricação de dispositivos com alto desempenho, existem vários métodos de síntese para a elaboração das ferritas. O tradicional método cerâmico e alguns métodos importantes por via úmida são: Spray roasting (ustulação por aspersão), precipitação hidrotérmica, precipitação sol-gel, freeze-drying (congelamento a vácuo), reação por combustão, co-precipitação.

2.1.1. Métodos químicos a úmido

Nas ultimas décadas houve grande interesse na síntese de finos pós de cerâmica usando novos métodos de processamento. Estes métodos resultaram em materiais feitos sob medida tendo morfologia, homogeneidade microscópica, textura, pureza química desejada, etc. Segundo Deshpande e Date (1996) alguns dos métodos químicos a úmido são:

- "Spray roasting" (ustulação por aspersão). O método é versátil para síntese de óxido férrico e de ferrita. Uma solução aquosa de mistura de cloretos é borrifada num grande recipiente de reação pré-aquecido onde os sais metálicos são hidrolisados seguidos pela oxidação. O ácido clorídrico é recuperado e a mistura de óxido é coletada no topo do calcinador (*"roaster"*) (MARINS, 2005).

- Método da oxidação hidrotérmica. Esta técnica usa soluções aquosas de sulfatos de manganês, zinco e mistura de ferro na proporção requerida. Hidróxidos complexos destes íons metálicos são precipitados pela adição de solução de NaOH à solução de sulfatos até que o valor do pH da suspensão resultante seja maior que 10. A suspensão contendo o precipitado complexo é aquecida até uma temperatura entre 60 e 90°C e então ar é borbulhado através deste a uma taxa otimizada para agitação e simultânea oxidação dos hidróxidos complexos a ferrita de MnZn (RATH et al., 1999; ROZMAN; DROFENIK, 1995; XUAN; LI; YANG, 2007; UPADHYAY et al., 2001).

- Método de precipitação sol-gel. Esta técnica é útil para a preparação de densas microesferas a baixas temperaturas de sinterização. A técnica proporciona aglomerados muito reativos de partículas muito finas. O processo consiste da preparação de uma suspensão coloidal aquosa dos óxidos desejados na forma hidratada proveniente dos nitratos ou outros sais, seguida pela precipitação controlada. A solução é convertida a um gel pela desidratação parcial. Algumas vezes a desidratação é alcançada pela evaporação ou pela dispersão da solução como gotículas numa coluna contendo uma extensa cadeia alcoólica e um surfactante. O gel é dessecado completamente e queimado até uma cerâmica compacta (XUAN; LI; YANG, 2007; PRASAD; GAJBHIYE, 1998).

- Método de "freeze-drying" (congelamento a vácuo) é um método crioquímico para preparação de óxidos de cerâmica. Consiste na atomização de gotículas de solução de cloreto de sódio ou mistura de sais dos íons metálicos através de um bocal hidráulico a uma pressão de 15 kPa. As gotículas são borrifadas num banho de líquido imiscível como hexano, refrigerado por gelo seco mais acetona ou diretamente no N₂ líquido onde são submetidos a uma congelação rápida. O congelamento rápido minimiza a segregação de gelo - sal. Esta técnica fornece cristalitos esféricos agregados tendo uma densidade aparente muito baixa. O tamanho do cristalito pode variar pela alteração da temperatura de calcinação ou a concentração das soluções (BONSDORF; LANGBEIN; KNESE, 1995; RÖSLER; WARTEWIG; LANGBEIN, 2003).

- Método de combustão

- a) O método de síntese por reação de combustão, possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas (<100 nm) e elevada área superficial. O processo de síntese envolve uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (glicina), como agente redutor. Para a obtenção dos pos de ferrita, a solução redox dos nitratos metálicos e glicina são preparados de acordo com a composição estequiométrica. Esta solução é misturada em um cadinho de sílica vítrea e submetida ao aquecimento direto em placa quente a temperatura aproximada de 480 °C, até a ocorrência de auto-ignição (combustão) (YASUDA et al., 2007; COSTA et al., 2003; SRINIVASAN et al., 1988).
- b) Combustão de soluções com precursores sólidos

Para a preparação de pós de ferrita Ni-Zn utiliza-se carboxilato de hidrazina numa atmosfera de oxigênio a 250 ℃. A especialidade da técnica é que o complexo é decomposto exotermicamente numa única etapa entre 120 e 200 ℃ resultando em finas partículas de ferrita. Altas densidades (99% da teórica) foram alcançadas com estes materiais finos quando aquecidos a 1100 ℃ por 24 horas (DA S. BEZERRA et al., 2006).

- Método de co-precipitação

A co-precipitação de um precursor tal como hidróxido carbonato ou oxalato dos íons do metal de interesse é realizado usando soluções de sulfatos, cloretos ou nitratos e um agente precipitante tal como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, carbonato de sódio ou oxalato de amônio, seguido de um tratamento térmico entre 300 e 1350 °C (ALBUQUERQUE, 1998; JANASI et al., 2002).

2.1.2. - Método cerâmico

Pós de ferrita de MnZn são preparados tradicionalmente pelo método cerâmico. A síntese e o processamento das ferritas requerem várias etapas que afetam diretamente as propriedades magnéticas. A seguir serão descritas algumas destas etapas de processamento como preparação do pó (mistura, calcinação, moagem, secagem) compactação e sinterização (SOFT FERRITES, 1998).

2.1.2.1. Preparação do pó

- Mistura

A primeira etapa da produção de pós começa com a análise química das matérias primas, os óxidos ou carbonatos dos principais constituintes. A pureza destes materiais contribui diretamente na qualidade do produto final e precisa ser controlada para garantir uma uniformidade lote a lote. A quantidade exata dos principais constituintes é pesada e completamente misturada numa mistura homogênea. Esta mistura pode ser realizada num processo a seco, ou pode ser agregada água para formar uma suspensão, utilizando um moinho de bolas. Quando se usa mistura úmida, se requer um procedimento de secagem para reduzir o conteúdo de umidade prévio à calcinação (SOFT FERRITES, 1998).

- Calcinação

A calcinação é um processo de síntese no qual o pó é aquecido a aproximadamente 1000 °C numa atmosfera de ar. Durante a calcinação há uma decomposição parcial dos carbonatos e óxidos, a evaporação das impurezas voláteis e homogeneização da mistura de pó. Há um grau de conversão a espinélio durante a calcinação e esta síntese também reduz a retração na sinterização final (SOFT FERRITES, 1998).

- Moagem: aglomeração do pó calcinado

Depois da calcinação o pó é misturado com água e a suspensão é moída para obter tamanhos de partícula pequenos e uniformes. Nesta etapa do processo, o ligante é adicionado (SOFT FERRITES, 1998). O ligante mais usado é o PVA (DESHPANDE; DATE, 1996; HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991).

- Secagem

A última etapa da preparação do pó é a secagem por atomização da suspensão em um "*spray dryer*".

2.1.2.2. – Compactação

Para a conformação do componente, a técnica mais freqüentemente usada é a moldagem a seco do pó no formato final da peça. Outras técnicas são extrusão e prensagem isostática (SOFT FERRITES, 1998).

- A prensagem uniaxial ou compactação é feita usando uma ação combinada de compressão do pó por cima e por baixo numa cavidade tal que uma peça de densidade uniforme é formada. As prensas de hoje e a tecnologia permitem a compressão de formas de núcleo muito complexas. Visto que compactar é somente ao longo do eixo vertical, o único ajuste de tamanho pode ser feito comprimindo a altura.

- A prensagem isostática usa recipientes flexíveis tais como moldes de borracha, que tem formas complexas (blocos, barras, discos, etc). O recipiente é cheio com pó, selado, e colocado no interior de uma câmara de pressão ou vaso (pressão isostática). A pressão é aumentada a um nível especifico, comumente 70MPa até 200MPa, e então diminuída. O recipiente é então removido do vaso, aberto e a forma comprimida é removida pronta para ser sinterizada.

Neste processo não é usado ligante orgânico devido à má combinação entre a relação na qual o ligante é eliminado e a retração que ocorre ao mesmo tempo. Esta má combinação pode resultar em trincamento do produto sendo sinterizado.

A prensa isostática produz materiais com densidade alta e uniforme, apropriados para operar com geometrias complexas. Isto é valioso para a preparação de protótipos quando a matriz de compactação (ferramentas) a seco não existe.

Este processo também pode produzir geometrias que não podem ser produzidas usando técnicas de pressão padrão tais como núcleos de grande volume ou formas que não podem ser prensadas.

- Extrusão é tipicamente usada para formar partes longas ou curtas, seção transversal pequena tais como hastes e tubos. O pó pulverizado a seco é misturado com um agente plastificante úmido que permite que o pó seja forçado através da matriz de extrusão.

As dimensões da ferramenta de conformação devem ser maiores que as dimensões do produto final por um fator que considera a retração durante a sinterização.

2.1.2.3. - Sinterização

A sinterização é a etapa mais crítica da fabricação de ferritas. Durante esta etapa do processo o produto alcança suas características finais tanto magnéticas como mecânicas. Os propósitos do processo de sinterização para ferritas são (GOLDMAN, 2006):

- 1. Completar a interdifusão dos íons dos componentes metálicos no reticulado cristalino desejado.
- 2. Estabelecer as apropriadas valências para os íons multivalentes pelo adequado controle de oxigênio.
- 3. Desenvolver a microestrutura mais apropriada para a aplicação desejada.

A sinterização das ferritas de manganês zinco exige um equilíbrio entre tempo, temperatura e atmosfera ao longo de cada fase do ciclo de sinterização. A sinterização começa com um gradual aumento a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 800 °C onde impurezas, umidade residual, ligantes e lubrificantes são extintos do produto. A atmosfera nesta parte do ciclo de sinterização é ar.

A temperatura aumenta até a temperatura final de sinterização de 1000 - 1500 °C, dependendo do tipo de material. Enquanto a temperatura aumenta, um gás não oxidante é introduzido no forno para reduzir o conteúdo de oxigênio da atmosfera do forno até o valor usado no patamar de sinterização. Durante o ciclo de resfriamento uma redução da pressão de oxigênio é critica na obtenção da ferritas de MnZn de alta qualidade (SOFT FERRITES, 1998). Esses aspectos serão mais aprofundados à frente. Durante a sinterização as peças retraem até sua dimensão final.

A perda de zinco por volatilização é um problema tanto para as ferritas de MnZn como para as ferritas de NiZn, especialmente quando se usa alta temperatura para obter alta densidade. Outros problemas sérios encontrados são: estabilização do conteúdo de ferro (II) conforme o excesso de óxido de ferro presente e a valência variável do Mn. Na queima das ferritas de MnZn de alta permeabilidade são necessárias altas temperaturas de sinterização para obter resultados satisfatórios. Não obstante, na sinterização das ferritas de MnZn para aplicações de potência, o cronograma de queima pode ser complicado. Interesse por alta densidade junto com resistência do contorno de grão exige sinterização de vários estágios (GOLDMAN, 2006).

Além dos problemas mencionados, outras considerações são importantes:

- Uso de aditivos para auxiliar a sinterização ou modificadores do contorno de grão (Ca, Si)
- 2. Impurezas inerentes na matéria prima
- Tamanho da peça afetará as propriedades magnéticas uma vez que tanto o equilíbrio com o oxigênio da atmosfera quanto a perda de zinco dependem do caminho da difusão, ou seja, da menor dimensão da peça (GOLDMAN, 2006).

2.2. ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

As ferritas de MnZn são óxidos ferrimagnéticos com estrutura de espinélio cúbico (ver Figura 1).

A estrutura espinélio é derivada do mineral espinélio, (MgAl₂0₄ ou MgO.Al₂O₃) cuja estrutura foi explicada por Bragg em 1915 (GOLDMAN, 2006).

Análogo ao mineral espinélio, os espinélios magnéticos tem fórmula geral MeO.Fe₂O₃ ou MeFe₂O₄, onde Me é o metal divalente. O Al trivalente é usualmente substituído por Fe³⁺ ou Fe³⁺ em combinação com outros íons trivalentes, enquanto que o Mg²⁺ pode ser substituído por Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, ou, mais freqüentemente, combinações deles.

Na 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 (DESHPANDE; DATE, 1996; CALVIN et al., 2002). A célula unitária espinélica consiste de 24 íons positivos e 32 íons negativos (O²⁻) e é representado pela formula geral MeFe₂O₄ onde Me é o íon do metal divalente tal como Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, ou Zn²⁺. Os íons metálicos ocupam 8 sítios tetraédricos A e 16 octaédricos B (CALVIN et al., 2002).

A conservação da carga requer 8 íons +2 e 16 íons +3 por célula unitária, assumindo que não há nenhuma lacuna. De fato, na magnetita (Fe_3O_4) os íons +2 ocupam sítios octaédricos, enquanto os íons +3 estão distribuídos entre ambos os tipos de sítios.

A estrutura ferrimagnética dos espinélios consiste de dois subreticulados entrelaçados nos quais os momentos magnéticos atômicos são orientados em sentidos opostos (Figura 1) tal que o material tem um momento magnético resultante. As propriedades dos espinélios podem ser manipuladas alterando a composição do cristal pela substituição de outros cátions, como por exemplo, manganês, zinco e magnésio no reticulado. A distribuição dos cátions divalentes e trivalentes entre os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos (espinélio normal, inverso, ou misto) também muda com diferentes cátions e altera o momento magnético resultante do material (PAIVA et al., 2008; TEJA; HOLM, 2002).

A presença de Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, e Mn²⁺, com seus orbitais com elétrons desemparelhados, dá origem ao momento magnético do espinélio. Outros íons divalentes tal como Mg²⁺ ou Zn²⁺ (ou Li monovalente), por não portarem momento magnético atômico, desproporcionam os íons de Fe³⁺ nos sítios do reticulado cristalino para arranjar ou aumentar o momento magnético (GOLDMAN, 2006).



Figura 1 - Célula unitária parcialmente completa do espinélio AB₂O₄. A representa sítios coordenados tetraédricos e B representa sítios coordenados octaédricos (FUJITA et al., 2005).

Se e estrutura de espinélio possui íons com valência +2 ocupando os sítios tetraédricos, e os íons com valência +3 nos sítios octaédricos, é considerada como espinélio normal (exemplo ferrita de zinco). Também existe outra estrutura denominada espinélio inverso no qual a metade dos íons com valência +3 ocupam os sítios tetraédricos, e os sítios octaédricos são ocupados pelos íons com valência +2 e a outra metade dos íons com valência +3 (exemplo ferrita de níquel) (GOLDMAN, 2006).

A ferrita de MnZn possui estrutura espinélio mista, variando com a composição e a cristalografia. Os íons Zn²⁺ preferencialmente ocupam os sítios tetraédricos A (PAIVA et al., 2008; FUKUDA; NAGATAB; ECHIZENYA, 2004). Existem divergências na literatura a respeito da distribuição dos íons de ferro e manganês nos sítios tetraédricos e octaédricos (FUKUDA; NAGATAB; ECHIZENYA, 2004; RATH et al., 2002).

2.2.1. Magnetismo das ferritas

Em cada suborbital só podem coexistir dois elétrons se seus momentos angulares tiverem sentidos opostos: é comum referir-se a isso como os dois tipos de spin do

elétron, chamados de "seta para cima" e "seta para abaixo". Dada a carga elétrica do elétron, ao seu momento angular está associado um momento magnético. Num orbital que contém dois elétrons, os spins contrários se cancelam e não há momento magnético resultante. Somente orbitais com um só elétron, ou seja, com spins desemparelhados, portam um momento magnético. Para os materiais magnéticos, o orbital do grupo 3d é importante. O nível orbital é subdividido em cinco suborbitais. Em íons com até cinco elétrons 3d, todos elétrons obrigatoriamente devem ter spins num único sentido (e seus suborbitais, incompletos, são ditos desemparelhados). Íons com mais de cinco elétrons passam a ter n-5 suborbitais completos. A Figura 2 mostra o diagrama de nível de energia dos elétrons, e a Figura 3 mostra como os orbitais devem ser preenchidos, com base nos níveis de energia. O número sobrescrito indica o número de elétrons que completam tal orbital. A ordem de preenchimento dos subnivéis é geralmente da esquerda para a direita com exceção que 4s é preenchido antes de 3d como indica a Figura 2 do nível de energia (GOLDMAN, 2006).



Figura 2 – Diagrama dos níveis de energia dos elétrons (GOLDMAN, 2006).


Figura 3 - Configuração eletrônica dos átomos e íons (GOLDMAN, 2006).

Para formar o íon de Fe^{3+} , são eliminados os dois elétrons do subnível 4s e um elétron do subnível 3d do átomo de ferro, originando 5 elétrons desemparelhados. No caso do íon Fe^{2+} , tem-se seis elétrons na camada 3d e, portanto, 4 elétrons desemparelhados. Nestes exemplos, os elétrons desemparelhados conduzem ao momento magnético atômico resultante. Cada spin desemparelhado produz um momento magnético de $9,27x10^{-24}$ Am², unidade natural do momento magnético atômico resultante Bohr. A Tabela 1 mostra o número de elétrons desemparelhados e conseqüentemente o número de magnétions de Bohr de cada íon.

Tabela 1 – Número de elétrons desemparelhados e magnétons de Bohr nos átomos e íons envolvidos nos materiais ferro e ferrimagnéticos (GOLDMAN, 2006).

		Número de elétrons desemparelhados (μ _B)		
Átomo	Fe	4		
Íon	Fe ²⁺	4		
	Fe ³⁺	5		
	Mn ²⁺	5		
	Zn ²⁺	0		

A origem do magnetismo das ferritas é devido a existência de elétrons 3d desemparelhados, de um acoplamento entre os momentos magnéticos de íons metálicos adjacentes (interações entre os sítios, a interação de supertroca) e a não equivalência no número dos sítios tetraédricos A e octaédricos B (SLICK, 1980; GOLDMAN, 2006).

Os materiais magnéticos são classificados em materiais magnéticos duros e moles. Materiais magnéticos duros são usados como ímãs permanentes, que tem grande força coerciva. Os materiais magnéticos moles têm alta permeabilidade e baixa dissipação de energia na histerese (baixa perda de potência magnética).

As ferritas magneticamente moles mais usadas têm uma estrutura cristalina cúbica tipo espinélio. É possível obter valores próximos a zero de anisotropia magnetocristalina, que resulta em baixa coercividade, alta permeabilidade e baixas perdas de potência a freqüências estendidas até 300 MHz, dependendo da composição. Estas ferritas são geralmente utilizadas na forma de toróides, núcleos E e U e outras formas.

Uma ferrita sinterizada consiste de pequenos cristais, tipicamente de 10 a 20 µm em dimensão. No interior de cada cristal existem regiões (domínios de Weiss) nos quais os momentos magnéticos atômicos são alinhados (ferrimagnetismo). Quando um campo magnético (H) é aplicado ao material a estrutura de domínios se altera progressivamente, como mostra a Figura 4, até que, sob campos suficientemente altos, todos os momentos magnéticos alinham-se paralelamente ao campo externo, configurando a "saturação magnética". As fronteiras entre domínios são chamadas de paredes de domínio.



Figura 4 - Esquema de orientação dos spins nos domínios (ROLIM, 2002).

Para realizar este processo de magnetização, o movimento das paredes não é livre, barreiras de energia têm que ser superadas. Por esta razão, há situações em que a

magnetização não acompanha a mudança de sentido do campo. Um chamado laço de histerese é o resultado (ver Figura 5).



Figura 5 - Laço de histerese.

Onde:

- Indução magnética (B): é o fluxo magnético por unidade de área perpendicular à direção desse fluxo (unidade tesla);
- Campo magnético ou força magnetizante (H): é a intensidade de um campo magnético e corresponde à "força" aplicada pelo campo (unidade A/m);
- Permeabilidade magnética relativa (μ): é a razão entre a indução magnética e o campo magnetizante, relativa a permeabilidade no vácuo (μ = B / μ_oH). Essa razão é uma medida da facilidade com a qual um material pode ser magnetizado;
- Indução residual (B_r): é a indução remanescente no material quando o campo magnético é reduzido a zero (unidade tesla);
- Campo coercivo (H_c): é o campo magnético que deve ser aplicado para reduzir a zero a indução magnética (unidade A/m);
- Permeabilidade inicial (μ_i): é o valor da permeabilidade magnética relativa para campo magnético tendendo a zero, no estado desmagnetizado;
- Permeabilidade máxima (μ_{max}): é o maior valor da permeabilidade magnética relativa. É obtida quando se traça uma reta que é tangente à curva virgem de magnetização, e passa pela origem dos eixos.

Se a resistência contrária a magnetização é pequena, um dado campo resulta numa grande indução. O valor da permeabilidade é alto. A forma do laço da histerese também tem uma marcada influência nas outras propriedades, por exemplo, as perdas.

2.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS INTRÍNSECAS: J_s, M_s, K₁, λ, T_c

2.3.1. Polarização de saturação (J_s) e Magnetização de saturação (M_s)

A polarização de saturação J_s é o máximo valor possível para a polarização magnética de um material dada em Tesla. A magnetização de saturação M_s é o mesmo fenômeno, dado em A/m.

$$J_{s} = \mu_{0}. M_{s}$$
 (2)

Onde:

 $\mu_0 = 4 \pi .10^{-7}$ Tm/A, que corresponde à permeabilidade magnética no vácuo.

A grande fração de íons de oxigênio, com orbitais preenchidos e, portanto, sem momento magnético atômico, e o cancelamento parcial dos momentos magnéticos entre os subreticulados levam a uma polarização fraca, que na prática não excede de 0,35 T a temperatura ambiente para ferritas de NiZn, e 0,6 T para ferritas de MnZn (DU TRÉMOLET; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

No caso das ferritas de MnZn a saturação depende do teor de óxido de ferro, sendo que um aumento desse teor é favorável. Por outro lado, um aumento do teor de óxido de zinco não favorece essa propriedade (GAMA, 2003).

Um excesso de íons ferrosos (Fe²⁺), introduzido na forma de Fe³⁺ através do excesso de hematita na carga inicial e reduzido na etapa de sinterização, contribui para o aumento do valor da polarização de saturação da amostra (ROBERT, 1988), já que o Fe²⁺ aumenta o momento magnético resultante.

2.3.2. Constante de anisotropia magnetocristalina (K₁)

A anisotropia magnetocristalina é uma medida do efeito que a estrutura cristalina tem no alinhamento dos domínios magnéticos. A constante de anisotropia K₁ fisicamente representa a resistência que os dipolos magnéticos devem superar para deixar sua orientação espontânea e se alinharem na direção do campo externo aplicado. Isso depende da simetria cristalina e das interações dos íons que ocupam os sítios do reticulado (ZASPALIS et al., 2004).

As ferritas de MnZn tem constante de anisotropia magnetocristalina negativa, isto é sua direção de magnetização espontânea é a direção <111>. Em altas temperaturas as ferritas de MnZn tem constante de anisotropia magnetocristalina positiva, sendo a direção de magnetização espontânea <100> (SNELLING, 1974). Como a constante (K₁) diminui com o aumento da temperatura, existe uma temperatura onde esta torna-se zero. A temperatura onde K₁ torna-se zero coincide com a temperatura de máximo secundário da curva de permeabilidade magnética (SMP) em função da temperatura, que também é a temperatura onde as perdas exibem um mínimo (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991; INOUE; MATSUTANI; KUGIMIYA, 1993; SUH; SONG; HAN, 2000).

A anisotropia magnetocristalina das ferritas de MnZn pode ser minimizada introduzindo uma pequena quantidade calculada de íons de Fe²⁺ que contribui para uma anisotropia positiva. Como a ferrita de MnZn tem uma anisotropia negativa, com a adição de íons de Fe²⁺, resulta em K₁=0. A compensação é tal que a anisotropia magnetocristalina como uma função da temperatura T mostra um mínimo (OHTA, 1963; DESHPANDE; DATE, 1996). Como uma conseqüência, a perda histerética Ph(T) mostra um mínimo. A posição deste mínimo pode ser localizada na temperatura de trabalho planejada da ferrita, selecionando um excesso adequado do teor de ferro e ajustando a pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização. Usualmente a temperatura de trabalho escolhida está entre 80-100 °C, o que permite um aumento de temperatura acima da temperatura ambiente do equipamento eletrônico devido a uma inevitável dissipação de calor (STOPPELS, 1996).

Quanto menor constante de anisotropia K₁, mais fácil o alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos com a direção do campo magnético externo, resultando em permeabilidade magnética mais alta e perdas histeréticas eletromagnéticas mais baixas (ZASPALIS et al., 2004).

A constante de anisotropia K₁ da ferrita pura de Mn aumenta monotonicamente com o aumento do conteúdo de ZnO. Por outro lado, a introdução de uma pequena quantidade de íons ferrosos nas ferritas de MnZn tem um efeito marcante no aumento de K₁ no sentido positivo. No diagrama de K₁ para o sistema ternário de MnO-ZnO-Fe₂O₃ (ver Figura 6), encontrou-se uma região de K₁ positivo à temperatura ambiente. A característica dependência da permeabilidade, μ , com a temperatura, que será vista no item 2.6, pode ser interpretada nos termos de uma mudança térmica de K₁. O pico de permeabilidade máxima secundário em relação a T que é observado freqüentemente perto da temperatura ambiente para muitas ferritas de MnZn é considerado correspondente ao ponto onde K₁=0 (OHTA, 1963).



Figura 6 – Diagrama de K₁ para o sistema ternário de MnO-ZnO-Fe₂O₃ a 20 °C. Os círculos abertos e fechados representam os valores negativos e positivos de K₁, respectivamente (OHTA, 1963).

A magnetização de um material ferromagnético em quase todos os casos vai acompanhada de variações dimensionais. A variação dimensional resultante é chamada de magnetostrição λ . Do ponto de vista fenomenológico há dois tipos principais de magnetostrição a considerar: magnetostrição espontânea surgindo do ordenamento dos momentos magnéticos nos domínios à temperatura de Curie, e magnetostrição induzida pelo campo. Há manifestações do mesmo efeito que podem ser utilmente consideradas como diferentes (JILES, 1998).

A magnetostrição espontânea nos domínios surge da criação de domínios quando a temperatura do material passa através da temperatura de Curie. A magnetostrição induzida pelo campo surge quando domínios que tem magnetostrição espontânea são reorientados sob a ação de um campo magnético (JILES, 1998). A magnetostrição pode ser positiva, negativa ou nula. A permeabilidade é maximizada e as perdas são minimizadas quando a magnetostrição é nula.

2.3.4. Temperatura de Curie

A magnetização de saturação é máxima a 0 K, diminui gradualmente com o aumento de temperatura até desaparecer acima da temperatura de Curie. O aumento da temperatura faz com que a agitação térmica diminua o paralelismo existente nos dipolos magnéticos atômicos e, dessa forma, o material perde suas propriedades de magnetização (quando a magnetização de saturação cai a zero). A temperatura na qual esse fenômeno ocorre é denominada "temperatura de Curie".

A temperatura de Curie é uma temperatura de transição acima da qual a ferrita perde suas propriedades magnéticas.

É importante medir temperatura de Curie, pois está fortemente associada à composição química do material (GAMA, 2003), como pode ser observado na Figura 7. Dependendo da composição a temperatura de Curie pode variar de 100 °C até

perto de 600 ℃ para ferritas de NiZn, e de 130 ℃ até 250 ℃ para ferritas de MnZn (FERNANDES et al., 2002).



Figura 7 - Temperatura de Curie de ferritas de manganês e zinco (GAMA, 2003).

2.4. PROPRIEDADES INTRÍNSECAS NO SISTEMA TERNÁRIO Fe₂0₃-MnO-ZnO.

A composição estequiométrica de uma ferrita de MnZn pode ser expressa como $Mn_x^2+Zn_{1-x-y}^2Fe_y^2+Fe_2^3+O_4$., ou como composição molar. A composição ótima para as ferritas de potência se encontra na região de 52,5 a 54,5 % mol de Fe₂O₃ e 11 a 14 %mol de ZnO (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991). Progressos recentes expandiram esta região para incluir concentrações levemente mais altas de MnO e ZnO. Essas composições colocam a permeabilidade máxima secundária (SMP) na faixa de temperatura de operação do transformador.

Para assegurar que a anisotropia cristalina e a magnetostrição sejam minimizadas, deve ter-se cuidado ao escolher a composição. O diagrama de fases (Figura 8) mostra as linhas de composição onde K₁ é minimizada, e também mostra regiões onde as propriedades magnéticas podem ser otimizadas (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991).



Figura 8 - Diagrama de composição do sistema ferrita MnZn.

2.5. PROPRIEDADES ÚTEIS

А

Tabela **2** mostra algumas propriedades das ferritas de manganês e zinco produzidas comercialmente como: densidade d (g/cm³), permeabilidade inicial (μ_i), temperatura de Curie Tc (°C), e potência dissipada (perdas totais) (mW/cm³) a 100 kHz e 200 mT.

Empresa	Material	d	Ш.	Tc (°C)	Pt (mW/cm ³) 100kHz, 200mT	
		(g/cm°)	P~ 1		25 ℃	100 ℃
ТДК	PC44	4,8	2400±25%	215	600	300
	PC40	4,8	2300±25%	215	600	410
PHILLIPS	0000	4.0	0000	000	050	450
	3090	4,8	2300	220	650	450
	3C96	4,8	2000	240	650	330
THORNTON	IP12R	4,8	2100±25%	210	797	528
	IP12E	4,8	2300±25%	210	868	898*

Tabela 2 - Propriedades úteis das ferritas de MnZn (catálogos).

*medido a 80 ℃

2.5.1. Perdas magnéticas

As perdas totais são dadas em mW/cm³ ou mW/g, medidas em diferentes induções máximas (freqüentemente a 0,2 T) e diferentes freqüências (em geral 100 kHz), em diferentes temperaturas.

Quando um material magnético é empregado num transformador de alta freqüência, energia se dissipa como energia calorífica que é chamada como perdas do núcleo. Para materiais magnéticos moles usados em núcleos de transformadores de baixas perdas de potência, as perdas são descritas em termos de permeabilidade complexa a baixos campos (DESHPANDE; DATE, 1996).

A perda magnética total (P_r) pode ser dividida em 3 partes: perda histerética (P_h), perda por corrente parasita (P_c) e perda residual (P_r) (SLICK, 1980; DESHPANDE; DATE, 1996; ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996; JEONG; HAN; SONG, 2002).

Perdas por histerese são devido à natureza histerética da reversão da magnetização (JEONG; HAN; SONG, 2002). A perda por histerese por ciclo é proporcional à área

do circuito B-H do material de ferrita. Com altos campos magnéticos e altos valores de indução magnética estas perdas chegam a ser proeminentes. A perda por histerese $P_{\rm H} = W_{\rm H}f$, onde $W_{\rm H} = \int HdB$ é a energia representada pela área do circuito de histerese medido abaixo da indução máxima, depende de muitos fatores; não obstante, os obstáculos aos deslocamentos das paredes de domínio, que ocorrem a altos níveis de indução, representam o papel principal. Os fatores que governam as perdas por histerese são a anisotropia magnetocristalina (K_1), a magnetostrição (λ), tensões residuais ou aplicadas (σ) eventualmente presentes, porosidade (p), e magnetização de saturação (M_s). Para baixas perdas por histerese K_1 , λ , σ , e p devem ser baixos. Estes fatores podem ser controlados pela composição química; no entanto, a porosidade e as tensões residuais são geralmente controladas pela microestrutura e impurezas (SLICK, 1980; ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

O conteúdo de íon ferroso, essencial nas ferritas de MnZn para alcançar uma baixa anisotropia de magnetização e magnetostrição e então uma baixa perda por histerese, causa uma condutividade elétrica elevada devido ao mecanismo do salto eletrônico termicamente ativado entre Fe²⁺ e Fe³⁺, ou seja, dois íons vizinhos trocam de valência pelo salto de um elétron (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

A resistividade elétrica relativamente baixa, ρ_{bulk} , ativa a perda por corrente parasita, $P_E = d^2 B_m^2 f^2 / \rho_{bulk}$, onde *d* é a dimensão do material, B_m é a indução máxima, e f é a freqüência (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

As perdas por corrente parasita são devidas às correntes elétricas induzidas alternando o campo magnético e, portanto, depende muito da resistividade elétrica do material (JEONG; HAN; SONG, 2002). Nas ferritas de MnZn a resistividade é baixa devido ao conteúdo de Fe²⁺ resultando em perdas maiores a altas freqüências (DESHPANDE; DATE, 1996). Acima de 500 kHz esta perda domina as outras perdas. Então para aumentar o desempenho das ferritas de MnZn para aplicações de potência a freqüências mais altas, as perdas por correntes parasitas devem ser reduzidas na maior proporção possível (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

A altas freqüências onde a perda por corrente parasita predomina, a perda total é proporcional ao tamanho médio do grão (\overline{D}) e inversamente proporcional à resistividade do contorno de grão $(\rho_{grbound})$:

$$P \approx P_e = \frac{\overline{D}df^2 B_m^2}{\rho_{erbound}}$$
(3)

onde $\rho_{\text{bulk}} \approx (d/\overline{D}) \rho_{\text{grbound}}$ contanto que $\rho_{\text{gr}} \ll \rho_{\text{grbound}}$ B_m é a indução máxima

A freqüências onde os contornos de grão não sejam curto circuitados pelo deslocamento de uma corrente elevada, as perdas podem ser efetivamente omitidas por uma diminuição no tamanho de grão médio (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

A origem física da perda residual não é bem entendida. Admite-se que os processos de ressonância magnética das paredes de domínio são os responsáveis pelas perdas residuais. Recentemente estudos demonstraram que as perdas residuais são mais dominantes nas faixas de MHz (JEONG; HAN; SONG, 2002). As perdas residuais são usualmente insignificantes para materiais metálicos, mas nos núcleos de ferrita essas perdas constituem a parte principal das perdas a baixos campos (DESHPANDE; DATE, 1996). A perda residual somente é importante a baixos níveis de indução e pode ser ignorada nas aplicações de potência das ferritas de MnZn (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).

Inoue; Matsutani e Kugimiya (1993) aplicaram um método simples para separar as perdas magnéticas (P_{t}) em perdas histeréticas (P_{h}), perdas por correntes parasitas (P_{p}) e perdas residuais (P_{r}) das ferritas de MnZn que eles estudaram. Teoricamente P_{t} /f é definido pela eq. (4):

$$P_t/f = P_h/f + P_p/f + P_r/f$$
 (4)

Como P_t/f é diretamente proporcional entre 0,1 MHz e 1 MHz para essas ferritas, então P_r é desprezível. P_p da amostra é independente da macro resistividade

elétrica, mas dependente das micro correntes parasitas. Portanto os desvios da linearidade correspondem a P_r (ver Figura 9).



Figura 9 – Método de separação das perdas magnéticas totais (P_t) em perdas histeréticas (P_h), perdas por correntes parasitas (P_p) e perdas residuais (P_r) (INOUE; MATSUTANI e KUGIMIYA, 1993).

As perdas residuais chegam a ser mais dominantes a altas freqüências, e assumese que é a causa principal da dependência da freqüência com a temperatura mínima de perda. Os autores pensaram que a origem da perda residual é a ressonância da parede de domínio. Experimentos junto com esta hipótese levaram a baixas perdas das ferritas com valores menores que 100 kW/m³, a 1 MHz, 50 mT e 80 °C.

2.5.1.1. Subdivisão da perda histerética.

Landgraf et al. (1999) apresentaram uma abordagem importante que propõe subdividir as perdas histeréticas em duas regiões: uma região de alta indução e outra de baixa indução. Na maioria dos casos, foi observado que a curva de magnetização no primeiro quadrante se junta ao laço direito da curva de histerese, justamente no ponto de permeabilidade máxima, perto da posição do "joelho" da curva de histerese. Esse "joelho" das curvas é usualmente associado com a mudança no mecanismo de magnetização, de movimento de paredes para rotação de domínios, sugerindo que as perdas histeréticas podem ser subdivididas em duas parcelas: uma parcela de baixa indução e outra de alta indução (rotações irreversíveis). Essa abordagem foi aplicada em amostras de ferrita de MnZn. A Figura 10 exemplifica a metodologia de definição das áreas de baixa e de alta indução numa curva de histerese, baseado no valor da indução de permeabilidade máxima.



Figura 10 - Subdivisão da curva de histerese em altas e baixas induções.

2.5.2. Permeabilidade Magnética

Permeabilidade magnética relativa é a relação entre a indução (B) e o campo (H).

$$\mu_r = \frac{B}{\mu_0 H}$$
(5)

Existem muitos estudos de variações na permeabilidade no sistema da ferrita de MnZn que mostram que as variações na permeabilidade são dependentes da composição e microestrutura das ferritas (WANG et al., 1981).

Uma permeabilidade alta é primeiramente associada com uma anisotropia cristalina baixa nas ferritas de MnZn e alcança o valor máximo quando a anisotropia cristalina

K se aproxima de zero. Isto é logrado controlando a quantidade de Fe^{2+} que contribui para alcançar K₁=0 (DESHPANDE; DATE, 1996).

Um aumento da permeabilidade nos núcleos de ferrita de MnZn foi obtido por Shichijo; Asano e Takama, (1964) ao usar uma técnica de redução a vácuo (o aquecimento foi realizado num vácuo de 10⁻⁴ Torr a 1250 °C para obter amostras deficientes em oxigênio) no processo de sinterização. A sinterização foi dividida em três partes: primeiro, a redução a vácuo, logo a introdução de gás nitrogênio contendo uma pequena quantidade de oxigênio dentro do forno, e por ultimo o resfriamento a vácuo. Dessa forma o estudo contribuiu ao aumento da permeabilidade nas ferritas de MnZn.

Wang et al. (1981) estudaram as propriedades das ferritas de MnZn produzidas em 5 condições de processamento. Um terceiro estágio do processo de sinterização a vácuo produziu a amostra de ferrita de MnZn com a permeabilidade mais alta, menor porosidade e um grande tamanho de grão. Este terceiro estágio segundo Shichijo; Asano e Takama (1964) consiste em aquecer a amostra a 1230 °C num vácuo de 5x10 ⁻⁵ Torr, a uma taxa de aquecimento de 150 °C/h, mantendo a 1230 °C no vácuo por 8 horas, aumentar a temperatura a 1330 °C e numa atmosfera de argônio com 2% de oxigênio, resfriamento do forno nesta atmosfera até 1170 °C, e resfriamento do forno num vácuo de 10⁻⁴ Torr até temperatura ambiente. A sinterização ao ar produziu amostras com grande tamanho de grão e altas permeabilidades.

2.6. EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

2.6.1. Permeabilidade

A permeabilidade de uma ferrita é o resultado de efeitos intrínsecos e extrínsecos atuando simultaneamente. Estes são governados pela composição química e propriedades dependentes da estrutura de ferritas, isto é, anisotropia e magnetostrição. Portanto, a variação da permeabilidade com a temperatura depende de muitos parâmetros, cada um por si mesmos dependentes da temperatura.

Na Figura 11 é mostrada a dependência da permeabilidade com a temperatura. No resfriamento, pode-se observar que o primeiro máximo ocorre justo abaixo da temperatura de Curie, e o segundo máximo é localizado exatamente na temperatura aonde K_1 vai até zero (OHTA, 1963 ;DESHPANDE; DATE, 1996). Esse é o pico secundário de permeabilidade (SMP).



Figura 11 – Variação da permeabilidade magnética como função da temperatura, mostrando o pico secundário de máxima permeabilidade (SMP).

A Figura 12 mostra as curvas de permeabilidade inicial em função da temperatura para vários parâmetros de oxigênio *a*, do trabalho de Suh et al. (1999). As curvas apresentam uma forma característica com dois picos como na Figura 11. O primeiro pico é a temperatura de Curie que não muda com a pressão parcial de oxigênio durante a sinterização e o segundo pico, que muda para baixas temperaturas com a diminuição do valor de *a* (ver *item 2.8*).



Figura 12 – Efeito da temperatura e do parâmetro de oxigênio na permeabilidade inicial (SUH et al., 1999).

2.6.2. Perdas

As perdas magnéticas das ferritas de MnZn mostram um mínimo na sua dependência com a temperatura. Material e processo são ajustados para que a temperatura de perda mínima (Tmin) esteja perto de 80 °C, já que o núcleo do transformador usualmente opera a essa temperatura. Entretanto foi observado que a Tmin diminui bem abaixo da temperatura desejada quando a freqüência aumenta, especialmente na faixa de MHz (INOUE; MATSUTANI; KUGIMIYA, 1993).

A Figura 13 mostra as perdas em função da temperatura para vários valores de *a* do trabalho de Suh et al. (1999). Essa dependência da temperatura exibe um pronunciado mínimo que correlaciona com o segundo pico da Figura 12.



Figura 13 – Efeito da temperatura e do parâmetro de oxigênio nas perdas a 100kHz, 200mT (SUH et al., 1999).

Zaspalis et al. (2004) mostraram que aumentando a pressão de oxigênio, a temperatura de mínimo nas suas amostras (estequiometria: $Mn_{0,76}Zn_{0,17}Fe_{2,07}O_4$) vai de 100 °C para 120 °C e, conseqüentemente, as perdas a 100 °C aumentaram (ver Figura 14). Aqueles autores atribuíram esse efeito do aumento da pressão parcial de oxigênio à conseqüente diminuição do teor de Fe²⁺, que levaria a temperatura de K₁=0 a temperaturas maiores. Entretanto, eles não analisaram o teor de Fe²⁺ do produto, apenas supuseram que ele teria variado de acordo com as previsões.



Figura 14 - Perdas totais como função da temperatura para amostras dos ensaios 1-5 de acordo com o perfil da atmosfera de sinterização (ZASPALIS et al., 2004).

2.7. EFEITO DE TEOR DE Fe²⁺

A proporção de íons ferrosos é influenciada controlando a quantidade de hematita colocada na carga, visto que o excesso de íons férricos (Fe³⁺) pode-se transformar em íons ferrosos com a perda de oxigênio. O aumento de íons ferrosos (Fe²⁺) contribui para o aumento do valor da polarização de saturação da amostra (GAMA, 2003).

O conteúdo de Fe²⁺ na matéria-prima afeta muito as propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. O excedente de Fe²⁺ na matéria-prima usualmente induz baixa resistividade ρ e altas perdas parasitas P_e. Baixo conteúdo de Fe²⁺ na matéria-prima usualmente conduz a altas perdas histeréticas P_h, baixa temperatura de Curie T_c, baixa magnetização de saturação M_s e baixa permeabilidade inicial μ_i (HAIHUA et al., 2001).

Como a anisotropia magnetocristalina (K₁) da ferrita de Mn-Zn é uma função da concentração de íons ferrosos, é possível controlá-la com a diminuição da pressão parcial de oxigênio durante o resfriamento (MARINS, 2005).

Macklen (1965) investigou termogravimetricamente o conteúdo de Fe²⁺ nas ferritas de MnZn com um excesso de ferro. Durante a análise termogravimétrica da ferrita em vários conteúdos de oxigênio, tornou-se claro que as diferenças observadas nas curvas de aquecimento e resfriamento na região de 1000 - 1420 °C podem ser atribuídas a mudanças no estado de valência de alguns íons metálicos. Análises químicas das amostras confirmam que enquanto que em nitrogênio o correto conteúdo de Fe²⁺ foi alcançado a 1300 °C e persistiu no resfriamento abaixo de 1100 °C, o uso de atmosferas contendo oxigênio resultou em menores conteúdos de Fe²⁺. Foi encontrado que diferenças na perda de peso das amostras queimadas em atmosfera com diferentes conteúdos de oxigênio pode ser correlacionadas com os conteúdos de ferro observados.

A presença de uma determinada quantidade de Fe²⁺ no material final é considerada necessária e é determinada pelo controle da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização. A pressão parcial de oxigênio se associa com a química do defeito do material pela relação:

$$2Fe^{3+} + \frac{3}{4}V_c + O^{2-} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2$$
 (6)

A eq.(6) indica que a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização está relacionada com a concentração de lacunas do cátion (Vc) e inversamente proporcional à concentração dos íons divalentes Fe^{2+} . A principal dificuldade tecnológica é que durante o estágio de resfriamento do processo de sinterização tem que ser evitada a oxidação dos íons de ferro divalente já formados na estrutura. Isto é feito controlando a pressão parcial de oxigênio durante o resfriamento, de modo que a qualquer temperatura corresponda uma pressão parcial de oxigênio ditada pela constante de equilíbrio da equação, $K_{p,equ} = f(T)$ (ZASPALIS et al., 2004).

Na Figura 15 podemos observar como o conteúdo de íon ferroso nas amostras muda, como resultado da sinterização. Este conteúdo diminui quando uma alta pressão parcial de oxigênio é usada na sinterização; assim uma pressão parcial baixa resulta no aumento da concentração de íon ferroso. A concentração de Fe²⁺ de uma amostra não sinterizada, chamada de S na figura, é incluída para comparação. A oxidação de íons ferrosos é mais sensível ao teor da pressão parcial de oxigênio em uma região de baixo Fe²⁺ que em uma região de alto Fe²⁺. Na região de alto Fe²⁺ uma grande mudança do teor da pressão parcial de oxigênio produz uma pequena mudança no grau de oxidação, enquanto na região de baixo Fe²⁺, uma mudança no grau de oxidação é produzida pela mesma mudança da pressão parcial de oxigênio. O controle do conteúdo de ferro divalente a uma baixa pressão parcial é mais difícil; por isso é necessário um controle estrito da pressão parcial de oxigênio nessa região durante a sinterização. O conteúdo de íon ferroso das amostras foi determinado por titulação em HC desoxigenado numa atmosfera inerte.



Figura 15 - Oxidação/redução de íons ferrosos (Fe²⁺) em ferrita MnZn causado pela sinterização com atmosfera controlada. O conteúdo de ferro divalente diminui quando o nível da pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização aumenta ou quando a temperatura de sinterização diminui para o mesmo nível da pressão parcial de oxigênio. A precipitação pode ocorrer quando o nível da pressão parcial de oxigênio excede a fase limite de solubilidade(LIN; MISHRA; THOMAS, 1986).

Morineau (1976) propôs um modelo para o equilíbrio de oxidação-redução na ferrita MnZn. No modelo, são sugeridas equações de equilíbrio entre os íons, defeitos, e a pressão parcial de oxigênio, tomando em conta o sítio de preferência dos diferentes cátions. O modelo representou muito bem os dados. Uma curva de resposta Fe^{2+}/P_{02} correspondente a uma temperatura de sinterização de 1100 °C, usando medidas termogravimétricas obtida por Morineau e Paulus (1975), é mostrada na linha tracejada da Figura 15.

As tendências na mudança de conteúdo de íon ferroso com os níveis de P_{02} nos estudos de Morineau e Paulus (1975) são semelhantes aos de Lin; Mishra e Thomas (1986). Discrepâncias surgem principalmente da diferença na composição da amostra. A temperatura de sinterização também pode afetar o grau de oxidação das amostras. Para uma pressão parcial de oxigênio constante, o conteúdo de íon ferroso é mais alto para uma amostra sinterizada a alta temperatura (linha levemente esboçada na Figura 15). Também foi observado que existe uma fase limite de solubilidade correspondente a cada temperatura de sinterização, indicado como uma área sombreada na Figura 15.

As fases secundárias como Fe₂O₃ (hematita) ou Mn₂O₃ poderiam precipitar se o nível da pressão parcial de oxigênio da atmosfera de sinterização é mais alto que o do limite de solubilidade. Quando a temperatura de sinterização aumenta, o nível crítico da pressão parcial de oxigênio também aumenta e o conteúdo crítico de íon divalente diminui, como indicado pelas setas na Figura 15. A conseqüência deste comportamento é que o conteúdo de ferro divalente da amostra diminuirá ao ser resfriado a partir de uma alta temperatura, se for mantida a pressão parcial de oxigênio a um nível constante. No caso extremo onde o conteúdo durante o resfriamento, e a precipitação acontecerá ou a estrutura de alta temperatura permanecerá como uma fase metaestável a temperatura ambiente. O aumento da oxidação e precipitação da fase secundária terá efeitos prejudiciais às propriedades magnéticas do material; é provável que ambos aconteçam preferencialmente ao longo do contorno de grão, em amostras policristalinas (LIN; MISHRA; THOMAS, 1986).

A análise termogravimétrica mostra-se útil para a avaliação de Fe²⁺ e concentração de lacunas de cátion em ferritas espinélio NiZnCo e LiZnTi sintetizadas por procedimentos cerâmicos. A concentração de lacunas junto com outros defeitos cristalinos modifica os caminhos de difusão de cátion em uma significativa faixa de temperaturas.

A mudança de massa que acontece na sinterização é causada principalmente pela evolução de O_2 associada com a transição de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, que pode ser formalmente representado como $Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + 1/2O_2(g)$. Informações anteriores sobre análise termogravimétrica relacionadas à ferritas MnZn com estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico ou referido à magnetita, foram baseados na análise de alguns parâmetros associados com o conteúdo de oxigênio , mas sem conectar este parâmetro a concentração de lacunas e Fe^{2+} , ou envolvendo aproximações demasiado complexas ou imprecisas (AYALA et al., 2000).

Por fim, deve-se ter em conta que as ferritas MnZn são mais complexas por terem dois íons multivalentes. A equação relacionada pode ser escrita como:

$$\frac{2}{3}Fe^{3+} + \frac{1}{3}Mn^{3+} + \frac{3}{8}V_c + \frac{1}{2}O_o^{2-} = \frac{2}{3}Fe^{2+} + \frac{1}{3}Mn^{2+} + \frac{1}{4}O_2$$
(7)

2.8. EFEITO DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO

O efeito das diferentes condições de sinterização, atmosfera e temperatura é fortemente refletido na homogeneidade e também nas propriedades magnéticas. De ferritas de MnZn. Amostras sinterizadas no ar e a baixas temperaturas (1290 °C por 8 h) apresentam permeabilidades baixas (700), enquanto que amostras mantidas a temperaturas mais altas (1300 °C por 5 h) numa atmosfera de nitrogênio mostram um melhor comportamento (ROSALES et al., 1995).

O controle da atmosfera nas ferritas de MnZn pode ser a variável mais crucial no processo de sinterização. Os trabalhos de Blank (1961); Macklen (1965); Slick (1970) e Morineau (1975) enfatizam a importância de manter o controle da atmosfera de oxigênio sobre a ferrita de MnZn para obter a apropriada relação Fe²⁺/Fe³⁺.

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 (1975) para o equilíbrio entre Fe²⁺ e Po₂, seguindo a eq. (8):

$$LogP_{O_2} = a - \frac{14540}{T(K)}$$
 (8)

Onde *a* é o parâmetro de oxigênio, *T* (*K*) é a temperatura absoluta e P_{o_2} é a pressão parcial de oxigênio. De acordo com a eq. (8) 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 Fe²⁺ e Fe³⁺ nas ferritas de MnZn pode ser mudada de acordo com o valor de *a* escolhido.

Como as taxas de difusão de oxigênio na ferrita são suficientemente rápidas durante os primeiros estágios do resfriamento, enquanto a temperatura é alta é ainda possível naquele estágio controlar o estado oxidativo da ferrita através da atmosfera. Conforme a temperatura cai, as possibilidades do equilíbrio são reduzidas com a diminuição das taxas de difusão.

Fábricas desenvolveram elaborados esquemas de controle automático da atmosfera durante o período de resfriamento inicial. Este período estende se desde a temperatura de queima até aproximadamente 900 – 1000 ℃, onde as taxas de difusão são lentas. Para produzir ferritas de alta qualidade é mais crítico que uma apropriada relação temperatura-atmosfera de equilíbrio seja determinada e mantida, para cada tipo de ferrita de MnZn produzida.

O controle das reações de oxidação-redução, controlando a atmosfera durante a sinterização e especialmente durante o resfriamento, é muito importante. O diagrama de fase de equilíbrio de uma ferrita de MnZnFe (Figura 16) mostra a importância da atmosfera no estado de oxidação na fase espinélio e no limite de solubilidade da hematita. Esta figura concorda bem com o diagrama universal de equilíbrio da atmosfera mostrado primeiro por Blank (1961) e mais tarde trabalhado em mais detalhe por Morineau e Paulus (1975). Assim, deve ser tomado cuidado para minimizar a oxidação durante o resfriamento ao longo de uma linha de isocomposição e então resfriar rapidamente após cruzar o limite de solubilidade (a "fase limite"), pois em temperaturas mais baixas é possível minimizar a precipitação de α -Fe₂O₃ (SLICK, 1980). O gráfico da Figura 16 foi gerada em experimentos utilizando análise termogravimétrica.



Figura 16 - Diagrama Log $PO_2=f(1/T)$ para a composição 53 Fe_2O_3 - 30 MnO – 17 ZnO (MORINEAU; PAULUS, 1975).

O diagrama mostra que perto da estequiometria, grandes mudanças de pressão parcial de oxigênio produzem pequenas mudanças no grau de oxidação.

Na Figura 16, à esquerda da linha "limite de fase" (limite de solubilidade), existe somente a fase espinélio. À direita é uma região multifásica, há espinélio, α -Fe₂O₃, e possivelmente β -Mn₂O₃. Em condições mais oxidantes, as linhas de "peso constante" não têm a mesma inclinação que no campo espinélio e elas são quase paralelas a linha limite. Por outro lado, estas linhas de peso constante não são linhas de isocomposição para a fase espinélio presente na região de multifase. Durante experiências termogravimétricas a mudança na inclinação no limite de fase não é reversível. Isto é observado quando se movimenta da região multifásica até a região espinélio, mas não é observado na direção contrária, apesar do limite de fase ser cruzado. Esta irreversibilidade revela uma fase espinélio metaestável, por exemplo, a linha 0,5% Fe²⁺ (Figura 16) pode ser estendida a 1100 °C onde o peso permanece constante até depois de várias horas nesta temperatura.

Podemos ver na Figura 16 que a linha limite de fase, extrapolada a baixas temperaturas, será atravessada por todas as linhas de isocomposição da região espinélio antes de chegar até a temperatura ambiente. Neste caso a ferrita deve estar em um estado metaestável a temperatura ambiente.

A existência da região metaestável foi confirmada em outros estudos de isocomposição, apesar de que não há evidencia física a temperatura ambiente (MORINEAU; PAULUS, 1975).

Slick e Basseches (1966) usaram uma técnica experimental para explorar as interações físico-químicas entre a ferrita de MnZn e a atmosfera na qual esta é queimada. Uma diminuição do conteúdo de oxigênio atmosférico ou um aumento na temperatura de sinterização resulta no aumento da perda de peso de uma amostra durante a sinterização. Esta perda de peso foi atribuída principalmente à sublimação de óxido de zinco.

Dos estudos de resfriamento, a quantidade de oxidação é dependente do conteúdo de oxigênio na atmosfera e da densidade da amostra. A dependência da permeabilidade com a temperatura foi estudada e se encontrou relação com a deslocação no pico secundário, que é causado pelas mudanças composicionais durante a sinterização e resfriamento.

As amostras que são sinterizadas por muito mais tempo mostram menos oxidação durante o resfriamento. Esta tendência é devida primeiramente a um efeito físico, desde que o aumento do tempo de sinterização resulta em uma diminuição na porosidade, que tende a inibir a difusividade da atmosfera através da amostra e diminuição da quantidade de oxidação (SLICK; BASSECHES, 1966).

Michalk (1987) estudou a reação em estado sólido da formação da ferrita sob uma pressão parcial de oxigênio baixa (10⁻³% O₂) por espectroscopia Mössbauer, medidas de difração de raios X e densidades. Ele afirma que em temperatura abaixo de 500 °C foi formada uma ferrita de Mn, enquanto que a formação da ferrita de Zn começa depois à mesma temperatura que em sinterização com ar. O aparecimento de uma ferrita de Mn intermediária é causada pelo baixo estado de valência dos íons de Mn sob tais condições fortemente redutoras. A formação da ferrita de MnZn é completada a 800 °C. Não foi encontrada nenhuma correlação direta entre a formação da ferrita e a densificação.

Sainamthip e Amarakoon (1988) pesquisaram o papel do teor de zinco da atmosfera na evolução da microestrutura da ferrita de MnZn preparada por desidratação alcoólica. Foi observado o crescimento anormal de grãos e porosidade intra-granular em toda a amostra, quando foi empregada uma baixa pressão de oxigênio durante a sinterização. Crescimento anormal de grão foi também observado na superfície da ferrita de Mn sinterizada na presença de uma atmosfera rica em zinco. A presença da fase vapor de zinco realça a cinética do crescimento do grão. Uma baixa pressão parcial de oxigênio provoca que os contornos de grão se movam mais rapidamente, e como conseqüência foi observada uma microestrutura de numerosos poros dentro do grão. Os resultados indicam que um controle estrito da atmosfera é requerido para alcançar uma microestrutura uniforme livre de poros.

Dois postulados foram sugeridos por Sainamthip e Amarakoon (1988). Primeiro, a concentração de lacunas de oxigênio foi afetada pela pressão parcial de oxigênio como também pela pressão parcial de zinco, influenciando nas cinéticas do crescimento do grão. Segundo, micro-tensões induzidas por deformação ocorrem ao longo dos contornos de grão devido a vaporização de zinco, que também depende fortemente da atmosfera de oxigênio. Os autores sugerem que as tensões aumentam a energia interfacial dos contornos de grão e causam rápido crescimento do grão devido ao aumento da força motora para o movimento do contorno de grão.

Žnidaršič e Drofenik (1996) estudaram o efeito da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização na microestrutura e nas perdas magnéticas de potência em alta freqüência, nas ferritas de MnZn. A pesquisa revela que uma baixa concentração de oxigênio na atmosfera de sinterização modifica a microestrutura da ferrita e suas propriedades magnéticas. As perdas histeréticas das amostras diminuem substancialmente quando a pressão parcial de oxigênio no patamar de sinterização é diminuída para 10 ou 5% vol, principalmente por conta das propriedades intrínsecas procedentes do aumento da concentração iônica de Fe²⁺ no espinélio e devido a densidades maiores.

Ahns et al. (2001) observaram a estrutura de domínios magnéticos de ferritas sinterizadas usando o método de Bitter, microscópio de Lorentz e o método colóide-MEV. No método colóide-MEV, a estrutura do domínio foi observada como uma

função da pressão parcial de oxigênio durante o processo de sinterização. Quando o parâmetro atmosférico, *a*, aumenta, a aspereza da parede de domínio aumenta, no entanto a permeabilidade diminui.

Materiais com composição e tamanho de grão similar, mas resfriado de forma diferente pode ter perdas diferentes, assim diferenças na estrutura local, especificamente a microestrutura da região intergranular é considerada um fator contribuinte. Berger elaborou 12 amostras de uma ferrita de MnZn com a mesma composição e tamanho de grão mas resfriado sob pressões parciais de oxigênio variadas, a alta e baixa temperatura e também com diferentes taxas de resfriamento. Mediu várias propriedades do material como resistividade AC e DC, perdas, permeabilidade e perdas vs. temperatura. Não houve correlação de perdas com a resistividade, mas uma forte correlação com a permeabilidade. Também não há relação entre perdas e conteúdo total de Fe²⁺. Concluiu-se que as diferenças das perdas são principalmente devido às perdas histeréticas, que são maiores que as perdas por correntes parasitas (BERGER et. al, 1989 apud GOLDMAN, 2006).

Zaspalis; Tsakaloudi e Papazoglou (2003) pesquisaram a influência das condições de queima na estrutura de nanoescala dos contornos de grão e nas propriedades magnéticas das ferritas policristalinas, em amostras de microestruturas quase idênticas. As altas pressões parciais do oxigênio favorecem a acumulação de íons de impureza nos pontos triplos. Sob pressões apropriadas de oxigênio a acumulação homogênea de impurezas ao longo dos contornos de grão pode ocorrer, revelando conseqüentemente grãos quimicamente puros e baixas perdas de histerese; simultaneamente ocorre um aumento da resistividade do contorno de grão que resulta em baixas perdas de correntes parasitas. Controlar as impurezas catiônicas da matéria-prima para estruturas controladas de contorno de grão conduz à síntese das ferritas de MnZn com perdas de potência similares àquelas conseguidas quando as matérias-primas de elevada pureza são usadas junto com aditivos introduzidos externamente.

Os três óxidos Fe_2O_3 , ZnO e MnO são sensíveis a pressão parcial de oxigênio a altas temperaturas. Para controlar os íons de Fe^{2+} um gás inerte tal como N_2 é necessário, enquanto o gás oxigênio é necessário para diminuir os íons Fe^{2+} e evitar

a dissociação de ZnO, pois pode ocorrer perda de Zn por vaporização. Por outro lado podem ocorrer mudanças de MnO a Mn₂O₃ na presença de oxigênio na faixa de 900 – 300 °C durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, deixando a ferrita com íons de Mn³⁺ indesejáveis. Portanto a baixa ou alta pressão parcial de oxigênio é prejudicial, e deve ser controlada (JANGHORBAN; SHOKROLLAHI, 2007).

Taylor; Reczek e Rosen (1995) fizeram um planejamento experimental usando um arranjo de 3 variáveis em 2 níveis que foi desenvolvido para examinar o efeito do tempo de sinterização, o efeito da atmosfera, o efeito do tamanho da peça e o efeito do empilhamento dentro do forno. Foram avaliados os comportamentos magnéticos de cinco amostras escolhidas como típicas, pela medida da indutância de uma volta, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de Néel. Muito tempo de sinterização aumenta a permeabilidade na faixa de 20 - 50 ºC. A estrutura espinélio muda levemente e o tamanho de grão aumenta conforme o tempo de sinterização é estendido de 4 até 8 horas. A temperatura do pico secundário aumenta nos grupos descobertos. Os núcleos pequenos são mais afetados por longos tempos de sinterização que os núcleos grandes. A retenção da atmosfera alcançada cobrindo os núcleos causa uma diminuição na permeabilidade em 4, em 6 e em 8 horas. O mesmo efeito ocorre para núcleos bem cobertos ou ligeiramente cobertos queimados por 6h. Depois de 6h de queima, não há significante diferença na permeabilidade entre núcleos localizados no centro ou no topo da pilha. A posição no forno não tem um efeito significante na resposta magnética.

Kilbride e Freer (2000) estudaram a ferrita Mn_{0.52}Zn_{0.41}Fe_{2.07}O₄ que foi preparada pela mistura de óxidos. As amostras na forma de toróides foram prensadas no estado verde com 11,9 mm de diâmetro externo e 5,9 mm de diâmetro interno. Para investigar o efeito da perda de zinco foi usada uma variedade de bloqueios locais circulares durante a sinterização, conforme a Figura 17. As amostras foram inicialmente sinterizadas ao ar a 1390 °C por tempos de 7,5 – 16 h. Depois de resfriadas a 1200 °C foram mantidas por 4 h em atmosferas contendo 0,0125-0,05% de oxigênio. O uso de um cerco parcial de sinterização levou a um aumento de 45% na permeabilidade inicial, mas o uso de um cerco total levou a uma redução. A

queima de amostras a 1200 °C numa atmosfera contendo 0,025% de oxigênio resultou em amostras perto da estequiometria, no que a permeabilidade inicial foi maximizada (perto de 10200) numa ampla faixa de temperaturas 25 – 90 °C. As perdas por correntes parasitas nessas amostras foram duas vezes maiores que para as amostras sinterizadas numa atmosfera de oxigênio contendo 0,05% de oxigênio.



Figura 17 – Arranjo físico de bloqueios utilizados por KILBRIDE; FREER, 2000.

Matsuo et al. (2001) produziram núcleos de ferritas de MnZn classe "6H20" da FDK com tamanhos de grão de aproximadamente 8 a 10 µm, controlando a temperatura de calcinação, o tempo de moagem depois da calcinação, e as condições de sinterização. Foram examinadas as condições de produção de pós de ferrita e microestrutura do núcleo para determinar seus efeitos nas propriedades magnéticas e na força mecânica dos núcleos de ferrita de MnZn. Foi confirmada a tendência da perda magnética dos núcleos declinarem com a diminuição no tamanho de grão. Também a força coerciva aumenta com uma diminuição no tamanho de grão.

Suh e Han (2003) estudaram a vaporização de zinco da ferrita de MnZn caracterizando-a em termos de pressão parcial de oxigênio, temperatura, tamanho de grão e geometria da amostra. A quantidade de perda de zinco foi medida a várias temperaturas como uma função do tempo, pelo método termogravimétrico. A perda de peso devido à vaporização irreversível de zinco mostra um comportamento linear com o tempo e aumenta exponencialmente com a temperatura. A perda de peso observada devido à evaporação de zinco a 1100 °C foi pequena, no entanto uma significante mudança de peso foi detectada a 1200 °C. Abaixo de 1300 °C, a difusão do elemento zinco foi suficientemente rápida para compensar a perda de zinco na região da interface, resultando em uma dependência linear com o tempo. Para temperaturas ≥1400 °C, a mudança de peso mostra um comportamento

especialmente parabólico com uma inclinação côncava para cima. A forma do núcleo e o fluxo do gás ao redor dos núcleos de ferrita foram fatores importantes que afetaram a taxa de vaporização de zinco, mas não o tamanho de grão.

2.9. EFEITO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO

Nakamura e Okano (1996) encontraram algumas diferenças nas propriedades eletromagnéticas das ferritas cerâmicas sinterizadas, que podem ser atribuídas a fatores estruturais como tamanho de grão e densidade do sinterizado. A densidade do sinterizado, magnetização e permeabilidade aumentam com o aumento da temperatura de sinterização. O tamanho de grão também aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

A temperatura de sinterização muda significativamente a microestrutura e causa mudanças no comportamento das perdas em um faixa de freqüência superior a 100 kHz. A ferrita de MnZn preparada pelo método cerâmico convencional mostra que as perdas diminuem gradualmente com a temperatura de sinterização e mostra valores mínimos a 1300 °C e 1250 °C para 100 kHz e 500 kHz, respectivamente. A densidade e o tamanho de grão aumentam com a temperatura de sinterização e nostra valores.

Su et al. (2005) estudaram os efeitos da calcinação, da temperatura de sinterização e da pressão parcial de equilíbrio de oxigênio nas propriedades magnéticas das ferritas de MnZn. Encontraram que o aumento da temperatura de calcinação requer um aumento na temperatura de sinterização conseguindo permeabilidade máxima. O tamanho de grão e a porosidade afetaram a permeabilidade inicial das amostras. O aumento do tamanho de grão e uma baixa porosidade nas amostras conduzem a um aumento da permeabilidade inicial com o aumento da temperatura de sinterização. A pressão parcial de equilíbrio do oxigênio teve um efeito importante na permeabilidade inicial. A permeabilidade inicial diminui com o aumento do valor de *a* (parâmetro de oxigênio). Para otimizar as condições da síntese para uma permeabilidade inicial elevada, foi melhor calcinar a amostra em 950 °C e sinterizá-la a 1370 °C, com a = 7,55.

2.10. TAMANHO DE GRÃO

As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas dependem do controle de microestrutura. O crescimento de grão está relacionado com a mobilidade dos contornos de grão (SHOKROLLAHI, 2008).

Estudos microestruturais das ferritas de MnZn mostram que o crescimento anormal de grãos e a porosidade retida nem sempre deterioram a permeabilidade magnética destas ferritas. Geralmente, em amostras onde a distância poro a poro é relativamente grande, a permeabilidade máxima secundária (SMP) pode ocorrer com permeabilidades relativamente altas (DROFENIK; ZNIDARSIC; MAKOVEC, 1998). Os parâmetros microestruturais dominantes que são importantes para conseguir altas permeabilidades são a alta densidade de sinterização, um tamanho de grão médio grande e contorno de grão limpo e livre de tensões (DROFENIK; ZNIDARSIC; MAKOVEC, 1998).

Em ferritas de MnZn preparadas pelo método cerâmico com composição de 53,2% mol de Fe₂O₃, 35,4% mol de MnO e 11,4% mol de ZnO a freqüências abaixo de 200 kHz, o efeito do tamanho de grão nas perdas magnéticas é sutil (para tamanhos de grão entre 2,33 e 5,08 µm), enquanto que acima de 200 kHz as perdas magnéticas para amostras com grãos maiores aumentam mais abruptamente com o aumento da freqüência. As perdas por correntes parasitas e residuais são conhecidas por serem os fatores mais importantes da perda total a frequencias ≥500 kHz. Considerando que a perda total pode ser dividida em três componentes, perda histerética, perda parasita, e perda residual, a perda histerética diminui com o aumento do tamanho de grão enquanto a perda parasita e a perda residual aumentam a 25 mT, 1 MHz e 100 °C (JEONG; HAN; SONG, 2002).

Jeong; Choi e Kim (2000) investigaram o comportamento do crescimento do grão em correlação com as perdas magnéticas nas ferritas MnZn variando o teor de aditivos e

o tamanho de partícula do compactado. Dois tipos de pós de composição (Mn_{0,76}Zn_{0,24}O)_{0,94}(Fe₂O₃)_{1,06} e tamanhos de partícula média de 0,94 μm e 1,93 μm foram preparados por moagem dos pós calcinados num atritor. Usaram como aditivos o CaO e SiO₂ e seus conteúdos variaram de 0 a 5% em peso respectivamente. Foi encontrado que a morfologia do grão e as perdas magnéticas são grandemente dependentes da quantidade de aditivos e do tamanho da partícula do sistema. Há um ótimo conteúdo dos aditivos que produz uma estrutura de grão normal e baixa perda magnética. Sugerem que o conteúdo de aditivos junto com o controle do tamanho de partícula é uma das variáveis mais importantes do processo para obter ferritas de MnZn de baixas perdas com uma estrutura de grão fina e uniforme.

2.11. ADITIVOS

Dependendo dos objetivos, vários tipos de aditivos podem ser distinguidos: O primeiro tipo refere-se a aditivos destinados a segregar nos contornos de grão como Si e Ca, para incrementar a resistividade no contorno de grão das ferritas de MnZn e reduzir as perdas por correntes parasitas. No entanto, os íons de Ca²⁺ entram também na rede do espinélio sob atmosfera redutora e introduzem micro tensões nos grãos, que melhoram as perdas histeréticas; se a reoxidação acontece durante o ciclo de resfriamento do processamento cerâmico, Ca segrega novamente no contorno e as perdas histeréticas são mais baixas (BRABERS, 1995). Além de, resultar alta resistência do contorno de grão, a adição de CaO e SiO₂ promove a sinterização da ferrita policristalina pela formação de uma fase vítrea no contorno de grão. Assim, que a sinterização pode ser realizada a temperaturas mais baixas, prevenindo o exagerado crescimento do grão.

Uma segunda classe de aditivos refere-se a aqueles que previnem ou promovem o crescimento do grão. Yan e Johnson (1978) apud Brabers (1995) investigaram o efeito de diversos aditivos no crescimento do grão nas ferritas de MnZn a 1300 °C. O crescimento do grão foi promovido pela adição de dopantes de CaO, SrO, V₂O₅, Nb₂O₅, Sb₂O₅, PbO e Cu₂O, por meio da formação de fases líquidas com a ferrita.

TiO₂ e SiO₂ também favorecem o crescimento de grãos exagerados sem uma fase líquida, cujo efeito no crescimento do grão poder ser explicado pela formação de vacâncias de cátion e difusão de Ti e Si nos grãos.

Para ferritas de MnZn, o B₂O₃ é um agente especial para o crescimento do cristal, já que uma pequena quantidade de 50 ppm mostra um notável efeito, entretanto em combinação com o MoO₃ e Na₂O esse efeito pode ser anulado. Ta₂O₅ e ZrO₂ são agentes que inibem o crescimento da partícula e são de especial interesse para abaixar as perdas por correntes parasitas em altas freqüências de ferritas de MnZn de baixas perdas. Não obstante, acima de 1250 °C o Ta₂O₅ se dissolve no espinélio ocasionando o aumento da taxa de crescimento do grão, que implica que um aditivo provoque diferentes efeitos no crescimento do grão dependendo da temperatura de sinterização. (ZNIDARSIC et al 1992 apud BRABERS, 1995).

Uma terceira classe de aditivos envolve aqueles que substituem os componentes principais das ferritas, e cujo efeito em principio não afeta a microestrutura, mas principalmente controla a magnetização de saturação, a temperatura de Curie e as características térmicas da permeabilidade. Estes aditivos compreendem MgO, NiO, CuO, CoO, Al₂O₃, TiO₂, GeO₂, etc. A presença de Fe²⁺, estabilizado pelo íon Ge⁴⁺ durante o processo de sinterização, aumenta a permeabilidade e controla a posição do pico secundário (JAIN; DAS; KUMARI, 1980).

Tsunekawa et al. (1979) informaram que mesmo uma segregação de 3-5 nm de uma fase não cristalina nos contornos de grão das ferritas de MnZn com níveis de impureza de 0,3% de CaO e 0,04% de SiO₂ afeta também o parâmetro de rede da fase espinélio a uma distância perto de 20 nm. A permeabilidade destas ferritas com altos níveis de impureza é muito mais baixa (1000-3000) que para ferritas mais puras (18500), onde nenhuma evidência da fase vítrea no contorno de grão poderia ser encontrada.

Fan e Sale (1997) reportaram que Bi_2O_3 promove um significante crescimento do grão, mas não favorece as propriedades magnéticas das ferritas de MnZn ($Mn_{0.57}Zn_{0.35}Fe_{2.08}O_4$) deficientes de ferro. O crescimento de grão anormal a baixos níveis de dopagem (<0,2%) resulta em propriedades magnéticas pobres relativas a amostras sem dopagem.

Kwon; Kim e Kim (1997) estudaram o efeito de adições de V_2O_5 nas ferritas de MnZn. Pequenas quantidades de V_2O_5 combinadas com adições de sílica e de cálcio dão uma estrutura de grão fino e melhoram as propriedades magnéticas especialmente as perdas do núcleo. O V_2O_5 forma uma película líquida no contorno, inibindo o crescimento de grão e diminuindo as perdas parasitas. Se for usado em excesso, as perdas histeréticas tornam-se dominantes e as perdas totais podem aumentar.

Ishino e Narumiya (1987) sumarizaram os requerimentos para ferritas de MnZn de baixas perdas em freqüências até 1 MHz, considerando a seguinte combinação de fatores químicos e microestruturais:

- Supressão do salto do elétron de Fe²⁺ a Fe³⁺ nos grãos. Ishino prefere realizar este usando íons Ti⁴⁺.
- Película isolante circundante no contorno de grão. Isto pode ser feito pelas adições de Ca e Si.
- Tamanho de grão pequeno e homogêneo. Se o tamanho de grão é grande a fração do grão ocupado pela parede de domínio aumentará, também aumentando as perdas parasitas e histeréticas.
- Redução de poros pelo aumento da densidade. Este fator diminui a influência desmagnetizante e aumenta a indução. Poros residuais devem estar nos contornos de grão.

Sugano et al. (1972) estudaram os efeitos das condições de preparação nas características magnéticas das ferritas de MnZn, tais como composição básica, tipos e quantidades de aditivos, e atmosferas de sinterização. Dos resultados foi encontrada uma relação quantitativa entre estas condições da preparação. Usando esta relação podem ser estimadas as melhores condições de preparação para uma composição dada de ferrita. As relações experimentais apresentadas na Tabela 3 são úteis para a preparação de ferritas de Mn-Zn, embora as origens físicas sejam ainda desconhecidas. Quando os componentes têm íons de valência mais altos que trivalente, por exemplo Sn⁴⁺, adicionado a uma ferrita de determinada composição, o pico da curva de permeabilidade em função da temperatura muda para o lado de temperatura mais baixa. Uma tendência similar do pico na curva de permeabilidade em função da temperatura de permeabilidade em função da temperatura muda para o lado de temperatura mus baixa.

composição básica aumenta mantendo o conteúdo de MnO constante. Uma adição de 0,7% mol de SnO₂ mostra um efeito como se o conteúdo de Fe₂O₃ fosse aumentado em aproximadamente 1%mol. Uma tendência oposta é encontrada quando os compostos tem íons de valência menor (menos que trivalente), por exemplo Li⁺, e são adicionados a uma ferrita de MnZn de uma determinada composição. Uma adição de 0,15% mol de Li₂O mostra um efeito como se o conteúdo de Fe₂O₃ fosse diminuído em aproximadamente 1% mol.

Condições	Íons metálicos	Quantidade equivalente para 1 mol% de Fe ₂ O ₃	
-	considerados	Observado	Calculado
SnO2 para ser adicionado	Sn ⁴⁺	+0,7 mol%	+0,5 mol%
Fe_2O_3 para ser adicionado	Fe ³⁺	+1,0	+1,0
MnO para ser adicionado	Mn ²⁺	-2,1	-1,0
Li ₂ O para ser adicionado	Li ⁺	-0,15	-0,2
Co_2O_3 para ser adicionado	Co ²⁺	+0,13	-0,5
O conteúdo de oxigênio aumentou		-0,4%	

Tabela 3 - Quantidades equivalentes dos óxidos constituintes e oxigênio na atmosfera de sinterização para 1 mol% de Fe₂O₃ (SUGANO et al.,1972).

(+) sinal denota o aumento do conteúdo de Fe₂O₃ e (-) sinal diminuição do conteúdo de Fe₂O_{3.}

2.12. MÉTODOS DE ANÁLISE DE Fe²⁺

Em muitas ferritas as propriedades magnéticas são determinadas pela relação de íons ferrosos e férricos.

A determinação de íon ferroso em materiais contendo íons ferroso e férrico apresenta várias dificuldades quando o material a ser analisado é difícil de ser solubilizado. Não só é difícil conseguir o material em solução, também os solventes usados podem oxidar o íon ferroso, geralmente sem liberar outro material que possa ser determinado.

A moagem da amostra deve ser feita em moinhos equipados com partes duras de cerâmica, carbeto de tungstênio ou ágata que são produtos comercialmente
disponíveis que evitam a adição de ferro à amostra. A moagem ao ar é um procedimento que oxida a amostra. A oxidação do ferro (II) a ferro (III) é a mudança mais freqüente que ocorre durante ou depois da dissolução (ANDRADE et al., 2002).

A determinação correta do conteúdo de íon ferroso em minerais é uma tarefa que apresenta grandes dificuldades, começando com a preparação da amostra. O efeito de moer a amostra ao ar diminui o conteúdo de FeO e aumenta o conteúdo de Fe_2O_3 num mineral que contem FeO. Uma moagem constante da amostra por duas horas pode ocasionar o desaparecimento de 20 a 30% do conteúdo de FeO. Foram realizadas algumas tentativas para prevenir esta mudança química, usando moagem sob água, álcool, e tetracloreto de carbono. Essas tentativas foram bem sucedidas até certo grau, mas não o suficiente para permitir a substituição da moagem ao ar por um destes meios. A moagem numa atmosfera totalmente inerte, tal como nitrogênio (não dióxido de carbono, que pode formar carbonatos), poderia ser bem sucedida na prevenção de oxidação em grande parte se não completamente, mas é algo relativamente impraticável. A oxidação da amostra é muito diminuída pela moagem sob um dos líquidos mencionados acima, apesar do pó estar exposto ao ar, mas como o aumento da superfície não é um fator dominante em promover a oxidação. Provavelmente o que promove a oxidação seja o aquecimento local conforme os grãos são quebrados e friccionados sob o pilão. O efeito pode ser influenciado também pela dureza dos minerais de ferro e aqueles associados com eles em misturas, e talvez ainda mais pela natureza química das moléculas de ferro deles (BRIGHT; HOFFMAN, 1953).

Sims e Larsen (1925) desenvolveram um método para determinar íon ferroso em materiais contendo ambos ferro metálico e férrico. O ferro metálico é removido das amostras por uma solução de sulfato de cobre, o precipitado de cobre é então removido por uma solução alcalina de cianeto, e o resíduo consistente de óxido ferroso, férrico e ganga é dissolvido em ácido clorídrico sem contato com ar e a solução é titulada para determinar o íon ferroso. O método não é exato na presença de grandes quantidades de sulfato ferroso.

A análise de íon ferroso e férrico em solução é simples, e se uma amostra sólida pode ser dissolvida em ácido clorídrico sob uma atmosfera inerte, a determinação

não é difícil. No entanto, muitas ferritas não dissolvem em ácido clorídrico então outros métodos devem ser desenvolvidos (CHENG, 1964).

Métodos com reagentes do tipo — $\mathbb{N} = \stackrel{|}{\mathbb{C}} \stackrel{|}{-\mathbb{C}} = \mathbb{N}$ —. 1,10-fenantrolina e 2,2'bipiridina (2,2'-bipiridil), e seus derivados são favoravelmente conhecidos como reagentes para ferro (II). Complexos coloridos intensamente de tipo hexacovalente FeL_3^{2+} são formados em meio levemente, neutro ou levemente alcalino. Eles são muito estáveis. Desafortunadamente diversos metais (particularmente divalentes) reagem com estes compostos, apresentando complexos coloridos (por exemplo, Ni, Co, Cu) ou incolores (por exemplo, Zn). A presença de metais formando complexos incolores é, naturalmente, indesejável já que consumem reagentes e podem impedir o desenvolvimento da intensidade total da cor do ferro.



1,10-fenantrolina



2,2'-bipiridina

Muitos derivados de 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina foram elaborados, mas a maioria deles é pouco superior aos componentes de origem (SANDELL, 1986).

Tentativas para determinar o ferro bivalente da magnetita por colorimetria com 1,10fenantrolina em solução aquosa foram feitas por Clark (1962). Os resultados não foram usados devido à marcada instabilidade do complexo colorido. Aditivos, incluindo ácido fosfórico, fluoreto de amônio, tartarato de amônio, e EDTA dissódico falharam ao estabilizar as soluções ferrosas-férricas. Depois ele conseguiu determinar colorimetricamente íon ferroso em misturas ferrosas-férricas usando 4,7difenil-1,10-fenantrolina. Amostras de 1 até 10 mg foram preparadas por digestão em ácido clorídrico sob um fluxo de dióxido de carbono. Soluções de teste foram estabilizadas com fosfato dihidrogênio de amônio. O complexo ferroso vermelho com 4,7-difenil-1,10-fenantrolina foi desenvolvido e simultaneamente extraído com isoamil acetato. Medidas espectrofotométricas do extrato a 530 µm permitem a determinação de 0,2 até 30 µg de ferro (II) em 10 ml de soluções teste de íons ferrosos e férricos. As soluções das amostras preparadas e os extratos são oxidantemente estáveis.

A mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico contendo sulfato cérico foi usada para determinar óxido ferroso em cromita, e requer aquecimento a 290 °C até 300 °C por 90 minutos (GOSWANI, 1957 apud CHENG, 1964).

Uma mistura de ácido fluorídrico e dicromato foi usada para determinar óxidos ferrosos em rochas e silicatos, no caso da ferrita essa mistura não a decompõe (REICHEN e FAHEY, 1962 apud CHENG, 1964).

Cheng (1964) descreve um método de decomposição de ferritas com ácido fosfórico na presença de uma quantidade conhecida de fosfatocerato, a uma temperatura de aproximadamente 200 °C, por 15 a 30 min. O excesso de fosfatocerato é então titulado com uma solução padrão de sulfato ferroso usando 1-10, fenantrolina como indicador. A determinação leva 1 hora e várias amostras podem ser corridas simultaneamente. O autor acredita que este método é muito simples e rápido. Nenhuma interferência foi encontrada para ferritas comuns. No entanto, o método não pode ser aplicado à determinação de FeO na presença de outro agente oxidante, tal como óxido mangânico.

Na determinação de traços de ferro, não há falta de reagentes fotométricos para o ferro, mas comparativamente poucos são bem apropriados. Alguns reagentes reagem com ferro III e outros com ferro II. Os que reagem com o ferro III tem a desvantagem que não podem ser usados na presença de concentrações apreciáveis de íons como fluoreto ou pirofosfato, com os quais formam complexos estáveis com o ferro trivalente em meio ácido, no qual a reação de cor é realizada.

Um novo método para análise de FeO, de materiais geológicos, foi proposto por Andrade et al. (2002). A amostra é dissolvida com uma mistura de HF/H₃PO₄ e uma solução ácida de metavanadato de amônio a 60 ± 5 °C. O íon ferroso é oxidado a íon férrico e estabilizado na forma de complexo para inibir as possíveis reações secundarias durante ou depois da dissolução. Depois o vanadato é completamente reduzido com uma solução de (NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O. O ferro (II) da amostra é

determinado por titulação com dicromato de potássio. Os resultados obtidos com este método são satisfatórios e confiáveis, já que ele foi testado com vários materiais de referência internacional.

Melhores resultados poderiam ser obtidos recorrendo a um reagente que reage com ferro II o qual não forma tais complexos ou, ao menos forma alguns complexos menos estáveis. Para determinar quantidades muito pequenas de ferro de forma mais precisa é recomendado o uso de 1,10-fenantrolina (ou o reagente similar 2,2'dipiridina). Em seu uso, deve ser levado em consideração a possível interferência de Cu, Ni e Co, com quem também reage a concentrações muito baixas.

Tiocianato é algo útil às vezes, mas sofre a desvantagem de proporcionar um produto cuja cor desaparece rapidamente. Reagentes que requerem o ajuste do pH numa pequena faixa obviamente não são desejáveis, e aqueles que requerem um meio básico ou neutro para a reação são de valor prático limitado.

2.11.1 Método da 1,10 fenantrolina

O complexo laranja avermelhado (absorção máxima perto de 508 nm), $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}$, pode ser produzido quantitativamente numa faixa de pH de 2-9 com a concentração de reagente de ~ 0,01%. Abaixo de pH 2 a cor se desenvolve lentamente e é muito mais fraca. As soluções não mudam de cor depois de muitos meses. A lei de Beer é rigorosamente seguida na faixa de 0,1 – 5 ppm de ferro (MOSS; MELLON; SMITH, 1942).. A 1,10-fenantrolina se comporta como uma base monoácida; a constante de dissociação do íon fenantrolinium, PhH⁺ é 1,4x10⁻⁵ a 25°C. O valor da constante de equilíbrio para a reação entre ferro (II) e o íon fenantrolinium é

$$\frac{[FePh_2^{2+}][H^+]^2}{[Fe^{2+}][PhH^+]^2} = 2.5x10^5$$
(9)

A constante de estabilidade total $(\log \beta_3)$ do $FePh_3^{2+}$ é 21,2 (SANDELL, 1986).

O ferro II forma sais com praticamente cada ânion estável, geralmente como sustância cristalina verde, hidratada, isolado por evaporação de soluções aquosas. O sulfato e perclorato contem íons octaédricos $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Um importante sal é o sulfato ferroso de amônio $((NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ ou sal de Mohr que é absolutamente estável com respeito à oxidação pelo ar e perda de água. É comumente usado na análise volumétrica para preparar soluções padrão de ferro II e como sustância de calibração em medidas magnéticas. Muitos outros componentes ferrosos são mais ou menos susceptíveis à oxidação superficial pelo ar e/ou perda de água de cristalização, sendo assim inapropriados para uso como padrões primários.

Soluções aquosas de ferro II, não contém outros agentes complexantes, contém o ion hexa aqua de ferro II [Fe(H₂O)₆]²⁺.

O potencial da dupla Fe³⁺-Fe²⁺ de 0,771V, é tal que oxigênio molecular pode converter íon ferroso em íon férrico em solução ácida:

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ = 2Fe^{3+} + H_2O$$
 $E^\circ = 0,46V$ (10)

Em solução básica, o processo de oxidação é ainda mais favorável:

$$\frac{1}{2}Fe_2O_3.3H_2O + e = Fe(OH)_2(s) + OH^- \qquad \text{E}^\circ = -0,56V$$
(11)

O hidróxido ferroso quase imediatamente torna-se escuro quando precipitado na presença de ar e é eventualmente convertido em Fe₂O₃.nH₂O.

Soluções ácidas e neutras de íon ferroso se oxidam menos rapidamente com o aumento da acidez (apesar do potencial da reação de oxidação tornar-se mais positivo).

Isto é devido a que o Fe (III) esta presente na forma de hidróxidos complexos, exceto em soluções extremamente ácidas, e pode também ser por razões cinéticas.

A oxidação de ferro (II) a ferro (III) em soluções neutras por oxigênio molecular tem sido tema de muita especulação e pode envolver uma reação entre $FeOH^+ e O_2OH^-$ O problema relacionado de oxidação de Fe^{2+} por H_2O_2 (reagente de Fenton) é complicado e envolve radicais gerados pela reação (COTTON, 1962):

$$Fe^{II} + H_2O_2 = Fe^{III}(OH) + OH$$
(12)

Alguns íons interferem em grande ou pequena proporção na análise com fenantrolina. Prata e bismuto formam precipitados. Certos metais divalentes tais

como Cd, Hg e Zn formam complexos levemente solúveis com o reagente, reduzindo a intensidade da cor do ferro, mas a interferência pode ser diminuída agregando um excesso de reagente. A concentração máxima permissível destes íons por 2 ppm de Fe é aproximadamente 50 ppm de Cd, 1 ppm de Hg e 10 ppm de Zn. Berílio (50 ppm) não interfere se o pH fica entre 3 e 5,5; abaixo de 3 se forma um complexo estável com o reagente e acima de 5,5 o hidróxido precipita.

A grande vantagem do uso da fenantrolina sobre outros reagentes está na possibilidade de usar este reagente em soluções levemente ácidas, já que hidróxidos, fosfatos, etc de muitos metais não precipitam (COTTON, 1962).

2.11.2 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica que registra curvas corrente-potencial a partir das informações qualitativas e quantitativas obtidas de uma espécie química. As curvas são obtidas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma.

2.11.3 Espectroscopia Mössbauer

Espectroscopia Mössbauer ⁵⁷Fe é uma ferramenta ponderosa na determinação da estrutura iônica das ferritas, especialmente devido a grande diferença entre os parâmetros hiperfinos de Fe²⁺ e Fe³⁺. No entanto, há alguns pontos críticos na determinação da distribuição catiônica da espectroscopia de Mössbauer. As interações hiperfinas nos sítios octaédricos e tetraédricos são levemente diferentes e particularmente em mistura de ferritas ocorre uma distribuição de campos hiperfinos.

Por tanto é difícil distinguir o subespectro ou fazer atribuições aos respectivos sítios; o uso externo de campos magnéticos é indispensável para separar o subespectro. Conseqüentemente, as distribuições de cátion determinados no espectro Mössbauer em campo zero são considerados inconfiáveis (BRABERS, 1995).

3. OBJETIVO

Estabelecer os efeitos do processo (temperatura de sinterização e pressão parcial de oxigênio), da microestrutura (tamanho de grão, porosidade) e do teor de Fe²⁺ nas perdas magnéticas em alta indução das ferritas de manganês zinco.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT.

Os pós cerâmicos utilizados foram fabricados pela da empresa chinesa Shanghai Bao Steel Tiantong Magnetics Co. e foram importados pela empresa brasileira IMAG. Sua composição química é desconhecida, porém os dados fornecidos pelo fabricante estão relacionados na Tabela 4 e foram utilizadas como base para a investigação dos melhores parâmetros de sinterização. A composição química dos pós foram analisados por via úmida no Laboratório de Análises Inorgânicas do IPT e por EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica. Estes pós já estão aglomerados e se apresentam em forma de grânulos, ou seja, estão prontos para serem compactados e sinterizados. Sua distribuição granulométrica foi analisada por difração de laser no Laboratório de Processos

oeia âmic	as de feri	rita de MnZn f	fornecidas pelo f	abricante e inv	restigadas neste tra	m as materias-prim abalho (SBSTM).
	Motorial	d			Pt (mW/cm ³)	100kHz, 200mT
	Material	(g/cm³)	μ _i	10(0)	25 <i>°</i> C	100 <i>°</i> C
	23M1	4,80±0,1	2300±25%	215	680 máx	460 máx
	25M1	4,80±0,1	2500±25%	215	750 máx	650 máx

14.... rimas ام : ____ ام . Tab cer

d (densidade), µi (permeabilidade), Tc (temperatura de Curie), Pt (perda total).

As matérias-primas 23M1 e 25M1 foram escolhidas com o intuito de encontrar qual é a diferença entre elas que faz uma delas apresentar perdas e permeabilidade magnética mais baixas. Estes materiais foram compactados no laboratório da IMAG na forma de anéis (Dext = 40 mm e Dint = 26,05 mm), e de toróides (Dext = 12,05mm e Dint = 6,5 mm). A compactação dos anéis foi realizada numa prensa uniaxial sob pressão de 150 MPa. As amostras toroidais foram compactadas em prensa automática de produção, atingindo densidade a verde de 2,95 \pm 0,10 g/cm³. A Figura 18 mostra a comparação da forma e tamanho das amostras.



Figura 18 – Amostras com diferentes formas: anel e toróide.

Com o propósito de obter melhores resultados de perdas, permeabilidade, densidade, etc., foram feitas algumas variações nos ciclos de sinterização. Foram realizados testes com três e seis placas dentro do forno. O forno utilizado é do fabricante Sermep, modelo LABDR-1500, número 0115-02, ano 2002, tensão 3x220v – 60 Hz e potencia 12KW (ver Figura 19). Estes ensaios foram divididos em 2 tabelas (série A e série B), sendo que, cada tabela relaciona os testes para os quais foi utilizado o mesmo ciclo térmico, porém com variações quanto ao teor de oxigênio no patamar. Foram planejadas 3 repetições.



Figura 19 – Foto do forno usado nas sinterizações.

Na Tabela 5 e Tabela 6 estão descritas as principais variáveis de sinterização de cada um destes ciclos e as identificações que serão aqui utilizadas (por exemplo, A1-5) e as identificações utilizadas pela IMAG (T31) para esses mesmos ciclos. Os números 5, 10 e 15 correspondem a porcentagem de oxigênio usada. Na Figura 20 e Figura 21 são mostrados os ciclos de sinterização utilizados.

Tabela 5 - Variáveis do processo de sinterização das amostras da série A sinterizadas a 1330 °C por 6h (3 placas).

% O ₂	Experimentos				
5	A1-5 (T31)	A2-5 (T34)	A3-5 (T37)		
10	A1-10 (T30)	A2-10 (T33)	A3-10 (T36)		
15	A1-15 (T29)	A2-15 (T32)	A3-15 (T35)		

Tabela 6 - Variáveis do processo de sinterização das amostras da série B sinterizadas a 1290 °C por 6h (6 placas).

% O 2	Experimentos				
5	B1-5 (T43)	B2-5 (T46)	B3-5 (T49)		
10	B1-10 (T42)	B2-10 (T45)	B3-10 (T48)		
15	B1-15 (T41)	B2-15 (T44)	B3-15 (T47)		



Figura 20 - Curva de queima da série A, sinterizada a 1330 °C.



Figura 21 - Curva de queima da série B, sinterizada a 1290 ℃.

Os ciclos de queima foram programados e controlados através do uso do software Flycon IMG. O potencial de oxigênio foi monitorado continuamente, durante todo o ciclo térmico, em instrumento com limite de detecção de 0,01%. Os corpos de prova toroidais a serem sinterizados ficaram acondicionados em diferentes placas no interior do forno, entre as quais há uma diferença de temperatura. As temperaturas nas diferentes placas foram estimadas usando um Anel de Controle de Temperatura de Processo (PTCR), um anel cerâmico para o qual existe uma correlação entre diâmetro (ou seja, contração) e temperatura (Durst). Foi colocado um anel por placa nos testes realizados, resultando assim na temperatura aproximada de cada placa.

Na Figura 22 é ilustrado o anel PTCR, que é usado para controlar indiretamente a temperatura dentro do forno durante o ciclo de queima.



Figura 22 – Anel PTCR.

Na Tabela 7 são apresentadas as faixas de temperatura disponíveis para cada tipo de anel PTCR. Na Tabela 8 é mostrado o controle para um determinado anel, segundo a variação do diâmetro do anel pode-se determinar a temperatura de sinterização em cada posição.

Tabela 7 - Variação disponível dos Anéis de Controle de Temperatura do Processo (PTCR) (FERRO, 2009).

Faixa de temperatura	Nome do produto
850 - 1100℃ [1562 - 2012℉]	PTCR-ETH PTCR-ETL
970 - 1250 ℃ [1778 - 2282 ℉]	PTCR-LTH PTCR-LTL
1130 - 1400 ℃ [2066 - 2552 ℉]	PTCR-STH PTCR-STL
1340 - 1520℃ [2444 - 2768℉]	PTCR-MTH PTCR-MTL
1450 - 1750℃ [2642 - 3182℉]	PTCR-HTH PTCR-HTL

Dimensões do anel PTCR: diâmetro externo 20mm, diâmetro interno 10mm, altura 7,0mm (nome do produto que termina com "H") ou 3,5mm (nome do produto que termina com "L").

Tipo de PTCR-STL: 4322 02 Ferro N°: 1007155 Faixa de temperatura °C: 1130-14		20 04071 5 400℃	Cor do ar Dimensõe	el: verde es: ± 20 x 10	x 3,5mm		
Diâmetro do anel (mm)	Temperatura do anel (℃)	Diâmetro do anel (mm)	Temperatura do anel (℃)	Diâmetro do anel (mm)	Temperatura do anel (°C)	Diâmetro do anel (mm)	Temperatura do anel (℃)
		18.60	1354	19.10	1275	19.60	1174
18.11	1400	18.61	1353	19.11	1273	19.61	1172
18.12	1400	18.62	1352	19.12	1271	19.62	1170
18.13	1399	18.63	1350	19.13	1269	19.63	1167
18,14	1398	18,64	1349	19,14	1268	19,64	1165
18,15	1398	18,65	1348	19,15	1266	19,65	1163
18,16	1397	18,66	1346	19,16	1264	19,66	1161
18,17	1397	18,67	1345	19,17	1262	19,67	1158
18,18	1396	18,68	1344	19,18	1260	19,68	1156
18,19	1395	18,69	1342	19,19	1258	19,69	1154
18,20	1395	18,70	1341	19,20	1256	19,70	1152
18,21	1394	18,71	1339	19,21	1254	19,71	1150
18,22	1393	18,72	1338	19,22	1252	19,72	1147
18,23	1393	18,73	1336	19,23	1250	19,73	1145
18,24	1392	18,74	1335	19,24	1249	19,74	1143
18,25	1391	18,75	1333	19,25	1247	19,75	1140
18,26	1390	18,76	1332	19,26	1245	19,76	1138
18,27	1390	18,77	1330	19,27	1243	19,77	1136
18,28	1389	18,78	1329	19,28	1241	19,78	1134
18,29	1388	18,79	1327	19,29	1239	19,79	1131
18,30	1387	18,80	1326	19,30	1237	19,80	1129
18,31	1386	18,81	1324	19,31	1235		
18,32	1385	18,82	1323	19,32	1233		
18,33	1384	18,83	1321	19,33	1231		
18,34	1383	18,84	1320	19,34	1229	-	
18,35	1383	18,85	1318	19,35	1227	-	
				-			

Tabela 8 - Controle de temperatura para PTCR (FERRO, 2009).

Como esse método não mede diretamente a temperatura, a indústria refere-se ao valor de temperatura obtido por meio do diâmetro do anel como "temperatura Durst", pois Durst é um dos maiores fabricantes dos anéis PTCR. Em alguns gráficos dos resultados a serem apresentados nesta tese referem-se ao valor da "temperatura Durst".

Na Figura 23, Figura 24 e Figura 25 são mostradas as curvas de queima com controle da pressão de oxigênio e da temperatura ao longo da sinterização para os 3 teores de oxigênio.

A curva de redução do teor de oxigênio após o patamar de sinterização foi estabelecida com base em a eq. (13) de Morineau e Paulus (1975).

$$LogP_{O_2} = a - \frac{14540}{T(K)}$$
 (13)

na qual *a* é o parâmetro de oxigênio, *T* (*K*) é a temperatura absoluta e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio.

Como foi exposto no item 2.8 durante o resfriamento deve-se controlar a pressão parcial de oxigênio, para evitar a oxidação dos íons ferrosos formados na estrutura.



Figura 23 - Curva de queima da amostra A1-15 sinterizada a 1330 °C por 6h.



Figura 24 - Curva de queima da amostra A1-10 sinterizada a 1330 °C por 6h.



Figura 25 - Curva de queima da amostra A1-5 sinterizada a 1330 °C por 6h.

4.1. ANÁLISE DE Fe²⁺

A análise de Fe²⁺ foi feita por 3 métodos de análise diferentes: método colorimétrico, método por titulação e por método voltamétrico.

As amostras sinterizadas foram moídas dentro de uma caixa de luvas (Atmospure Glove Box Gas Purifier), modelo 51218-00 (115VAC, 60 Hz) do fabricante LABCONCO sob atmosfera de argônio para evitar a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺ usando um almofariz de ágata.

4.1.1. Método colorimétrico com 1,10-fenantrolina

O ferro (II) reage com a 1,10-fenantrolina para formar um complexo vermelho alaranjado [(C₁₂H₈N₂)₃Fe]²¹. A intensidade da cor é independente da acidez no intervalo de pH 2 a 9 e é estável durante longos períodos.

O ferro (II) pode ser determinado espectofotometricamente. O complexo laranja avermelhado do ferro (II) absorve a 480-520 nm (ótimo 508 nm) (SANDELL, 1986).

4.1.1.1. Reagentes

Na análise de Fe²⁺ usando 1,10-fenantrolina foram usados os seguintes reagentes:

- 1. Acido clorídrico concentrado.
- 2. Cloridrato de hidroxilamina 10%.
- 3. Acetato de sódio 1,22 M.
- 1,10-fenantrolina 0,1%. Solução do monohidrato em água. Manter no escuro. Descartar se qualquer cor se desenvolver.
- 5. Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,07 g/L (adicionar 2,5 ml H₂SO₄).

4.1.1.2. Curva padrão

Para fazer a curva de calibração foram preparados 8 balões de 25 ml com soluções padrão de diferentes concentrações, segundo as indicações da Tabela 9.

Balão n°	V. Sulfato ferroso amoniacal (ml)	V. hidroxilamina (ml)	V. Fenantrolina (ml)	V. acetato de sódio (ml)
1	0,0	0,5	5,0	4,0
2	0,5	0,5	5,0	4,0
3	1,5	0,5	5,0	4,0
4	2,5	0,5	5,0	4,0
5	4,5	0,5	5,0	4,0
6	6,5	0,5	5,0	4,0
7	8,5	0,5	5,0	4,0
8	12,5	0,5	5,0	4,0

Tabela 9 - Volume de cada reagente que corresponde a cada balão.

Para completar o volume foi utilizada água deionizada.

Mede-se a absorbância de cada solução, e os resultados são plotados contra a concentração.

4.1.1.3. Procedimento para análise da amostra.

- a) Pesar 0,15g de amostra moída e transferir para erlenmeyer de boca estreita com capacidade de 500ml. Lavar os lados do frasco com água deionizada.
- b) Adaptar o erlenmeyer ao aparelho gerador de gás (argônio) e antes de agregar 20 ml de ácido clorídrico concentrado fazer borbulhar o gás por 5 minutos para expulsar todo o ar. A partir dai, não retirar o gás até que termine de dissolver a amostra e esfrie a solução.
- c) Colocar o erlenmeyer sobre uma chapa com temperatura branda (60 °C), agitando a solução a cada 5 minutos até que o pó esteja dissolvido. Após a dissolução do pó retirar o erlenmeyer da chapa para esfriar a solução sem desconectar o erlenmeyer do gás.
- d) Transferir a solução fria num balão de 500ml com a ajuda de um funil e completar o volume com água deionizada.
- e) Agitar o balão para misturar bem a solução.
- f) Tomar uma alíquota de 10ml da solução e transferir para um balão de 25 ml.
- g) Determinar mediante uma alíquota semelhante a primeira o volume da solução de acetato de sódio necessário para levar o pH a 6.

- h) Adicionar 5ml de fenantrolina e acrescentar o volume de acetato de sódio previamente determinado.
- i) Completar o volume no balão com água deionizada, misturar bem.
- j) Comparar a intensidade da cor provocada nos padrões, preparados da mesma maneira, mediante um espectrofotômetro (VOGEL, 1981).
 As soluções padrões devem ter o mesmo pH final que a solução da amostra.
 Determinar absorbância a 480-520nm (ótimo 508nm) (SANDELL, 1986).

A absorbância foi medida em um espectrofotômetro de ultravioleta – visível marca HITACHI, modelo 0300, do Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas, no IPT.

4.1.2. Método de titulação com dicromato de potássio.

O método se baseia na dissolução do Fe²⁺ em atmosfera isenta de oxigênio, e sua oxidação a Fe³⁺ com dicromato de potássio (Norma ASTM D 3872 -86).

4.1.2.1. Reagentes

- 1. Ácido clorídrico
- 2. Dicromato de potássio
- 3. Difenilamina (indicador)
- 4. Mistura ácido sulfúrico+ água + ácido fosfórico (0,6+0,8+0,6) v/v

4.1.2.2. Procedimento

a) Pesar 0,5g de amostra moída e transferir para erlenmeyer de boca estreita capacidade 500ml. Lavar os lados do frasco com água deionizada.

- b) Adaptar o erlenmeyer ao aparelho gerador de gás (argônio) e fazer borbulhar o gás por 5 minutos antes de agregar 20 ml de ácido clorídrico para expulsar todo o ar. A partir dai, não retirar o gás até que termine de dissolver a amostra e esfrie a solução.
- a) Colocar o erlenmeyer sobre uma chapa com temperatura branda e deixar até que o pó esteja dissolvido, agitando a solução a cada 5 minutos. Após a dissolução do pó retirar o erlenmeyer da chapa para esfriar a solução sem desconectar o erlenmeyer do gás.
- c) Desconectar o erlenmeyer do gás e, rapidamente, adicionar 30 ml da mistura ácido sulfúrico+ água + ácido fosfórico (0,6+0,8+0,6) previamente preparada e esfriada. Agregar 60 ml de água e 6 gotas de difenilamina.
- d) Titular lentamente, com agitação constante, com solução de dicromato de potássio, até que a solução adquira uma cor verde-azulada, próxima ao ponto final.
- e) Continuar a titulação, adicionando a solução de dicromato de potássio gota a gota, e esperando um intervalo de segundos antes de agregar outra gota, até que a adição de uma gota cause a formação de uma coloração azul-violácea que permaneça após a agitação e não seja afetada com a adição de dicromato e anotar o volume gasto.

4.1.3. Método voltamétrico

4.1.3.1. Reagentes

- 1. Água ultra pura (água deionizada com menos de 2 microsiemens de condutividade)
- 2. Ácido clorídrico 30%
- 3. Pirofosfato de sódio Na₄P₂O₇. 10H₂O 0,1 mol/L pH=7
- 4. Gluconato de ferro (II) $(C_6H_{11}O_7)_2$ Fe x aq, w(Fe(II))=119 g/kg
- 5. Solução padrão de Fe(III)
- 6. Solução padrão de Fe(II)
- 7. Ácido ascórbico C₆H₈O₆ 1 g/L

- Eletrolito auxiliar. Pesar 4,46 g de Na₄P₂O₇.10H₂O num frasco volumétrico de 100 ml, agregar 90 ml de água para dissolver, depois ajustar o pH a 7 com ácido clorídrico e levar até 100 ml.
- Solução de ácido ascórbico. Pesar 0,25 g de ácido ascórbico num frasco volumétrico de 250 ml. Completar o volume com água ultra pura.
- Solução padrão de Fe (II). Pesar 0,84 g de (C₆H₁₁O₇)₂Fe x aq num frasco volumétrico de 100 ml. A solução é preparada até a marca com a solução de ácido ascórbico. O conteúdo de Fe(II) no gluconato de ferro (II) será levada em consideração.

4.1.3.3. Procedimento

No recipiente de medida são dispostos 10 ml de eletrólito auxiliar. Primeiro o branco é registrado depois de degasar 300 s. Então 100 μ L de amostra são adicionados. A solução é degasada por mais 60 s. Em seguida a determinação é efetuada com adições de 2 padrões de 150 μ L de solução padrão de ferro(II) (1g/L) e 10 μ L de solução padrão de ferro (III) (0,5 g/L). Estas medidas foram feitas no aparelho 797 VA Computrance da Metrohm.

4.2. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

4.2.1. Medida de permeabilidade

As medidas de permeabilidade magnética foram feitas na IMAG. Os valores de permeabilidade inicial foram calculados a partir da medida de indutância (L) dos toróides sinterizados em freqüência de 10kHz, utilizando um medidor LCZ Meter

modelo 4277 da HP. Para estas medidas foram enroladas 10 espiras ao redor do toróide.

• Cálculo da Permeabilidade inicial (μ_i) a partir das medidas de indutância (L):

$$\mu_i = \frac{Ll}{\mu_0 A N^2} \tag{14}$$

em que:

I = perímetro médio do toróide;

A= área da seção transversal do toróide;

N = número de espiras;

 μ_0 = permeabilidade no vácuo.

4.2.2. Medida de perda magnética

As medidas de perda magnética total (Pt) foram realizadas no IPT, de acordo com a norma ASTM A1013-00. O sistema utilizado para medir as perdas é constituído por um analisador de potencia Wattímetro (Yokogawa PZ 4000), um amplificador de potência (Amplifier Research 40AD1) e um gerador de funções (HP 33120A), conectados de acordo com a Figura 26. O Wattímetro mede os valores de potências, tensões e correntes elétricas existentes no circuito formado por uma fonte de alimentação (gerador de função e amplificador de potência), conectada ao dispositivo eletromagnético. Para esta análise, a amostra recebeu dois enrolamentos, enrolamento primário e secundário. O enrolamento primário é conectado ao circuito contendo o gerador de função e o amplificador de potência, permitindo assim se obter o valor da corrente elétrica (relacionado ao campo magnético) necessário para se obter a indução desejada. O secundário é ligado diretamente ao analisador de potência que medirá o valor da tensão induzida (relacionado à indução magnética) neste ponto, além da potência dissipada no núcleo. O gerador de funções gera uma tensão senoidal alternada na faixa de freqüência de operação desejada. Este gerador possui uma baixa potência de saída exigindo assim a utilização de um amplificador de potência para atingir os níveis de perdas medidos nos materiais magnéticos. Para ensaio em temperatura se incluí ao sistema um forno de temperatura controlada Yashima BT-10 (ver Figura 27). Foram realizados ensaios nas seguintes condições: 100 kHz, 200 mT a 25 °C e 100 °C e ensaios na faixa de 5000 – 100000 Hz a partir de 25 até 100 °C, a 200 mT.



Figura 26 - Diagrama do sistema de medição de perdas magnéticas em alta freqüência para ferritas magnéticas.



Figura 27 - Forno usado nas medidas de perdas magnéticas a diferentes temperaturas.

As medidas da temperatura de Curie das amostras sinterizadas foram realizadas no equipamento ATM-IPT Globalmag, sob atmosfera de argônio, com velocidade de aquecimento de 0,1 °C/s. Para as medidas foram cortados fragmentos do centro e da superfície do toróide sinterizado.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Para análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, as amostras sinterizadas foram cortadas num equipamento de corte (Isomet) utilizando disco diamantado. Estas amostras foram então embutidas em resina, lixadas e polidas com pasta diamantada. Após este procedimento as amostras passaram por um acabamento num equipamento minimet com pasta diamantada de 1/4 µm e com sílica coloidal (suspensão 0,06 µm) por 30 minutos. Em seguida, as amostras polidas foram colocadas em banho de ultra-som por 10 minutos para eliminação dos possíveis resíduos provenientes do polimento. As amostras foram então desembutidas e atacadas termicamente no interior do forno do dilatômetro do IPT (DIL 502 C - Netzsch) para revelação de grãos. As condições do ataque térmico (temperatura e tempo) foram definidas de acordo com a temperatura de sinterização dos corpos de prova (temperatura de ataque: 70 °C abaixo da temperatura de sinterização por 20 a 60 min em atmosfera estática de oxigênio). A análise microestrutural e qualitativa das amostras sinterizadas foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol modelo JSM 5200 do IPT após recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro.

4.3.2. Microscopia Óptica

Para a análise da microestrutura, depois de cortadas as amostras, as seções selecionadas da amostra foram embutidas em resina, lixadas com lixa grau 600 e 1000, e polidas usando pasta diamantada de 6, 3 e 1 µm. Depois passaram por um acabamento num equipamento minimet com pasta diamantada de ¹/₄ µm e com sílica coloidal (suspensão 0,06 µm) por 20 minutos e por mais 25 min apenas com sílica coloidal. Finalmente as seções foram atacadas com HCl concentrado por 2 min (KILBRIDE; FREER, 2000). As micrografias ópticas foram obtidas usando um microscópio óptico Neophot. O tamanho de grão médio foi determinado pelo método do intercepto.

4.3.3. Medida Densidade Hidrostática

As medidas de densidade das amostras sinterizadas foram realizadas pelo método hidrostático, aplicando-se o princípio de Arquimedes. Foi utilizada uma Balança Analítica marca Ohaus Adventurer AR 2140 para as medidas.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Nos pós das duas matérias-primas foi encontrado hematita e ferrita, conforme mostra a Figura 28.



Figura 28 – Difratograma de raios X dos pós das duas matérias-primas.

Os pós das duas matérias-primas foram analisados por EDS. Na Figura 29 e Figura 30 são apresentados os espectros EDS. Nos espectros se observa a presença de ouro, já que na realização da analise foi usada uma fina camada de ouro.



Figura 29 – Espectro EDS do pó da matéria prima 23M1.



Figura 30 – Espectro EDS do pó da matéria prima 25M1.

A análise química quantitativa (via úmida) das matérias-primas cerâmicas foi feita no pó granulado antes da compactação e sinterização no Laboratório de Análises

Químicas inorgânicas do IPT. As análises do teor de Fe foram realizadas pelo método de Volumetria e as de Mn e Zn por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um Espectrofotômetro de Absorção Atômica – marca Shimadzu – modelo AA 670. Os resultados obtidos, apresentados de diferentes maneiras, (porcentagem molar dos três óxidos constituintes e representação da estequiometria), encontramse na Tabela 10. Estas representações são comumente utilizadas para apresentar a composição química da ferrita e assumem hipóteses aproximadoras.

Matéria-prima	Fe ₂ O ₃ (mol %)	ZnO (mol %)	MnO (mol %)	Estequiometria
23M1	52,5	11,7	35,8	$Mn_{0,704}Zn_{0.231}Fe_{2,065}O_{4}$
25M1	52,8	11,9	35,3	$Mn_{0,694}Zn_{0.234}Fe_{2,072}O_{4}$

Tabela 10 - Resultados da análise química das matérias-primas (pó), realizadas por via úmida.

Os resultados da análise da matéria-prima feita no pó em MEV são mostrados na Tabela 11, utilizando o ferramental EDS de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL– 30 da Escola Politécnica da USP.

Tabela 11 - Resultados da análise qu	uímica das matérias-pr	rimas (pó), realizadas no MEV.
--------------------------------------	------------------------	--------------------------------

Matéria-prima	Fe ₂ O ₃ (mol %)	ZnO (mol %)	MnO (mol %)	Estequiometria
23M1	51,2	11,9	37,0	$Mn_{0,734}Zn_{0.237}Fe_{2,030}O_{4}$
25M1	50,4	13,5	36,0	$Mn_{0,719}Zn_{0.271}Fe_{2,011}O_4$

A análise química qualitativa por fluorescência de raios X da amostra sinterizada 25M1 mostrou a presença de traços de Ca, Si, V, Cr, Cu, Ni, S e Al. Essa análise foi feita usando o espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Philips – modelo PW 2404 no Laboratório de Análises Químicas inorgânicas do IPT.

Na Tabela 12 são mostrados os resultados da análise química das matérias-primas feita no pó por absorção atômica (traços).

Tabela 12 - Resultados da análise química das matérias-primas (pó), realizadas no MEV.

Matéria-prima	Si%	Ca%	Al%	
23M1	<0,03	0,027±0,002	<0,02	
25M1	<0,03	0,025±0,002	<0,02	

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO

A análise química quantitativa por EDS foi feita nas amostras sinterizadas e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 13.

Matéria-prima	Fe ₂ O ₃ (mol %)	ZnO (mol %)	MnO (mol %)	Estequiometria
23M1	52,5	11,6	35,8	$Mn_{0,705}Zn_{0.229}Fe_{2,067}O_4$
25M1	53,1	11,6	35,3	$Mn_{0,692}Zn_{0.227}Fe_{2,081}O_4$

Tabela 13 - Resultados da análise química das amostras sinterizadas, realizadas na EP.

A homogeneidade térmica no interior do forno foi analisada tanto na série de sinterizações em que foram colocadas amostras em três alturas diferentes no forno, quanto na série em que foram colocadas amostras em seis alturas diferentes. Como podemos observar na Figura 31, Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35 e Figura 36, há uma variação muito grande de temperatura (T Durst °C) entre cada placa. As medidas de temperatura das placas foram realizadas através de um anel de temperatura (Anel Durst), como já mencionado anteriormente (*capitulo de Materiais e Métodos*). No início dos testes realizados, foram utilizados Anéis Durst com escala de temperatura de 1200 °C a 1400 °C, mas, devido a temperaturas elevadas em algumas sinterizações, alguns destes anéis aderiram na superfície das placas, tornando as medições de temperatura menos precisas. Também existiram casos nos quais os anéis apresentaram certa conicidade, dificultando a medição dos mesmos e por este motivo, nos testes realizados em temperaturas mais altas foram utilizados Anéis Durst com uma escala superior, na faixa de 1320 °C a 1500 °C.

A variação de temperatura entre as placas foi muito grande. Pôde-se encontrar até 85 °C de diferença entre a placa 1 (Posição Superior) e placa 6 (Posição Inferior), mas em cada placa variou no máximo 20 °C entre as diferentes sinterizações.



Figura 31 – Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série A1(3 placas).



Figura 32 – Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série A2 (3 placas).



Figura 33 – Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série A3 (3 placas).



Figura 34 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B1 (6 placas).



Figura 35 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B2 (6 placas).



Figura 36 - Variação da temperatura de Durst em relação a posição das amostras para o teste da série B3 (6 placas).

5.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.3.1. Densidade

Na Tabela 14 são mostrados os valores das densidades das amostras 25M1 da série A sinterizadas a 1330 °C.

Teste	Placa	T placa (°C)	Densidade (g/cm ³)
A1-5	PInf	1333	4,70
	PM	1380	4,78
	PSup	1397	4,83
A2-5	PInf	1338	4,70
	PM	1381	4,79
	PSup	1394	4,83
A3-5	PInf	1336	4,71
	PM	1380	4,78
	PSup	1385	4,84
A1-10	PInf	1319	4,68
	PM	1379	4,80
	PSup	1391	4,84
A2-10	PInf	1336	4,67
	PM	1380	4,77
	PSup	1392	4,85
A3-10	PInf	1339	4,67
	PM	1381	4,77
	PSup	1389	4,84
A1-15	PInf	1328	4.67
	PM	1378	4,79
	PSup	1391	4,84
A2-15	PInf	1329	4,64
	PM	1380	4,77
	PSup	1393	4,84
A3-15	PInf	1339	4,67
	PM	1380	4,78
	PSup	1396	4,87

Tabela 14 – Valores de densidade das amostras 25M1 da série A sinterizadas a 1330 °C por 6 h.

Na Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 são mostrados os valores das densidades das amostras da série B sinterizadas a 1290 $^{\circ}$ C a 5 $^{\circ}$ O₂, 10 $^{\circ}$ O₂ e 15 $^{\circ}$ O₂ respectivamente.

Teste	Placa	T placa	Densidade (g/cm ³)		
		(°C)	25M1	23M1	
B1-5	1	1379	4,76	4,80	
	2	1378	4,74	4,81	
	3	1370	4,74	4,82	
	4	1365	4,73	4,82	
	5	1344	4,69	4,80	
	6	1294	4,60	4,76	
B2-5	1	1377	4,76	-	
	2	1378	4,76	-	
	3	1374	4,75	-	
	4	1359	4,74	-	
	5	1341	4,69	-	
	6	1298	4,60	-	
D 0 F		1070	4.70		
B3-5	1	1379	4,79	-	
	2	1379	4,75	-	
	3	1371	4,74	-	
	4	1365	4,72	-	
	5	1342	4,68	-	
	6	1303	4,61	-	

Tabela 15 – Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 ℃ por 6 h a 5% de oxigênio.

Tabela 16 - Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 °C por 6 h a 10% de oxigênio.

Teste	Placa	T placa	Densidade (g/cm ³)		
reste		(°C)	25M1	23M1	
B1-10	1	1374	4,78	-	
	2	1379	4,76	-	
	3	1371	4,76	-	
	4	1371	4,75	-	
	5	1345	4,70	-	
	6	1294	4,61	-	
B2-10	1	1377	4 79	4 85	
	2	1385	4.77	4.86	
	3	1380	4.76	4.84	
	4	1367	4,76	4,85	
	5	1344	4,70	4,83	
	6	1292	4,57	4,74	
B3-10	1	1378	4.77	-	
	2	1383	4.77	-	
	3	1374	4,75	-	
	4	1366	4,73	-	
	5	1345	4,68	-	
	6	1303	4,59	-	

Teete	Placa		Densidade (g/cm ³)		
reste		i placa (°C) –	25M1	23M1	
B1-15	1 (PS)	1374	4,79	-	
	2	1381	4,78	-	
	3	1378	4,78	-	
	4	1371	4,75	-	
	5	1347	4,70	-	
	6 (PI)	1294	4,54	-	
B2-15	1	1381	4,80	4,84	
	2	1380	4,79	4,85	
	3	1375	4,78	4,85	
	4	1382	4,76	4,85	
	5	1345	4,70	4,82	
	6	1303	4,55	4,76	
B3-15	1	1386	4,78	-	
	2	1385	4,78	-	
	3	1380	4,77	-	
	4	1385	4,75	-	
	5	1345	4,71	-	
	6	1298	4,55	-	

Tabela 17 - Valores de densidade das amostras 25M1 e 23M1 da série B sinterizadas a 1290 °C por 6 h a 15% de oxigênio.

Na Tabela 18 são mostradas as dimensões e densidade das amostras 25M1 com formas diferentes (anel e toróide).

Tabela 18 – Dimensões e densidade das ferritas para amostras 25M1 com formas	diferentes.
--	-------------

Teste	Placa	Тіро	Dext (mm)	Dint (mm)	esp (mm)	d (g/cm ³)
B2-5	3	anel	34,09	22,26	4,72	4,79
B2-5	3	toróide	10,25	5,62	6,62	4,75
B2-5	6	anel	34,43	22,43	4,79	4,68
B2-5	6	toróide	10,36	5,70	6,70	4,60

5.3.2. Tamanho de grão

A Figura 37 (a) e (b) mostra as micrografias de amostras sinterizadas na mesma temperatura variando a pressão parcial de oxigênio. As amostras da Figura 37(a) foram tratadas com ataque térmico conforme descrito no item 4.3.1. As técnicas de caracterização química e microestrutural foram melhoradas no transcurso do
trabalho, já que os resultados iniciais não foram satisfatórios. Na Figura 37(b) são mostrados os resultados das micrografias das mesmas amostras realizadas com ataque químico segundo o descrito no item 4.3.2. Os resultados foram melhorados.



Figura 37 - Micrografias de amostras 25M1 sinterizadas a 1379 °C aproximadamente (placa média) com diferentes teores de oxigênio no patamar.(a) Ataque térmico e (b) Ataque químico.

A partir de aqui, as micrografias mostradas foram tratadas por ataque químico. As micrografias abaixo, apresentadas na Figura 38 mostram a comparação das amostras das duas matérias-primas, 23M1 e 25M1, sinterizadas em similar temperatura de placa.



B2-15 – 25M1 (1375 ℃)

B2-15 - 23M1 (1375 °C)

Figura 38 - Micrografias de amostras de diferentes matérias-primas, sinterizadas em similar temperatura de placa para as 3 atmosferas de sinterização.

Na Figura 39 e Figura 40 estão apresentadas as micrografias das amostras 25M1 da série B1 sinterizadas na mesma pressão de oxigênio de 5% com variação da

temperatura de placa, isto é sinterizadas em diferentes posições, placa 5 (1344 ℃) e placa 6 (1294 ℃) respectivamente.



Figura 39 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-5 Placa 5 (1344 °C).



Figura 40 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-5 Placa 6 (1294 °C).

Na Figura 41, Figura 42 e Figura 43 são mostradas as micrografias das amostras 25M1 da série B1 sinterizadas com uma mesma pressão de oxigênio de 10%, em diferentes placas, nas placas 2 (1379 °C), 5 (1345 °C) e 6 (1294 °C) respectivamente.



Figura 41 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 2 (1379 °C).



Figura 42 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 5 (1345 °C).



Figura 43 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-10 Placa 6 (1294 °C).

A Figura 44 mostra a micrografia da amostra 25M1 também da série B1 sinterizada a uma pressão de oxigênio de 15% na placa 5 (1347 °C).



Figura 44 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B1-15 Placa 5 (1347 °C).

A Figura 45 e Figura 46 mostram as micrografias das amostras 25M1 sinterizadas na série B2 a uma pressão de oxigênio de 5%, a diferentes temperaturas de placa, nas placas 3 (1374 °C) e 6 (1298 °C) respectivamente. Por outro lado, na Figura 47 e Figura 48 estão apresentadas as micrografias das amostras da série B2

sinterizadas em similar temperatura de placa, (placa 5) a diferentes pressões de oxigênio, 10% e 15% respectivamente.



Figura 45 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-5 placa 3 (1374 °C).



Figura 46 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-5 Placa 6 (1298 °C).



Figura 47 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-10 Placa 5 (1344 °C).



Figura 48 - Micrografia da amostra 25M1 sinterizada no Teste B2-15 Placa 5 (1345 °C).

A Figura 49 mostra a comparação das micrografias de anel e toróide sinterizadas nas mesmas condições de temperatura de placa e atmosfera de sinterização.



Figura 49 -- Micrografias de amostras de diferentes formas, sinterizadas nas mesmas condições de temperatura de placa e atmosfera de sinterização.

Na Tabela 19 são mostrados os valores do tamanho de grão das amostras de ferrita 23M1 e 25M1em forma de toróides e na Tabela 20 os valores de tamanho de grão dos anéis de ferrita de MnZn. Como já foi mencionado no *Capitulo de Materiais e Métodos* o tamanho de grão médio foi calculado usando o método do intercepto, usando em media 25 micrografias.

Tosto	Placa	T placa (°C)	Tamanho de	Tamanho de grão (μm)	
Teste	Flaca		25M1	23M1	
B1-5	2	1378	8,60	8,00	
B1-5	5	1344	8,00		
B1-5	6	1294	7,40		
B1-10	2	1379	10,50		
B1-10	5	1345	9,00		
B1-10	6	1294	8,50		
B1-15	2	1381	10,70		
B1-15	5	1347	9,00		
B1-15	6	1294	8,20		
B2-5	3	1374	9,60		
B2-5	5	1341	8,60		
B2-5	6	1298	7,00		
B2-10	3	1380	9,00	9,20	
B2-10	5	1344	9,00		
B2-15	3	1375	9,50	9,00	
B2-15	5	1345	9,00		

Tabela 19 - Tamanho de grão dos toróides de ferritas de MnZn

Tabela 20 - Tamanho de grão dos anéis de ferritas de MnZn.				
Teste	Placa	T placa (°C)	Tamanho de grão (μm)	
B1-15	2	1381	9,70	
B1-15	6	1294	8,40	

5.4. ANÁLISE DE Fe²⁺

As primeiras análises de Fe²⁺ foram feitas com amostras provenientes de ferritas de MnZn com geometria de anel, sinterizadas nas mesmas condições que os de forma toroidal. O uso de ferrita na forma de anel foi devido à escassez de amostra na forma de toróide sinterizada nessas condições. Em cada caso se menciona o tipo de amostra usada.

5.4.1. Método colorimétrico com 1,10-fenantrolina

A Tabela 21 e a Figura 50 mostram os resultados obtidos mediante uma das análises efetuada nas soluções padrões para a determinação da curva de calibração.

Concentração de Fe ²⁺	Aboorbônaia
(µg/ml)	ADSUIDAIICIA
0,0000	0,0000
0,1994	0,0376
0,5981	0,1234
0,9969	0,2015
1,7944	0,3639
2,5919	0,5288
3,3894	0,6884
4,9844	1,0121

Tabela 21 - Valores da concentração de Fe²⁺ e sua absorbância correspondente.



A Tabela 22 mostra os resultados dos primeiros testes das análises das amostras de MnZn de diferentes formas, feitos sem o devido controle da atmosfera, sinterizadas junto com os testes da série A1 na placa média, realizadas no IPT.

Teste	Placa	%Fe ²⁺	Desvio padrão
A1-15	Média	1,7329	0,0060
A1-10	Média	1,8729	0,0139
A1-5	Média	1,9512	0,0134

Tabela 22 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras de MnZn sinterizadas usando o ciclo de sinterização da sé<u>rie A, placa média, análises feitas com o método colorimétrico rea</u>lizadas no IPT.

A Tabela 23 mostra os resultados do teor de Fe²⁺ de amostras de ferrita (toróides) da série A1 (sem o devido controle da atmosfera).

Tabela 23 – Resultados da porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras MnZn da série A1 obtidos pelo método colorimétrico no IPT.

Teste	Placa	T placa (℃)	% Fe ²⁺	Desvio padrão
A1-15	Média	1378	1,624	0,008
	Inferior	1328	1,709	0,011
A1-10	Média	1379	1,768	0,007
	Inferior	1319	1,738	0,007
A1-5	Média	1380	1,840	0,004
	Inferior	1333	1,724	0,006

Analisaram-se outro grupo de amostras em forma de toróide preparadas com matéria-prima 25M1 e 23M1 com uma mudança de procedimento, qual seja de moer o material dentro de uma G*love Box* (caixa-de-luvas), e manter a solução da amostra sob atmosfera de argônio, para evitar oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺. Estes resultados são mostrados na Tabela 24.

			25M1		23	M1
Teste	Placa	T placa (°C)	%Fe ²⁺	Desvio padrão	%Fe ²⁺	Desvio padrão
A1-15	Média	1378	2,1271	0,0382		
B1-5	2	1378	2,2401	0,0086	2,0590	0,1125
B1-5	5	1344	2,5186	0,0093	2,0288	0,0108
B1-10	2	1379	1,2208	0,0137		
B1-10	5	1345	1,5274	0,0061		
B1-15	2	1381	1,0871	0,0047		
B1-15	5	1347	1,1606	0,0022		
B2-5	3	1374	2,2368	0,0131		
B2-5	5	1341	2,7913	0,0149		
B2-5	6	1298	2,1528	0,0022		
B2-10	3	1380	2,1670	0,0035	1,9716	0,0052
B2-10	5	1344			1,9690	0,0486
B2-15	3	1375	2,1383	0,0066	1,8844	0,0106
B2-15	5	1345	2,0814	0,0694	1,9033	0,0074

Tabela 24 - Valores de teor de Fe²⁺ das amostras em forma de toróides preparadas com matériaprima 25M1 e 23M1, obtidos no IPT pelo método colorimétrico.

5.4.2. Método de titulação com dicromato de potássio

A Tabela 25 mostra os resultados das análises realizadas no laboratório Falcão Bauer, das amostras de MnZn de diferentes formas sinterizadas na série A1 da placa média.

	Teste	Placa	T placa (℃)	%Fe ²⁺	Desvio padrão
_	A1-15	Média	1378	2,31	0,04
	A1-10	Média	1379	2,00	0,02
	A1-5	Média	1380	1,81	0,035

Tabela 25 – Resultados da porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras de MnZn da série A1 analisadas pelo método do dicromato no laboratório Falcão Bauer.

Foram feitas novas análises de Fe²⁺ das amostras 25M1 (toróides) da série B1 no laboratório Falcão Bauer, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 26.

Teste	Placa	T placa (°C)	% Fe ²⁺	Desvio padrão
B1-5	2	1378	1,96	0,081
B1-5	5	1344	1,93	0,064
B1-10	2	1379	1,78	0,093
B1-10	5	1345	1,84	0,095
B1-15	2	1381	2,09	0,087
B1-15	5	1347	1,72	0,050

Tabela 26 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras. Resultados do laboratório Falcão Bauer.

Na Tabela 27 são mostrados os resultados de amostras de diferentes formas analisadas pelo método de titulação com dicromato de potássio no laboratório do IPT

Desvio % Fe²⁺ T placa (°C) Teste Placa padrão Média A1-5 1380 1,2045 0,2592 1380 A1-5 Média 1,0142 0,0059 1380 0,9933 0,0082 A1-5 Média 1378 A1-15 Média 1,0975 0,0219 1378 1,0733 0,0115 A1-15 Média 7397 --0,0605 0,0078 --0,0283 7399 -----0,9500 7399 0,7850 0,0127 --7400 --0,4680 0,0297 7400 --1,0317 0,0075 --

Tabela 27 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras sinterizadas de MnZn analisadas no IPT.

Tabela 28 – Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras sinterizadas de MnZn analisadas no laboratório Falcão Bauer.

Teste	% Fe ²⁺	Desvio padrão
7397	0,14	0,0424
7400	2,12	0,0115
7399	1,87	0,0231

5.4.3. Método voltamétrico

Na Tabela 29 são mostrados os resultados da análise de uma amostra 25M1 com formas diferentes e na Tabela 30 são mostrados os resultados das análises de amostras 23M1 sinterizadas a diferentes pressões de oxigênio. Ambas as análises foram realizadas na Metrohm.

Teste	Placa	T placa (℃)	%Fe ²⁺	Desvio padrão
A1-15	Média	1378	3,1964	0,186
			3,2927	0,104
			3,1757	0,910

Tabela 29 - Porcentagem em peso de Fe²⁺ das amostras 25M1.

Tabela 30 - Porcentagem e	m peso de Fe ²⁺	das amostras 23M1
---------------------------	----------------------------	-------------------

	Teste	Placa	T placa (℃)	%Fe ²⁺	Desvio padrão
_	B1-5	2	1378	1,3103	0,198
	B2-10	3	1380	3,3380	1,377
	B2-15	3	1375	2,5636	0,693

5.5. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

5.5.1. Análise termomagnética (ATM)

A estrutura cristalina e/ou a composição química do toróide crú antes da sinterização devem ser muito heterogêneos, como pode ser inferido por sua curva de análise termomagnética apresentada na Figura 51, que não mostra uma transição magnética nítida que seria esperada num material homogêneo, e que é observada na curva da amostra sinterizada.



Figura 51 - Análise termomagnética da matéria-prima, no estado cru e no estado sinterizado.

Na Tabela 31 são mostrados os valores das temperaturas de Curie dos pedaços da superfície das amostras 25M1 e 23 M1 da série de testes A e B. As temperaturas de Curie foram obtidas através do pico da derivada da susceptibilidade em função da temperatura (TURTELLI, 2000).

Taata	Place	Tc (Tc (℃)	
Teste	Flaca	25M1	23M1	
A1-5	Média	226 / 247	-	
A1-10	Média	223 / 236	-	
A1-15	Média	225 / 231	-	
B1-5	2	222 / 233	221	
B1-10	2	222 / 230	-	
B1-15	2	226	-	
B1-5	5	228	223	
B1-10	5	228	-	
B1-15	5	225	-	
B2-5	5	222 / 228	-	
B2-10	3	221	221	
B2-10	5	222 / 228	224	
B2-15	3	221	221	
B2-15	5	223	224	

Tabela 31 - Valores de temperatura de Curie das amostras 25M1 e 23M1 (superfície).

Na Tabela 32, Tabela 33 e Tabela 34 são mostrados os resultados de permeabilidade das amostras 25M1 da série A sinterizadas com $5\%O_2$, $10\%O_2$ e $15\%O_2$, respectivamente.

Tabela 32 – Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com 5%O₂.

Teste	Placa	T placa (℃)	Permeabilidade (µ _i)
A1-5	PInf	1333	2717
	PInt	1380	2486
	PSup	1397	1996
A2-5	PInf	1338	2810
	PInt	1381	2482
	PSup	1394	2119
A3-5	PInf	1336	2602
	PInt	1380	2237
	PSup	1385	2051

Tabela 33 - Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com $10\%O_2$.

Teste	Placa	T placa (℃)	Permeabilidade (µ _i)
A1-10	PInf	1319	2458
	PInt	1379	2571
	PSup	1391	2139
A2-10	PInf	1336	1959
	PInt	1380	2285
	PSup	1392	2127
A3-10	PInf	1339	2866
	PInt	1381	2764
	PSup	1389	2401

Teste	Placa	T placa (℃)	Permeabilidade (μ_i)
A1-15	PInf	1328	1956
	PInt	1378	2217
	PSup	1391	1993
A2-15	PInf	1329	1761
	PInt	1380	2046
	PSup	1393	1822
A3-15	PInf	1339	2988
	PInt	1380	2785
	PSup	1396	2578

Tabela 34 - Valores de permeabilidade para testes da série A das amostras 25M1 sinterizadas com 15%O₂.

Na Tabela 35, Tabela 36 e Tabela 37 são mostrados os resultados de permeabilidade das amostras 23 e 25M1 da série B sinterizadas com $5\%O_2$, $10\%O_2$ e $15\%O_2$, respectivamente.

Teste	Placa	T placa	Permeabilidade (µ _i)	
Teste	reste Flaca	(°C)	25M1	23M1
B1-5	1	1379	2343	1964
	2	1378	2228	2003
	3	1370	2323	2031
	4	1365	2394	2037
	5	1344	2459	1981
	6	1294	2464	1964
B2-5	1	1377	2084	
	2	1378	2121	
	3	1374	2103	
	4	1359	2006	
	5	1341	2124	
	6	1298	2195	

Tabela 35 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com $5\%O_2$.

Tosto	Placa	T placa	Permeab	ilidade (μ _i)
TESIE	Flaca	(°C)	25M1	23M1
B1-10	1	1374	2274	
	2	1379	2239	
	3	1371	2324	
	4	1371	2432	
	5	1345	2380	
	6	1294	2345	
B2-10	1	1377	1881	1784
	2	1385	1903	1848
	3	1380	1953	1863
	4	1367	1917	1860
	5	1344	2017	1868
_	6	1292	2035	1800

Tabela 36 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com 10%O₂.

Tabela 37 - Valores de permeabilidade para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com $15\%O_2$.

Tosto	Diaca	T placa	Permeabi	ilidade (μ _i)
Teste		(°C)	25M1	23M1
B1-15	1	1374	2020	
	2	1381	2075	
	3	1378	2142	
	4	1371	2215	
	5	1347	2341	
	6	1294	2168	
B2-15	1	1381	1917	1706
	2	1380	1865	1640
	3	1375	1839	1662
	4	1382	1879	1723
	5	1345	1934	1722
	6	1303	1985	1663

5.5.3. Medida de perda magnética

Na Tabela 38, Tabela 39 e Tabela 40 são mostrados os resultados de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C das amostras 25M1 da série A sinterizadas a pressões parciais de 5%O₂, 10%O₂ e 15%O₂, respectivamente.

Teste	Placa	T placa (℃)	Perdas (mW/cm ³)
A1-5	PInf	1333	716
	PInt	1380	875
	PSup	1397	1072
A2-5	PInf	1338	617
	PInt	1381	690
	PSup	1394	954
A3-5	PInf	1336	658
	PInt	1380	846
	PSup	1385	922

Tabela 38 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com 5<u>%O₂</u>.

Tabela 39 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com $10\%O_2$.

Teste	Placa	T placa (℃)	Perdas (mW/cm ³)	
A1-10	PInf	1319	768	
	PInt	1379	693	
	PSup	1391	793	
A2-10	PInf	1336	930	
	PInt	1380	865	
	PSup	1392	894	
A3-10	PInf	1339	656	
	PInt	1381	801	
	PSup	1389	882	

Teste	Placa	T placa (℃)	Perdas (mW/cm ³)
A1-15	PInf	1328	891
	PInt	1378	825
	PSup	1391	955
A2-15	PInf	1329	1003
	PInt	1380	943
	PSup	1393	891
A3-15	PInf	1339	640
	PInt	1380	724
	PSup	1396	804

Tabela 40 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C para testes da série A das amostras 25M1, sinterizadas com $15\%O_2$.

Na Tabela 41, Tabela 42 e Tabela 43 são mostrados os resultados de perdas magnéticas totais medidas a 25 ℃ das amostras 23M1 e 25M1 da série B sinterizadas a pressões parciais de 5%O₂, 10%O₂ e 15%O₂, respectivamente.

Teste	Diese	T placa	Perdas (mW/cm³)
Teste	Placa	(℃)	25M1	23M1
B1-5	1	1379	618	613
	2	1378	710	611
	3	1370	653	598
	4	1365	656	630
	5	1344	591	593
	6	1294	510	571
B2-5	1	1377	707	
	2	1378	662	
	3	1374	685	
	4	1359	636	
	5	1341	602	
	6	1298	551	
B3-5	1	1379	882	
	2	1379	663	
	3	1371	659	
	4	1365	655	
	5	1342	678	
	6	1303	670	

Tabela 41 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com $5\%O_2$.

Tosto	Diaca	T place (°C)	Perdas (mW/cm ³)
Teste	Placa		25M1	23M1
B1-10	1	1374	637	
	2	1379	679	
	3	1371	660	
	4	1371	653	
	5	1345	577	
	6	1294	569	
B2-10	1	1377	680	606
	2	1385	690	633
	3	1380	709	598
	4	1367	683	624
	5	1344	622	648
	6	1292	576	615
B3-10	1	1378	677	
	2	1383	664	
	3	1374	688	
	4	1366	647	
	5	1345	595	
	6	1303	560	

Tabela 42 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 25 °C para testes da série B das amostras 23M1 e 25M1, sinterizadas com $10\%O_2$.

Tabela 43 - Valores de perdas	magnéticas totais	medidas a 25 °	C para teste	s da série B	das amostras
23M1 e 25M1, sinterizadas con	n 15%O ₂ .				

Teete	Diago		Perdas (mW/cm ³)
Teste	Placa		25M1	23M1
B1-15	1	1374	673	
	2	1381	731	
	3	1378	676	
	4	1371	678	
	5	1347	611	
	6	1294	622	
B2-15	1	1381	719	686
	2	1380	698	677
	3	1375	734	668
	4	1382	725	668
	5	1345	669	648
	6	1303	654	625
B3-15	1	1386	611	
	2	1385	665	
	3	1380	660	
	4	1385	634	
	5	1345	622	
	6	1298	565	

Na Tabela 44 são mostrados os resultados das perdas magnéticas totais medidas a 100kHz e 200mT variando a temperatura de ensaio, para as amostras 25M1 e 23M1. Foram selecionadas amostras da série B1 e B2 que apresentam as mesmas condições de sinterização.

Toeto	Placa	T (°C) _	Perdas (mw/cm ⁻)			
Teste	Flaca	1(0)	25M1	23M1		
B1-5	2	25	724	611		
		40	675	547		
		60	629	463		
		70	675	428		
		80	778	410		
		100	912	415		
		110	-	456		
B1-5	5	25	609	642		
		40	558	573		
		60	504	472		
		70	537	459		
		80	616	431		
		100	762	515		
		110	-	573		
B2-15	3	25	734	660		
		40	669	630		
		60	596	543		
		70	596	535		
		80	609	502		
		100	760	458		
B2-15	5	25	753	650		
		40	651	648		
		60	564	518		
		70	567	479		
		80	572	459		
		100	664	436		
		110	725	-		
B2-10	3	25	679	641		
		40	671	574		
		60	611	484		
		70	606	446		
		80	648	459		
		100	793	446		
	_					
B2-10	5	25	-	679		
		40	-	583		
		60	-	514		
		70	-	473		
		80	-	461		
		100	-	514		
		110	-	565		

Tabela 44 - Valores de perdas magnéticas totais medidas a 100KHz, 200mT para amostras 25M1 e 23M1.

Na Tabela 45 são mostrados os resultados das perdas magnéticas totais com a variação da freqüência para as amostras 25M1 e 23M1.

Teste	E (H ₇) T (⁰C)	T (°C) —	Perdas	(mW/cm [°])
IESIE	Г (П2)		25M1	23M1
B2-15	5000	25	23	23
	10000	25	47	49
	20000	25	104	105
	30000	25	167	166
	50000	25	302	287
	75000	25	630	594
	100000	25	734	660
B2-15	5000	40	18	18
	10000	40	42	38
	20000	40	91	84
	30000	40	143	136
	50000	40	268	259
	75000	40	554	520
	100000	40	669	630
B2-15	5000	60	16	15
	10000	60	34	31
	20000	60	75	67
	30000	60	125	110
	50000	60	232	218
	75000	60	507	479
	100000	60	596	543
B2-15	5000	70	16	13
	10000	70	31	28
	20000	70	70	61
	30000	70	117	102
	50000	70	232	205
	75000	70	473	425
	100000	70	596	535
B2-15	5000	80	13	10
	10000	80	31	26
	20000	80	70	56
	30000	80	114	92
	50000	80	239	189
	75000	80	484	397
	100000	80	609	502
				Continua

Tabela 45 – Comparação dos valores de perdas magnéticas totais das amostras 25M1 e 23M1 da placa 3 a diferentes freqüências.

			Continuação		
Teste	- 	T (℃)	Perdas (mW/cm ³)		
Teste	F (HZ)		25M1	23M1	
B2-15	5000	100	16	10	
	10000	100	34	23	
	20000	100	75	51	
	30000	100	125	84	
	50000	100	278	177	
	75000	100	557	379	
	100000	100	760	458	

Na Tabela 46 são mostrados os resultados das perdas magnéticas totais das amostras 25M1 de formas diferentes (anel e toróide), variando a indução magnética.

Tooto	Diaco	B (mT) -	Perdas (mW/cm ³)		
TESIE	Flaca		Anel	Toróide	
B2-5	3	25	4	3	
		50	29	22	
		100	172	131	
		150	438	348	
		200	807	635	
B2-5	6	25	4	2	
		50	24	16	
		100	141	98	
		150	374	275	
		200	685	561	

Tabela 46 – Comparação dos valores de perdas magnéticas totais a diferentes induções com formas diferentes para amostras 25M1.

Os resultados do efeito da freqüência e da temperatura de medida são discutidos no *item 6.6.3.1.*

A Figura 52 mostra as curvas de histerese quasi-estática para indução máxima próximo de 0,2T para as amostras 23M1 e 25M1 sinterizadas em 3 pressões de oxigênio (5%, 10% e 15%).



Figura 52 - 1. Curvas de histerese das amostras 23M1 e 25M1 para cada pressão de oxigênio, cada amostra medida em 6 temperaturas de ensaio, sempre para indução máxima próximo de 0,2 T.

А

Tabela **47**mostra os valores de perda histerética total (P_hT), perda histerética de baixa indução (P_hBI) e perda histerética de alta indução (P_hAI) medidos em função da temperatura de ensaio para as amostras 23M1 e 25M1.

Teste	Temp. (°C)	Área Total	$B\mu_{max}$	Área de Baixa Indução	Área de Alta Indução	Área Total	Bμ _{max}	Área de Baixa Indução	Área de Alta Indução
	()			25M1				23M1	
B1-5	25	4,302	3501,717	4,280	0,022	3,707	3507,505	3,702	0,005
	40	3,237	3658,199	3,185	0,052	3,087	3543,996	3,077	0,010
	60	2,814	4054,387	2,785	0,029	2,286	3758,783	2,138	0,148
	70	2,475	4278,351	2,372	0,103	2,148			
	80	2,731	4313,215	2,475	0,256	1,998	3640,203	1,707	0,291
	100	3,356	4424,608	2,694	0,662	2,511	3654,061	2,478	0,033
B2-10	25	4,663				3,999	3656,092	3,952	0,047
	40	3,435				3,342			
	60	2,424	3842,23	2,380	0,044	3,143			
	70	2,747	3796,933	2,745	0,002	2,443	3919,382	2,284	0,158
	80	2,940	3876,718	2,717	0,224	1,710	3742,104	1,698	0,011
	100	2,980	4036,56	2,242	0,739	1,596	3767,416	1,349	0,247
B2-15	25	4,562	3720,886	4,548	0,014	3,802	3563,857	3,748	0,054
	40	3,697	3770,644	3,538	0,159	3,203	4238,989	3,165	0,038
	60	2,467	3715,151	2,233	0,234	3,204	3780,95	3,160	0,044
	70	2,576				2,259	3876,659	2,165	0,094
	80	2,809	3985,912	2,718	0,091	2,142	3813,488	2,037	0,105
	100	3,172	4178,294	3,119	0,052	2,084	3759,889	1,871	0,212

Tabela 47 – Valores da Área Total de Indução, Área de Alta Indução e Área de Baixa Indução das amostras 23M1 e 25M1 medidos variando a temperatura de ensaio entre 25 e 100 ℃.

6. DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os difratogramas de raios X mostram a presença de hematita e ferrita nos pós das duas matérias-primas.

Os espectros de EDS para as duas amostras, 23M1 e 25M1, são similares. As intensidades de componentes principais são quase as mesmas.

Foram feitas duas análises químicas da matéria-prima: por via úmida (volumetria e espectrofotometria de absorção atômica) e por via seca (MEV-EDS). Os resultados obtidos foram diferentes, mas o resultado por via úmida é o mais confiável, por ser mais exato.

Com o intuito de encontrar alguma diferença na composição das amostras 25M1 e 23M1 que comprove o porquê da diferença de suas propriedades magnéticas, foi feita a análise química por absorção atômica dos traços de Si, Ca e Al presentes. Os resultados obtidos não mostraram nenhuma diferença significativa, a pouca diferença foi na %CaO, a amostra 23M1 tem uma quantidade um pouco maior (ver Tabela 12). Segundo a literatura, SiO₂ e CaO segregam nos contornos de grão e aumentam a resistividade da ferrita, o que por sua vez reduz as perdas por correntes parasitas (JEONG; CHOI; KIM, 2000), mas o aumento das perdas com a freqüência é pronunciado (GOLDMAN, 2006). Al₂O₃ inibe o crescimento de grão em materiais de baixas perdas (ROSSEL, 2003). Adições de SiO₂ podem afetar o desenvolvimento da microestrutura. Quando o SiO₂ está presente em pequenas quantidades (<0.05%) como é o nosso caso (<0,043%SiO₂), este impede o crescimento do grão através de mecanismos que tiram as impurezas e precipitados. Grandes quantidades de SiO₂ (>0.05%) no entanto, pode levar à formação de uma fase liquida (SHOKROLLAHI; JANGHORBAN, 2007).

6.2. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO

Os resultados das análises feitas por EDS nas amostras sinterizadas mostram resultados muito similares aos resultados obtidos das análises das matérias-primas.

6.3. DENSIDADE

Na Figura 53, Figura 54 e Figura 55 observamos que as densidades dos toróides de ferrita apresentaram boa correlação com as temperaturas de placa, e nenhuma dependência geral 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 de placa crescentes, o que significa que a porosidade diminui como pode ser observado na Figura 56 (NAKAMURA; OKANO, 1997). No caso de menor temperatura de placa foi possível notar que o aumento do teor de oxigênio diminui a densidade. A densidade teórica da ferrita de MnZn com a composição aqui estimada, e sem considerar a existência de excesso de oxigênio e presença de lacunas catiônicas é de 5,1 g/cm³.



Figura 53 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A1 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 54 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A2 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 55 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A3 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

Na Figura 56 observamos os resultados da %porosidade para as amostras da série A. A %porosidade diminui como aumento da temperatura da placa dentro do forno durante a sinterização.



Figura 56 - Variação da porosidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 25M1 da série A nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

A densidade e a pressão de oxigênio das amostras da série A não apresentam algum efeito nas perdas, como pode ser observado na Figura 57.



Figura 57 - Variação das perdas dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série A nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

Na Figura 58, Figura 59 e Figura 60 podemos observar o comportamento da densidade com a temperatura de placa para as amostras 25M1 da série B. As densidades aumentam com o aumento da temperatura de placa e por outro lado a porosidade diminui (ver Figura 61 e Figura 62).



Figura 58 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série B1 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 59 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série B2 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 60 – Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras da série B3 nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 61 - Variação da porosidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 25M1 da série B nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 62 - Variação da porosidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 23M1 da série B nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

Igualmente que na série A, as perdas das amostras da série B não são influenciadas pela densidade e a pressão de oxigênio, como pode ser observado na Figura 63 e Figura 64.



Figura 63 - Variação das perdas dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 25M1 da série B nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.



Figura 64 - Variação das perdas dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para as amostras 23M1 da série B nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.
Observando a Figura 65 nota-se que as amostras 23M1 apresentam densidades maiores que as amostras 25M1. Para as amostras 23M1, também se pode ver que conforme a temperatura de placa aumenta a densidade aumenta, isso ocorre somente a partir da placa inferior (1296 ℃) até 1371 ℃. Para as amostras 25M1, a densidade aumenta com o aumento da temperatura de placa.



Figura 65 - Variação da densidade dos toróides de ferrita em função da temperatura de placa para amostras com matéria-prima diferente nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

6.4. TAMANHO DE GRÃO

Conforme a literatura, o tamanho de grão diminui ao diminuir a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização (CHOL; AURADON; DAMAY, 1969; RIKUKAWA; SASAKI, 1984; ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996; ZNIDARSIC; FERITI; DROFENIK, 1997) pois a mobilidade do contorno de grão aumenta quando as lacunas catiônicas existem em excesso (RIKUKAWA; SASAKI, 1984).

A eq. (15) relaciona a mudança de peso da amostra sofrida durante a sinterização.

$$\frac{2}{3}Fe^{3+} + \frac{1}{3}Mn^{3+} + \frac{3}{8}V_c + \frac{1}{2}O_o^{2-} = \frac{2}{3}Fe^{2+} + \frac{1}{3}Mn^{2+} + \frac{1}{4}O_2$$
(15)

De acordo com a eq.(15) a pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização influi na concentração de lacunas catiônicas (Vc) do material e conseqüentemente em todos os processos relacionados. Tal processo é a difusão de cátions na estrutura espinélio que procede através das lacunas catiônicas. A difusão de cátions multivalentes é requerida para o intercambio de oxigênio entre a amostra e a atmosfera, processo que produz o movimento do contorno de grão e conseqüentemente o crescimento do grão (ZASPALIS; TSAKALOUDI; PAPAZOGLOU, 2003).

Na Figura 66 e Figura 67 são mostrados os resultados de tamanho de grão em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio na atmosfera de sinterização para as amostras 25M1 da série B1 e B2, respectivamente. A Figura 66 mostra que o aumento da pressão entre 5 e 10% provoca aumento do tamanho de grão, na série B1. Nos resultados das amostras da série B2 (Figura 67) não se observa efeito da pressão de oxigênio.



Figura 66 – Efeito da temperatura de placa e pressão de sinterização no tamanho de grão das amostras 25M1 da série B1 das placas 2, 5,e 6.



Figura 67 - Efeito da temperatura de placa e pressão de sinterização no tamanho de grão das amostras 25M1 da série B2 das placas 3, 5 e 6.

Na Figura 68 são comparados os resultados do tamanho de grão de amostras preparadas com diferentes matérias-primas (23M1 e 25M1). A figura mostra que se obtiveram tamanhos de grão um pouco menores com a menor pressão de oxigênio na atmosfera (5%).



Figura 68 – Comparação dos valores de tamanho de grão em função da temperatura de placa e pressão de sinterização, para amostras preparadas com diferente matéria-prima, com temperatura de placa de 1378 ℃.

Os resultados apresentados do tamanho de grão tanto das amostras 25M1 como das amostras 23M1, sinterizadas nos testes da série A e B, mostram grãos com tamanhos entre 7 e 11 µm, tamanho apropriado nos materiais para aplicações que exigem baixas perdas magnéticas (ROSSEL, 2003).

Em geral, nas amostras sinterizadas com pressões de oxigênio de 10% e 15%, a atmosfera não parece ter efeito no tamanho de grão, mas pode-se notar um aumento no tamanho de grão nas amostras sinterizadas a temperaturas de placa mais altas, o que condiz com os resultados obtidos por Nakamura e Okano (1997).

Para as amostras 25M1 da série B1 e B2, na Figura 69 temos a variação das perdas em função do tamanho de grão e observamos que existe uma tendência das perdas aumentarem com o aumento do tamanho de grão.



Figura 69 - Variação das perdas dos toróides de ferrita em função do tamanho de grão para as amostras 25M1 da série B nas 3 porcentagens de oxigênio na atmosfera.

A Figura 70 mostra as microestruturas das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas de placa. Foi obtida uma microestrutura homogênea com poros intergranulares relativamente grandes. Amostras sinterizadas a $1374 \,^{\circ}$ C apresentaram um tamanho de grão médio de aproximadamente 9 µm e amostras sinterizadas a 1298 °C, 7 µm. O tamanho de grão das amostras sinterizadas em temperatura de placa maior aumentou aproximadamente 35% ao ser comparado com as amostras sinterizadas em menor temperatura de placa, e a densidade aumentou ao redor de 3%, o que pode significar que o tamanho médio do poro aumentou durante o crescimento do grão (UREK; DROFENIK, 1996).



Figura 70 - Efeito da temperatura de placa na microestrutura de amostras sinterizadas na mesma pressão parcial de oxigênio.

A Figura 71 mostra a comparação do tamanho de grão de amostras 25M1 com diferentes formas, anel e toróide, para duas temperaturas de placa (placas 2 e 6). Não se pode concluir a partir destes resultados (devido à pequena amostragem) que a geometria da amostra tenha algum efeito no tamanho de grão, embora possa-se observar que em temperatura de placa mais alta a amostra na forma de toróide (menor dimensão) apresentou tamanho de grão cerca de 10% maior do que o da amostra na forma de anel (maior dimensão).



Figura 71 – Comparação do tamanho de grão de anel e toróide.

6.5. ANÁLISE DE Fe²⁺

Os resultados das análises de Fe²⁺ não foram conclusivos. O método colorimétrico usando 1,10-fenantrolina foi o que apresentou melhores resultados já que segue o comportamento esperado, mas há duvidas quanto aos valores obtidos.

Na Figura 72 são mostrados os resultados dos vários métodos utilizados para a análise de Fe²⁺ das amostras da série A1. Os resultados obtidos pelo laboratório Falcão Bauer (FB) por titulação e os resultados obtidos por colorimetria realizados

no IPT apresentam efeitos contrários da variação do teor de íons ferrosos em função da atmosfera de sinterização. Os resultados obtidos por titulação no IPT não são confiáveis devido à não reprodutibilidade dos resultados (foram feitas 3 repetições). Estes resultados mostraram teores de Fe²⁺ muito baixos. Os resultados obtidos pela empresa Metrohm por voltametria foram altos em comparação com os outros resultados e não se pode observar nenhum efeito da pressão de oxigênio já que somente foi analisada uma amostra (15%O₂).



Figura 72 – Resultados do conteúdo de Fe²⁺ nas ferritas da série A1.

Na Figura 73 estão apresentados os resultados do teor de íons ferrosos em função da temperatura de placa e da atmosfera de sinterização, obtidos pelo IPT pelo método colorimétrico, das amostras 25M1 na forma de toróides para duas placas. Foram analisadas as amostras sinterizadas nas placas média e inferior com temperatura de placa de 1379 °C e 1327 °C, respectivamente. Pode-se observar que para a maior temperatura de placa há um efeito da atmosfera de sinterização no teor de Fe²⁺, o que não ocorre na menor temperatura de placa.

Após várias tentativas de análise do teor de Fe²⁺ chegou-se à conclusão de que os resultados obtidos com o método de colorimetria realizado no IPT e por titulação

obtido pela FB apresentados na Figura 72 e na Figura 73 não são confiáveis, já que nessas análises não houve o devido controle da atmosfera durante a moagem e dissolução das amostras para evitar a oxidação do Fe^{2+.}.O controle da atmosfera é muito importante para impedir a oxidação do ferro.

Ao realizar os ensaios observamos algumas variáveis que podem afetar os resultados das análises, que são a temperatura de dissolução da amostra, o tempo demorado ao fazer a análise depois da dissolução da amostra, o oxigênio presente na atmosfera e a luz. Recomenda-se fazer a análise de Fe²⁺ imediatamente após a dissolução da amostra, borbulhando previamente esta com gás inerte para retirar o oxigênio presente. Se não for possível fazer a análise imediatamente deve-se guardar a amostra protegida da luz.

No método de titulação com dicromato de potássio, zinco, alumínio, manganês, níquel, cobalto e cromo não afetam a titulação, somente grandes quantidades de sais de manganês atenuam a cor roxa. As cores das soluções salinas do cromo, níquel e cobalto não interferem, e o método é particularmente favorável para a titulação de sais ferrosos na presença destes elementos. Em geral as sustâncias orgânicas não interferem na titulação com dicromato (KNOP, 1924).



Figura 73 – Resultados do teor de Fe²⁺ obtidos pelo método colorimétrico em função da atmosfera de sinterização para amostras na forma de toróides 25M1 da série A1 (sinterizado a 1330 °C).

Na Figura 74 são comparados os resultados obtidos nos laboratórios do IPT e Falcão Bauer usando dois métodos de análise diferentes, para amostras sinterizadas num mesmo ciclo em duas placas (temperaturas de placa) em 3 atmosferas de sinterização diferentes. As placas analisadas foram: placa 2 e placa 5 com uma temperatura de placa de aproximadamente 1379 °C e 1345 °C, respectivamente. O laboratório Falcão Bauer analisou as amostras usando o método de titulação com dicromato de potássio e o IPT usando o método colorimétrico com 1,10-fenantrolina. Os resultados do IPT mostram que quanto menor pressão de oxigênio maior é a porcentagem de Fe²⁺ para ambas as placas e que quanto menor a temperatura de placa maior é o teor de Fe²⁺. Os resultados do laboratório Falcão Bauer mostram o mesmo efeito da pressão parcial de oxigênio na porcentagem de Fe²⁺ somente para uma placa, a de menor temperatura de placa e para a outra placa não se observa efeito nenhum.



Figura 74 - Resultados da variação da porcentagem de íons ferrosos em função da temperatura de placa e da atmosfera de sinterização para duas placas (IPT por colorimetria e FB por titulação).

Na Figura 75 podemos observar que os resultados obtidos para as amostras da série B2 pelo método colorimétrico no IPT, seguem a mesma tendência dos resultados mostrados na série B1, mas com valores mais altos sendo que as condições de sinterização são as mesmas.



Figura 75 - Resultados da variação da porcentagem de íons ferrosos em função da atmosfera de sinterização para 3 placas das amostras 25M1 da série B2.

Na Figura 76 são mostrados os resultados da análise de alguns testes realizados no laboratório Falcão Bauer e no IPT pelo método de titulação com dicromato de potássio. Ao comparar ambos os resultados podemos ver que existe uma grande diferença nos valores obtidos. Como já foi comentado anteriormente, os resultados obtidos pelo IPT com esse método não apresentaram confiabilidade, devido às variações dos resultados para uma mesma amostra (não reprodutível).



Figura 76 – Resultados da análise de alguns testes realizados no laboratório Falcão Bauer e no IPT pelo método de titulação.

A comparação dos resultados das amostras 23M1 e 25 M1 analisadas pelo método colorimétrico são mostradas na Figura 77. Com os valores disponíveis pode-se dizer para ambas as amostras que conforme o teor de oxigênio da atmosfera de sinterização diminui, o valor do teor de Fe²⁺ aumenta. Estes resultados concordam com a eq.(16) de equilíbrio:

$$2Fe^{3+} + \frac{3}{4}V_c + O^{2-} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2$$
 (16)

A eq.(16) indica que o aumento da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de sinterização deve aumentar as lacunas catiônicas (V_c) e reduzir o teor de íons de Fe^{2+} . Esse comportamento, de que um aumento na pressão parcial de oxigênio durante a sinterização resulta em uma redução de Fe^{2+} foi comentado por vários autores (AYALA et al., 2000; SUH, 2000; ZASPALIS et al., 2004), sem apresentar valores.



Figura 77 – Comparação dos valores da porcentagem de Fe²⁺ em função da atmosfera de sinterização das amostras 23M1 e 25M1.

Na Figura 78 é mostrada a comparação dos resultados do teor de Fe²⁺ obtidos pelos métodos de colorimetria (IPT) e voltametria (Metrohm) para as amostras 23M1. Os resultados obtidos pela análise colorimétrica apresentam um efeito da atmosfera de sinterização no teor de Fe²⁺, e nos resultados da análise voltametrica não se observa nenhum efeito.



Figura 78 – Comparação dos resultados obtidos pelo método colorimétrico (IPT) e pelo método voltamétrico (Metrohm), do teor de Fe²⁺ em função da atmosfera de sinterização e da temperatura de placa. Os números ao lado da série significam em que placa foram sinterizadas.

6.6. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

6.6.1. Análise termomagnética (ATM)

Na Figura 79 são mostradas as curvas termomagnéticas das amostras 25M1 antes e após a sinterização (seguindo o ciclo de sinterização da série A).

A estrutura cristalina e/ou a composição química do pó compactado antes da sinterização (toróide cru) devem ser muito heterogêneos, como pode ser inferido pela análise termomagnética da Figura 79, que não mostra uma transição nítida que seria esperada num material homogêneo, e que pode ser observada nas curvas de amostras sinterizadas apresentadas na mesma figura. A temperatura de Curie medida na superfície do material resultou aproximadamente em 225° C, semelhante aos 215° C previstos pelo fabricante. Baseando-se nos dados constantes do

diagrama ternário de Hendricks (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991), a composição química das amostras deveria resultar em $T_c=250^{\circ}$ C.



Figura 79 - Análise termomagnética da matéria-prima, no estado cru e no estado sinterizado segundo o ciclo da série A sob diferentes atmosferas.

Na Figura 80 são mostradas as curvas termomagnéticas das amostras da série B1 sinterizadas segundo o ciclo da série B (1290 °C) sob diferentes atmosferas, para duas placas diferentes (2 e 5). Observa-se que quanto maior o teor de oxigênio, menor é a perda de zinco superficial. Este efeito é mais evidente para as amostras sinterizadas em temperaturas de placa mais altas (placa 2).



Figura 80 - Análise termomagnética das amostras 25M1 sinterizadas segundo o ciclo da série B (1290 °C) sob diferentes atmosferas.

Na Figura 81 são mostradas as curvas termomagnéticas das amostras da série B2 sinterizadas segundo o ciclo da série B.

As curvas de análise termomagnética das amostras 25M1 mostram que, quanto menor o teor de oxigênio da atmosfera, mais nítida é a existência de região de temperatura de Curie mais alta. Resultados anteriores (GAMA, 2003) 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 Tc. Numa amostra retirada da região superficial de um toróide de ferrita, se houver perda de zinco na superfície, deve ocorrer o que é observado na Figura 79, ou seja, a queda da susceptibilidade associada à perda do magnetismo do interior do material, que tem zinco mais alto, seguida da queda da susceptibilidade associada à perda do magnetismo da região superficial, que perdeu zinco e tem Tc mais alto.



Figura 81 - Análise termomagnética das amostras 25M1 sinterizadas segundo o ciclo da série B sob diferentes atmosferas.

Na Figura 82 são comparados os resultados da análise termomagnética das amostras 23 M1 e 25M1 para duas temperaturas de placa. Observa-se que para as amostras 25M1 com a menor pressão de oxigênio, a transição magnética é mais nítida.

Em geral, os resultados mostram que as amostras 23M1 e 25M1 apresentam temperatura de Curie similar, confirmando os dados fornecidos pelo fabricante destas matérias-primas.



Figura 82 – Comparação da análise termomagnética das amostras sinterizadas 23M1 e 25M1 a duas temperaturas de placa.

6.6.2. Medida de permeabilidade

A Figura 83 mostra as permeabilidades iniciais das amostras 25M1 obtidas nos testes da série A, em função da temperatura de placa e porcentagem de oxigênio da

atmosfera. Os melhores valores estão dentro da faixa prevista pelo fabricante do pó, de $2500 \pm 25\%$. Não há uma tendência clara, nem do efeito da temperatura de placa nem da pressão.



Figura 83 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A1 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio.



Figura 84 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A2 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio.



Figura 85 - Permeabilidade inicial a 10kHz, das amostras 25M1 da série A3 em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio.

A Figura 86 e Figura 87 mostram as permeabilidades iniciais das amostras 25M1 em função da temperatura de placa e porcentagem de oxigênio na atmosfera obtidas nos testes da série B1 e B2, respectivamente. Estes resultados estão dentro da faixa prevista pelo fabricante do pó, de $2500 \pm 25\%$. Observando as figuras pode-se notar um efeito da pressão de oxigênio, este efeito aparece mais claramente na Figura 87, conforme a pressão diminui as permeabilidades aumentam. Os melhores resultados foram obtidos com a menor pressão de oxigênio (5%). Também se observa uma tendência de aumento da permeabilidade com a diminuição da temperatura de placa.



Figura 86 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 25M1 da série B1.



Figura 87 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 25M1 da série B2.

Na Figura 88 estão apresentados os resultados da permeabilidade inicial das amostras 23M1. Nota-se um efeito mais nítido da pressão de oxigênio que já tinha sido observado com os resultados das amostras 25M1, os melhores valores foram obtidos com a menor pressão de oxigênio (AHNS et al., 2001). Alguns resultados (os piores valores) não estão dentro da faixa prevista pelo fabricante do pó 2300± 25%. Nestes resultados se observa o contrário ao observado nas amostras 25M1, há uma tendência de uma diminuição da permeabilidade com a diminuição da temperatura de placa (NAKAMURA; OKANO, 1997).



Figura 88 - Permeabilidade inicial a 10kHz, em função da temperatura de placa e pressão de oxigênio das amostras 23 M1 da série B.

6.6.3. Medida de perda magnética

A Figura 89, Figura 90 e Figura 91 apresentam os dados de perdas magnéticas medidas a uma indução máxima de 200 mT (que é aproximadamente 40% do valor da saturação magnética, na temperatura de 25 °C) e uma freqüência de excitação de 100kHz das amostras da série A1, A2 e A3, respectivamente; sinterizadas a 1330 °C. Os melhores valores estão na faixa prevista pelo fabricante da matéria-prima, com perdas menores que 730 mW/cm³. As 3 repetições variaram muito, não houve reprodutibilidade. Estas variações poderiam ser causadas pela possível evaporação de zinco nas amostras, alterando suas propriedades magnéticas e microestrutura.



Figura 89 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A1 das amostras 25M1.



Figura 90 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A2 das amostras 25M1.



Figura 91 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série A3 das amostras 25M1.

Na Figura 92, Figura 93 e Figura 94 são mostrados os resultados das perdas magnéticas das amostras 25M1 medidas a indução máxima de 200 mT e freqüência de 100 kHz a 25 °C das amostras da série B1, B2 e B3, respectivamente. Observase que para a mesma posição da placa, as menores perdas oscilam entre os menores valores da pressão de oxigênio (5% O₂ e 10% O₂) o que não ocorre com a série B3 (Figura 94).



Figura 92 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série B1das amostras 25M1.



Figura 93 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25° C, da série B2 das amostras 25M1.



Figura 94 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, da série B3 das amostras 25M1.

Como observado nos resultados das amostras 25M1, também se observam, nos resultados das amostras 23M1 representados na Figura 95, perdas menores com menores temperaturas de placa. Os melhores resultados estão dentro da faixa prevista pelo fabricante da matéria-prima, com perdas menores que 680 mW/cm³.



Figura 95 - Efeito da temperatura de placa e da porcentagem de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, a 25º C, das amostras 23M1.

A Figura 96 e a Figura 97 mostram a variação da perda em função da temperatura de ensaio para amostras sinterizadas no teste A em diferentes placas: inferior (T = 1327 °C) e média (T = 1379 °C), respectivamente. Ambas as figuras mostram que as perdas passam por um mínimo e que para as amostras sinterizadas no teor de oxigênio de 10%, esse mínimo ocorre em temperatura ligeiramente mais baixa (40 °C em lugar de 60 °C). Por outro lado, ao comparar a Figura 97 e a Figura 98 que se referem à mesma placa, isto é a mesma temperatura de placa, sendo a série A3 uma repetição da série A1. Observa-se que o mínimo das perdas não se repete na série A1. A amostra sinterizada com 10% do teor de oxigênio apresenta um mínimo a uma temperatura mais baixa que nos outros teores de oxigênio e na série A3 pode-se dizer que as amostras apresentam quase a mesma temperatura de mínimo. Então, nesse aspecto não se pode afirmar que o teor de oxigênio tem algum efeito.



Figura 96 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras 25M1 da série A1, placa inferior.



Figura 97 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras 25M1 da série A1, placa média.



Figura 98 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série A3, placa média.

Na Figura 99 e na Figura 100 temos os resultados de amostras sinterizadas na série B1 a diferentes temperaturas de placa. A placa 2 tem uma temperatura de placa aproximada de 1379 °C e a placa 5 de 1345 °C. Nota-se em ambas as figuras que após a temperatura de mínimo das perdas, as amostras sinterizadas a um teor de oxigênio mais alto apresentaram perdas menores. As figuras também mostram que as amostras sinterizadas a temperatura de placa menor tem perdas menores o que pode ser melhor observado na Figura 101.



Figura 99 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série B1, placa 2.



Figura 100 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz, para amostras da série B1, placa 5.



Figura 101 - Comparação do efeito da temperatura de ensaio e da temperatura de placa nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz.

Confirmando a previsão da literatura, as figuras de perdas em função da temperatura de ensaio mostram que as perdas passam por um valor mínimo. Os resultados apresentados na Figura 102 e Figura 103 das amostras 23M1 e 25M1 mostram que com a menor pressão de oxigênio (5%) a temperatura de mínimo é menor, o que é comprovado pela literatura que afirma que nas curvas das perdas em função da temperatura para cada pressão de oxigênio na atmosfera, estas mostram a temperatura em que a perda é mínima que corresponde ao segundo pico de permeabilidade máxima (SMP). O aumento da pressão parcial de oxigênio durante a Fe²⁺. sinterização diminuição da porcentagem de resulta em uma Consequentemente o segundo pico de permeabilidade máxima (o ponto zero da constante de anisotropia) mudará para temperaturas mais altas o que significa que também o mínimo das perdas totais mudará para temperaturas mais altas (SUH et al., 1999; ZASPALIS et al., 2004). Isto foi comentado no Capitulo da revisão da literatura itens 2.6.1 e 2.6.2.

Na Figura 102 são mostrados os resultados da série B1 e B2 para amostras 23M1, observa-se que se obtiveram perdas menores para o menor teor de oxigênio (5%) entre 25 e 85 °C, e que a partir de 85 °C, a maior pressão de oxigênio (15%) resultou em perdas menores. Nos resultados da amostra 25M1 da mesma figura também se obtiveram perdas menores com o menor teor de oxigênio (5%) entre 25 e 80 °C, e a partir dai, se obtiveram perdas menores com a maior pressão de oxigênio (15%). Observando os resultados da série B1 e B2 da Figura 103, para a amostra 23M1 as perdas menores foram obtidas com a menor pressão de oxigênio (5%) comparando na faixa de 25 °C até 100 °C, já que não se dispõe de resultados para as outras pressões acima dessa temperatura. Os resultados da amostra 25M1 da Figura 103 mostram que as perdas menores foram obtidas com 10% de oxigênio entre 25 °C e 40 °C, depois dessa temperatura as perdas menores foram obtidas com 15% de oxigênio.



Figura 102 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz das amostras 23M1 e 25M1para uma temperatura de placa de 1344℃.



Figura 103 - Efeito da temperatura de ensaio e da pressão parcial de oxigênio nas perdas magnéticas a 200mT e 100kHz das amostras 23M1 e 25M1 para uma temperatura de placa de 1378 ℃.

6.6.3.1. Separação de perdas

A perda histerética foi obtida por extrapolação da curva de perdas/f (mJ/kg) vs. freqüência (Hz) para uma freqüência igual a zero.

Na Figura 104 mostra-se a relação entre a energia dissipada e a freqüência. Uma relação linear foi encontrada para cada amostra, de acordo com a equação geral:

Energia =
$$A + B^*f$$
. (17)

Onde A é a energia de histerese.



Figura 104 - Energia dissipada por ciclo em função da freqüência.

Os valores das perdas parasita foram obtidos da diferença entre as perdas totais medidas e as perdas histeréticas calculadas pela extrapolação.

A Figura 105 mostra a variação das perdas totais em função da freqüência. Observase que as perdas aumentam com o aumento da freqüência. As perdas totais consistem principalmente de perdas histeréticas. Sabe-se que as perdas histeréticas aumentam linearmente com o aumento da freqüência.

As perdas magnéticas por ciclo são diretamente proporcionais a freqüência entre 5 kHz e 50 kHz (ver Figura 106 e Figura 107).



Figura 105 - Comportamento das perdas magnéticas em função da freqüência para várias temperaturas de ensaio na amostra B2-5 da placa 3.



Figura 106 - Relação entre as perdas magnéticas por ciclo (Perdas/f) e a freqüência da amostra B2-5 da placa 3 (sinterizada a 1374 °C).



Figura 107 - Relação entre as perdas magnéticas por ciclo (Perdas/f) e a freqüência da amostra B2-5 da placa 6 (sinterizada a 1298 °C).

O aumento da temperatura de ensaio faz o coeficiente das perdas parasitas (a inclinação das curvas de Perdas/f vs. Freqüência) da Figura 106 e Figura 107 aumentar, como pode ser melhor observado na Figura 108.

O coeficiente das perdas parasitas aumenta com o aumento da temperatura. Este coeficiente é inversamente proporcional à resistividade. Então ao aumentar a temperatura, a resistividade diminui comportamento próprio de materiais semicondutores (SLICK, 1980).



Figura 108 – Relação entre o coeficiente das perdas parasitas e a temperatura de ensaio das amostras com temperatura de placa 1374 °C e 1298 °C.

A Figura 109 mostra os valores obtidos das energias em relação à temperatura de placa. Ao compararmos as duas amostras B2-5 (1374 °C e 1298 °C) na Figura 109, podemos observar que as perdas histeréticas são similares enquanto que as perdas totais e perdas parasitas apresentam resultados significativamente diferentes entre as amostras. Tanto as perdas totais como as perdas histeréticas mostram uma temperatura de mínimo de 60 °C, onde K₁ se torna zero (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991; INOUE; MATSUTANI; KUGIMIYA, 1993; STOPPELS, 1996; SUH; SONG; HAN, 2000; ZASPALIS et al., 2004).

Os resultados obtidos mostram que para a amostra B2-5 com temperatura de placa de 1374 °C a contribuição da perda histerética somente é maior até 50 °C e para a amostra B2-5 com temperatura de placa de 1298 °C de 25 °C até 70 °C é maior e a 80 °C a contribuição da perda histerética e de excesso praticamente são iguais, para logo a 100 °C ser maior novamente. Segundo a literatura (HENDRICKS; AMARAKOON; SULLIVAN, 1991; SUH; SONG; HAN, 2000; ZASPALIS et al., 2004) a baixas freqüências a perda total é devida principalmente à contribuição da perda histerética.

A amostra B2-5 com temperatura de placa de 1374 °C geralmente tem perdas maiores, mas nas perdas histeréticas a amostra B2-5 com temperatura de placa de 1298 °C apresenta um leve aumento a 80 °C.

A Figura 109 também mostra que amostra sinterizada a uma temperatura de placa mais alta tem perdas histeréticas similares, mas perdas parasitas maiores. Isso pode estar associado ao efeito da temperatura de sinterização no tamanho de grão, pois Jeong; Han e Song (2002) constataram que amostras com maior tamanho de grão têm maiores perdas parasitas. Como as perdas parasitas aumentam com a diminuição da resistividade elétrica, é possível que o efeito deletério do aumento de tamanho de grão esteja ligado à diminuição da resistividade.



Figura 109 - Comparação do efeito da temperatura de ensaio e da temperatura de placa na separação das perdas magnéticas por ciclo a 200mT.



Figura 110 - Efeito da temperatura de ensaio na energia dissipada por ciclo para amostras com diferentes temperaturas de ensaio várias freqüências.

A Figura 110 mostra a dependência das energias dissipadas a várias freqüências. As energias dissipadas aumentam com o aumento da freqüência. Também se observa que a temperatura de perda mínima (Tmin) não muda para esse intervalo de frequências.
Na Figura 52 do *Capitulo 5 item 5.5.3.* são mostradas as curvas de histerese quasiestática, analisando os pontos Br e Hc das curvas podemos observar que a menor curva de histerese para a amostra B1-5 (25M1) ocorre a 70 °C. Pelos demais gráficos é possível notar que tanto a variação na atmosfera de sinterização, como a composição química das amostras interfere no valor da temperatura em que ocorrera a menor área de histerese.

A Figura 111 e Figura 112 mostram o efeito da temperatura de ensaio no campo coercivo Hc das amostras 25M1 e 23M1, respectivamente. A Figura 113 e Figura 114 mostram o efeito da temperatura de ensaio na remanência Br das amostras 25M1 e 23M1, respectivamente. No caso das amostras 25M1 podemos observar que com o aumento da temperatura existe uma tendência de Hc diminuir até um ponto mínimo (B1-5: 70°C; B2-10: 60°C; B2-15: 70°C) a partir do qual volta a aumentar, o mesmo acontece para a remanência destas amostras. Para as amostras 23M1, a oscilação nos pontos nos impede de chegar nesta mesma análise.



Figura 111 - Efeito da temperatura de ensaio em Hc para as amostras 25M1.



Figura 112 - Efeito da temperatura de ensaio em Hc para as amostras 23M1.



Figura 113 - Efeito da temperatura de ensaio em Br para as amostras 25M1.



Figura 114 - Efeito da temperatura de ensaio em Br para as amostras 23M1.

A análise da Figura 115 mostra que o material 23M1 apresenta sistematicamente perdas menores que o material 25M1. Também se observa que o material 25M1 apresentou um melhor comportamento mostrando um valor mínimo de perdas histeréticas totais, entre 60 e 70 °C, para todas as pressões parciais de oxigênio. O material 23M1 somente teve ponto de mínimo de perda histerética para uma pressão de oxigênio de 5%, e para as outras pressões parciais de oxigênio o comportamento não foi claro. Os resultados indicam que as perdas histeréticas de altas induções são desprezíveis em baixas temperaturas.

Embora a composição química e a temperatura de Curie de ambos os materiais sejam semelhantes, o material 23M1 apresenta perdas menores que o material 25M1. Valores de densidade mais altos obtidos para o material 23M1 (ver Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17) indicam que o mesmo apresenta porosidade menor e, portanto perdas histeréticas menores, conforme a literatura (ŽNIDARŠIČ; DROFENIK, 1996).



Figura 115 - Efeito da temperatura de ensaio na perda histerética e suas parcelas de baixa e alta indução para os dois materiais 23M1 e 25M1 sinterizados nas 3 atmosferas $5\%O_2$, $10\%O_2$ e $15\%O_2$.

Em geral, nos resultados obtidos das amostras 25M1 da série A não houve reprodutibilidade, houve muita variação nos resultados de perdas e permeabilidade. Os resultados das amostras da série B foram conforme o esperado e observou-se aumento de densidade com o aumento da temperatura de placa. As análises termomagnéticas mostraram que, a maior pressão parcial de oxigênio durante a sinterização causa a perda de zinco menor, ou seja, menor temperatura de Curie. Também permeabilidades são maiores e perdas menores para pressões de oxigênio e temperaturas de placa menores.

As amostras 23 M1 têm densidades maiores que as amostras 25M1. O teor de Fe²⁺ foi menor para as amostras 23M1 e conseqüentemente a temperatura de mínimo das perdas foi mais alta. As temperaturas de Curie foram similares e as permeabilidades e perdas foram menores para as amostras 23M1.

7. CONCLUSÕES

- Amostras feitas com a matéria-prima identificada como 23M1 apresentaram sistematicamente perdas histeréticas menores que as amostras feitas com a matéria-prima identificada como 25M1, como previsto pelo fornecedor da matéria-prima.
- Não se conseguiu determinar a diferença na composição-química, temperatura de Curie ou na granulometria das amostras 23M1 e 25M1 que justifiquem a diferença entre suas propriedades magnéticas.
- Após a sinterização, as amostras 23M1 apresentam densidades maiores.
- Amostras sinterizadas em posições mais quentes dentro do forno resultaram sistematicamente em densidades e tamanhos de grão maiores.
- As perdas magnéticas a 25 °C das amostras sinterizadas em posições de menor temperatura foram sempre menores, apesar de sua maior porosidade prejudicasse as propriedades magnéticas.
- Não foi possível estabelecer uma relação clara entre o teor de oxigênio da atmosfera (entre 5 e 15%) e as densidades após sinterização. Notou-se uma tendência de que as amostras sinterizadas na menor pressão de oxigênio resultaram em menor tamanho de grão.
- Como prevê a literatura, amostras sinterizadas em atmosferas com teor de oxigênio mais alto resultaram em menores teores de íons ferrosos, quando analisados pelo método colorimétrico. Entretanto, a comparação com outros métodos de análise resultaram não conclusivos.
- Os resultados das amostras 23M1 e 25M1 mostram que com a menor pressão de oxigênio (5%) a temperatura de mínimo de perdas é menor.
- Quanto à medida de perdas magnéticas totais:
 As perdas magnéticas em ferritas de MnZn variam com a temperatura de ensaio, entre 25 e 100 °C, apresentando um ponto de mínimo. Isto é compatível com a hipótese de contínua diminuição da constante de anisotropia K₁, que é negativa na temperatura ambiente, passa por zero e torna-se positiva. As perdas são minimizadas quando a constante passa por zero.

• Quanto às perdas histeréticas:

O efeito da temperatura de ensaio se repete nas perdas histeréticas, mostrando que essa parcela domina as perdas totais, na faixa de freqüência analisada. Em geral, amostras sinterizadas com a menor pressão de oxigênio (5%) apresentaram um melhor comportamento mostrando uma temperatura de mínimo de perda histerética.

Subdividindo a perda histerética, os resultados mostram que a 0,2 T de indução a parcela de perda histerética de baixa indução é predominante e que a parcela de perda histerética de alta indução é desprezível a baixas temperaturas.

8. REFERÊNCIAS

AHNS, S. J.et al. Domain structure of polycrystalline MnZn ferrites. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v.84, n.3, p.146-154, 2001.

ALBUQUERQUE, A. S. Síntese, estrutura e magnetismo de nanoestruturas magnéticas: Ferrita NiZn e ferrita NiZn-sílica. 1998. 115 p. (Doutorado) - Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

American Society for Testing and Materials. ASTM A 1013-00: Test method for high-frequency (10 kHz – 1 MHz) core loss of soft magnetic core components at controlled temperatures using the voltmeter-ammeter-wattmeter method. 2005. 4 p.

_____. ASTM D 3872 – 86: Standard test method for ferrous iron in iron oxides. United States. 1999. 3 p.

ANDRADE, S.et al. Iron (II) oxide determination in rocks and minerals. **Chemical** geology, v.182, p.85-89, 2002.

AYALA, O. E.et al. Vacancy contents in MnZn ferrites from TG curves. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.59, p.943–949, 2000.

BLANCK, J. M. Equilibrium atmosphere schedules for the cooling for ferrites. **Journal** of **Applied Physics**, v.32, n.3, p.378S-379S, 1961.

BONSDORF, G.;LANGBEIN, H.;KNESE, K. Investigations into phase formation of LiFe₅O₈ from decomposed freeze-dried Li-Fe-formates **Materials Research Bulletin.**, v.30, n.2, p.175-181, 1995.

BRABERS, V. A. M. Progress in spinel ferrite research. In: K. H. J. Buschow (Ed.). Handbook of Magnetic Materials, v.2, 1995.

BRIGHT, H. A.;HOFFMAN, J. I. **Applied Inorganic Analyses**. second ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1953

CALVIN, S.et al. Multiedge refinement of extended x-ray-absorption fine structure of manganese zinc ferrite nanoparticles. **Physical Review B**, v.66, n.224405, 2002.

CHENG, K. L. Determination of ferrous oxide in ferrites. **Analytical Chemistry**, v.36, n.8, p.1666-&, 1964.

CHOL, G.;AURADON, J.-P.;DAMAY, F. Influence of the sintering conditions on the densification of manganese-zinc ferrites. **IEEE Transactions on magnetics**, v.MAG-5, n.3, 1969.

COSTA, A. C. F. M.et al. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.256, n.1 - 3, p.174-182 2003.

COTTON, F. A. Chemistry of the transition elements In: (Ed.). **Advanced inorganic chemistry : a comprehensive text** New York: Interscience. p.755.1962

DA S. BEZERRA, M. J. O.et al. SÍNTESE DE FERRITAS VIA MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES EM DIFERENTES ATMOSFERAS **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. . 15 a 19 de Novembro de 2006.

DESHPANDE, C. E.;DATE, S. K. Recent developments in processing of Mn - Zn ferrites - An overview. Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, v.35, n.5, p.353-365, 1996.

DROFENIK, M.;ZNIDARSIC, A.;MAKOVEC, D. Influence of the addition of Bi_2O_3 on the grain growth and magnetic permeability of MnZn ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, n.11, p.2841-2848, 1998.

DU TRÉMOLET, É. L.;GIGNOUX, D.;SCHLENKER, M., Eds. Magnetism: Materials and applications, v.2, p.517ed. 2005.

FAN, F.;SALE, F. R. Influence of B_2O_3 on the production of pure, gel-processed Mn-Zn ferrites. **Journal De Physique Iv**, v.7, n.C1, p.81-82, 1997.

FERNANDES, L.et al. Obtention of the fase perovskite via microemulsion. **Eclética Química**, v.27, 2002.

FERRO. **Process Temperature Control Rings**. 2009. 6 p. Disponível em: <<u>http://www.ortonceramic.com/pyrometrics/industrial/pdf/PTCR.pdf</u>>. Acesso em: 02/11/2009.

FUJITA, A.et al. MnZn ferrites with low loss and high flux density for power supply transformer. **JFE Technical Report**, v.6, p.35-42, 2005.

FUKUDA, Y.;NAGATAB, S.;ECHIZENYA, K. Electrical conductivity of MnZn ferrite single crystals with a small number of Fe²⁺ ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.279, p.325–330, 2004.

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+δ}. 2003. 94 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOLDMAN, A. Modern ferrite technology. 2nd ed. Pittsburgh, PA, USA. 2006

HAIHUA, L.et al. Effects of Fe²⁺ content in raw materials on Mn-Zn ferrite magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.237, p.153–157, 2001.

HAN, Y. H.et al. The effect of sintering conditions on the power loss characteristics of Mn-Zn ferrites for high frequency applications. **Journal De Physique Iv**, v.7, n.C1, p.111-112, 1997.

HENDRICKS, C. R.; AMARAKOON, V. W. R.; SULLIVAN, D. Processing of manganese zinc ferrites for high-frequency switch-mode power-supplies. **American Ceramic Society Bulletin**, v.70, n.5, p.817-823, 1991.

INABA, H. Nonstoichiometry and its effect on the magnetic properties of a manganese-zinc ferrite. **Journal American Ceramic Society**, v.78, n.11, p.2907-2912, 1995.

INOUE, O.;MATSUTANI, N.;KUGIMIYA, K. Low loss MnZn-ferrites: Frequency dependence of minimum power loss temperature. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.29, n.6, p.3532-3534, 1993.

ISHINO, K.;NARUMIYA, Y. Development of magnetic ferrites - Control and application of losses. **American Ceramic Society Bulletin**, v.66, n.10, p.1469-1474, 1987.

JAIN, G. C.;DAS, B. K.;KUMARI, S. Effect of doping a Mn-Zn ferrite with GeO₂ and SnO₂. **IEEE Trans. Magn.**, v.MAG-16, n.6, p.1428-1433, 1980.

JANASI, S. R.et al. The effect of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.238, p.168-172, 2002.

JANGHORBAN, K.;SHOKROLLAHI, H. Influence of V_2O_5 addition on the grain growth and magnetic properties of Mn–Zn high permeability ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.308, p.238-242, 2007.

JEONG, G.;CHOI, J.;KIM, S. Abnormal grain growth and magnetic loss in Mn–Zn ferrites containing CaO and SiO₂. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.36, n.5, p.3405-3407, 2000.

JEONG, W. H.;HAN, Y. H.;SONG, B. M. Effects of grain size on the residual loss of Mn-Zn ferrites. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.10, p.7619-7621, 2002.

JILES, D. Introduction to magnetism and magnetic materials 2nd ed. London; New York: Chapman and Hall. 1998

KILBRIDE, I. P.;FREER, R. Effect of sintering enclosures and sintering parameters on the magnetic properties of a high permeability manganese-zinc ferrite. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.36, n.1, p.375-380, 2000.

KNOP, J. Diphenylamine as inditor in the titration of iron with dichromate solution. **The Journal of the American Chemical Society**, v.46, n.2, p.263-269, 1924.

KWON, T. S.;KIM, S. S.;KIM, D. H. The effect of V_2O_5 addition on the microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites. **Journal de Physique IV**, v.7, n.C1, p.231-232, 1997.

LANDGRAF, F. J. G.et al. Separating components of the hysteresis loss of nonoriented electrical steels. . **Materials Science Forum**, v.302-303, p. 440-445, 1999. LIN, I. N.;MISHRA, R. K.;THOMAS, G. Controlled-atmosphere annealing of highpermeability manganese zinc ferrite. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.22, n.3, p.175-181, 1986.

MACKLEN, E. D. Thermogravimetric investigation of Fe²⁺ in ferrites containing excess iron. **Journal of Applied Physics**, v.36, n.3p2, p.1022-&, 1965.

MARINS, S. Síntese de ferrita de manganês e zinco por moagem quimicamente assistida. 2005. 154 p. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MATSUO, Y.et al. Magnetic properties and mechanical strength of MnZn ferrite. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.37, n.4, p.2369-2372, 2001.

MICHALK, C. Mossbauer study of MnZn ferrite formation under low oxygen-pressure conditions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.68, n.2, p.157-159, 1987.

MORINEAU, R. Structural defects and oxidation-reduction equilibrium in Mn, Zn ferrites. **Physica Status Solidi (a)**, v.38, p.559-568, 1976.

MORINEAU, R.;PAULUS, M. Chart of PO₂ Versus Temperature and Oxidation Degree for Mn-Zn Ferrites in Composition Range: $50 < Fe_2O_3 < 54$; 20 < MnO < 35; 11 < ZnO < 30 (mole %). **IEEE Transactions on Magnetics**, v.11, n.5, p.1312-1314, 1975.

MOSS, M. L.;MELLON, M. G.;SMITH, F. G. Color reactions of 1,10-phenanthroline derivates. **Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition**, v.14, n.12, p.931 - 933, 1942.

NAKAMURA, T.;OKANO, Y. Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite sintered ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.9, p.7129-7133, 1996.

_____. Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrite. **Journal Physical IV**, v.7, n.Colloque C1, p.101-102, 1997.

OHTA, K. Magnetocrystalline anisotropy and magnetic permeability of Mn-Zn-Fe ferrites. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.18, n.5, p.685 – 690, 1963.

PAIVA, A. C. L. A.et al. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe²⁺ e da quantidade de H₂O. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.1, p.25-30, 2008.

PHILIPS COMPONENTS. Soft ferrites and accessories. 2000. 848 p.

PRASAD, S.;GAJBHIYE, N. S. Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v.265, n.1-2, p.87-92, 1998.

RATH, C. et al. Preparation and characterization of nanosize Mn}Zn ferrite. **Journal** of Magnetism and Magnetic Materials, v.202, p.77-84, 1999.

RATH, C.et al. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn–Zn ferrite. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.4, p.2211-2215, 2002.

RIKUKAWA, H.;SASAKI, I. On the sintering atmosphere of Mn-Zn ferrites. **4** International Conference of Ferrites, p.215-219, 1984.

ROBERT, P. Electrical and magnetic properties of materials. 1 ed.: Norwood: Artech House, INC. 1988. 208 – 224 p.

ROLIM, J. Materiais magnéticos. Capitulo 2. Disponível em: http://www.ebah.com.br/materiais-magneticos-pdf-a20448.html .Acesso em : 30 ago.2005.

ROSALES, M. I.et al. Effect of sintering conditions on microstructure and magneticproperties of Mn-Zn ferrites. **Journal of Materials Science**, v.30, n.17, p.4446-4450, 1995.

RÖSLER, S.;WARTEWIG, P.;LANGBEIN, H. Synthesis and characterization of hexagonal ferrites $BaFe_{12\cdot 2x}Zn_xTi_xO_{19}$ ($0 \le x \le 2$) by thermal decomposition of freezedried precursors **Cryst. Res. Technol.**, v.38, n.11, p.927 – 934, 2003.

ROSSEL, J. Microstructure and Properties of Soft Magnetic Materials. **Proceedings** of 16th Soft Magnetic Materials Conference (SMM 16). 107-114 p. Düsseldorf, 2003.

ROZMAN, M.;DROFENIK, M. Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.78, n.9, p.2449-2455, 1995.

SAINAMTHIP, P.; AMARAKOON, V. R. W. Role of zinc volatilization on the microstructure development of manganese zinc ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.71, n.8, p.644-648, 1988.

SANDELL, E. B. **Photometric determination of traces of metals**. 4th ed. New York: Wiley, v.3 1986

SHICHIJO, Y.;ASANO, G.;TAKAMA, E. High-permeability manganese-zinc ferrite reduced in vacuum. **Communications**, p.1646-1647, 1964.

SHOKROLLAHI, H. Magnetic properties and densification of Manganese-Zinc soft ferrites (Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄) doped with low melting point oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.320, n.3-4, p.463-474, 2008.

SHOKROLLAHI, H.; JANGHORBAN, K. Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites. **Materials Science and Engineering B**, v.141, p.91-107, 2007.

SIMS, C. E.;LARSEN, B. M. Determination of ferrous iron in materials containing metallic iron. **Industrial & Engineering Chemistry**, v.17, n.1, p.86-88, 1925.

SLICK, P. I. A thermogravimetric study of the equilibrium relations between a Mn-Zn ferrite and an O_2 - N_2 atmosphere. Ferrites: Proceedings of the International Conference, p. 81 – 83, Japan, July 1970.

SLICK, P. I. Ferrites for non-microwave applications. In: E. P. Wohlfarth (Ed.). **Ferromagnetic materials**, v.2, 1980.

SLICK, P. I.;BASSECHES, H. Thermogravimetric study of solid-gas interaction of a MnZn ferrite and effect on its magnetic properties. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.Mag2, n.3, p.603-607, 1966.

SNELLING, E. C. The effects of stress on some properties of MnZn ferrite. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.10, n.3, p.616-618, 1974.

SOFT FERRITES. A user's guide. Chicago: Magnetic Materials Producers Association. 1998. 44p.

SRINIVASAN, T. T.et al. Studies on high-density nickel zinc ferrite and its magnetic properties using novel hydrazine precursors. **Journal Applied of Physics**, v.63, p.3789, 1988.

STOPPELS, D. Developments in soft magnetic power ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.160, p.323-328, 1996.

SU, H.et al. Effects of calcining and sintering parameters on the magnetic properties of high-permeability MnZn ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.41, n.11, p.4225-4228, 2005.

SUGANO, I. et al. Generalized interpretation on preparation conditions for Mn-Zn ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, p.708-710, 1972.

SUH, J. J.;HAN, Y. H. Quantitative analysis of zinc vaporization from manganese zinc ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.5, p.765-768, 2003.

SUH, J. J.et al. The effect of oxidation degree on the electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.FE-09, 1999.

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.

TAYLOR, J. A. T.;RECZEK, S. T.;ROSEN, A. Soft ferrite processing. American Ceramic Society Bulletin, v.74, n.4, p.91-94, 1995.

TEJA; A. S.; HOLM, L. J. Production of magnetic nanoparticles using supercritical fluids In: Marcel Dekker (Ed.). Supercritical fluid technology in materials science and engineering: syntheses, properties and applications, 2002.

TSUNEKAWA, H.et al. Microstructure and properties of commercial grade manganese zinc ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.15, n.6, p.1855-1857, 1979.

TURTELLI, R. S. D., V. H.; GROSSINGER, R.; SCHWTZ, M.; FERRARA, E.; PILLMAYR, N. Contribution of the crystalline phase $Fe_{100-x}Si_x$ to the temperature dependence of magnetic properties of Finemet -type Alloys. **IEEE Trans. Magn.**, v.36, p.508-512, 2000.

UPADHYAY, C.et al. Mössbauer studies of nanosize Mn_{1-x} Zn_x Fe₂ O₄ Journal of Alloys and Compounds, v.326, p.94-97, 2001.

UREK, S.;DROFENIK, M. Influence of iron oxide reactivity on microstructure development in MnZn ferrites. **Journal of Materials Science**, v.31, n.18, p.4801-4805, 1996.

VOGEL, A. Analise inorganica quantitativa : incluindo análise instrumental elementar A. Espinola. 4. ed. Rio de Janeiro : Guanabara Dois. 1981

WANG, F. F. Y.et al. Compositional and structural studies of a MnZn ferrite under different processing conditions. **Journal Applied Physics**, v.52, n.3, p.2436-2438, 1981.

XUAN, Y.;LI, Q.;YANG, G. Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.312, p.464–469, 2007.

YASUDA, M. T.et al. Effect of stoichiometric variation on the BaM ferrite production by SHS and traditional ceramic processes. **Cerâmica**, v.53, p.404-410, 2007.

ZASPALIS, V.et al. Development of a new MnZn-ferrite soft magnetic material for high temperature power applications. **Journal of Electroceramics**, v.13, p.585-591, 2004.

ZASPALIS, V. T.;TSAKALOUDI, V.;PAPAZOGLOU, E. Relation between firing conditions grain boundary structure and magnetic properties in polycrystalline MnZn-ferrites. **Journal of Electroceramics**, v.11, n.1-2, p.107-117, 2003.

ŽNIDARŠIĆ, 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, 1996.

ZNIDARSIC, A.;FERITI, I.;DROFENIK, M. Effect of additions and oxygen partial pressure on the electromagnetic properties of high frequency MnZn ferrites. **Journal de Physique IV**, v.7, n.C1, p.115-116, 1997.

ZNIDARSIC, A.;LIMPEL, M.;DROFENIK, M. Effect of dopants on the magneticproperties of MnZn ferrites for high-frequency power-supplies. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.31, n.2, p.950-953, 1995.