

Preparación y Caracterización de Ferritas MnZn a Partir de Mezclas de $ZnFe_2O_4$ y $MnFe_2O_4$

P. M. Botta^a, P. G. Bercoff^b, E. F. Aglietti^c, H. R. Bertorello^b, J. M. Porto López^a

^aINTEMA, J.B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata.

e-mail: pbotta@fi.mdp.edu.ar

^bFaMAF, UNC, M. Allende s/n, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba.

e-mail: bercoff@famaf.unc.edu.ar

^cCETMIC, Cno. Centenario y 506 (1897) M.B. Gonnet.

e-mail: aglietti@netverk.com.ar

RESUMEN

Se estudió la síntesis de ferritas de MnZn en tres composiciones diferentes en el sistema $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, con $x=0,50$; $0,65$ y $0,85$, a partir de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$. Con estas espinelas, sintetizadas previamente, se prepararon mezclas íntimas que fueron compactadas en forma de pastillas y sometidas a tratamiento térmico a $1100^\circ C$ en atmósfera de N_2 , durante distintos tiempos. Los materiales así obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos x (DRX), análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD/TG), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además se midieron las densidades de las pastillas sinterizadas, para las tres composiciones estudiadas. Se observó la formación de las fases deseadas para cada caso, con densidades entre un 80 y 85% del valor teórico y propiedades magnéticas que superan el 90% de los valores reportados en literatura. Se comparan estos valores con los correspondientes a estas ferritas preparadas por otros métodos. Se discute el efecto de las variables de procesamiento sobre la morfología y propiedades de los materiales sintetizados.

Palabras claves: Ferritas de MnZn, cerámicos magnéticos, espinelas, mecanoquímica.

Production and Characterization of MnZn Ferrites from $ZnFe_2O_4$ - $MnFe_2O_4$ Mixtures

ABSTRACT

The synthesis of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.5, 0.65$ and 0.85) starting from single ferrites $ZnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$ is studied. Powder mixtures of these spinels were prepared and subsequently, they were compacted and submitted to thermal treatment at $1100^\circ C$ under N_2 atmosphere during several holding times. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential and gravimetric thermal analysis (DTA/TG), vibrating sample magnetometry (VSM) and scanning electron microscopy (SEM). Also the density of the sintered ferrites was determined. For the three studied compositions, the formation of expected mixed ferrites was observed, reaching densities of 80-85% of the theoretical values and magnetic properties that exceeded 90% of the reported data. These values are compared with those corresponding to ferrites synthesized by conventional methods. The effect of processing parameters on the morphology and properties of the obtained materials is discussed.

Keywords: MnZn ferrites, magnetic ceramics, spinels, mechanochemistry.

1 INTRODUCCIÓN

Las ferritas son materiales cerámicos extensamente aplicados como dispositivos de memoria, partículas magnéticas en cintas de grabación y núcleos de transformadores debido a su combinación de baja conductividad eléctrica y alta magnetización, que reducen las pérdidas de energía por corrientes parásitas [1]. Las ferritas blandas presentan una elevada magnetización y bajo campo coercitivo. Por ello estas ferritas se emplean en dispositivos que requieren una rápida magnetización y demagnetización. Además, las ferritas espinelas presentan un amplio rango de propiedades magnéticas en relación con la distribución catiónica en la estructura cristalina y las condiciones empleadas en el método preparativo [1, 2].

Las ferritas de MnZn son ampliamente usadas en electrónica para la fabricación de transformadores, filtros, cabezas grabadoras, etc., debido a sus excelentes propiedades como alta permeabilidad inicial, alta magnetización de saturación, alta resistividad y bajas pérdidas. Las propiedades magnéticas de las ferritas de MnZn se ven afectadas no sólo por las composiciones, aditivos y condiciones de sinterizado, sino también por los materiales de partida [3, 4].

En la actualidad, la preparación de estos materiales se realiza a través de un procesamiento cerámico que generalmente está basado en una reacción en estado sólido, partiendo de óxidos. Este método involucra la molienda fina de los óxidos, seguida de un conformado y una sinterización final a alta temperatura ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) [5]. Se están desarrollando otros métodos alternativos como son: activación mecanoquímica, sol-gel, descomposición de sales y otros métodos por vía húmeda [6-8].

La activación mecanoquímica se ha utilizado en los últimos años como herramienta de síntesis de materiales. Este método es especialmente aplicado en casos donde los reactivos no muestran suficiente reactividad, o cuando se requiere la formación de fases metaestables [9]. La activación mecanoquímica consiste en el tratamiento mecánico de sólidos en molinos de alta energía. Este procesamiento aporta energía mecánica a los sistemas reaccionantes en estado sólido, la cual puede acumularse en deformación plástica de los cristales, producción de defectos cristalinos y generación de superficies. En consecuencia, se producen regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, puede producirse reacción en fase sólida durante el tratamiento mecánico a temperatura ambiente [10] y/o pueden generarse cambios estructurales, reduciéndose la temperatura necesaria de ciertas reacciones [11].

En este trabajo se preparan ferritas blandas de composición variable $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x=0,50$; $0,65$ y $0,85$ utilizando la activación mecanoquímica para la preparación de las ferritas de Mn y de Zn por separado y posterior mezclado de estas fases en las proporciones adecuadas. Se analizan las propiedades fisicoquímicas y magnéticas de los materiales obtenidos.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Obtención de las ferritas ZnFe_2O_4 y MnFe_2O_4

ZnFe_2O_4 :

La preparación de la ferrita de Zn se llevó a cabo por activación mecanoquímica y posterior tratamiento térmico en aire a 700°C de una mezcla de $\text{Zn}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, en relación molar 3:2. Este método se describe en detalle en trabajos previos [12].

MnFe_2O_4 :

Para la preparación de la ferrita de Mn se utilizaron Fe_2O_3 (Mallinckrodt, 98%) y MnO (Aldrich, 99.9%). Con estos reactivos se preparó una mezcla de relación molar 1:1, y se la sometió a tratamiento mecánico de una hora en molino planetario Fritsch Pulverisette 7, utilizando recipientes y bolas de acero al Cr.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis por ATD/TG de las muestras de $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ activadas (sección 3) se establecieron las condiciones del tratamiento térmico requerido para la obtención de la ferrita de Mn. De este modo, se calcinaron aproximadamente 10 g de la mezcla $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ activada, a 1200°C en atmósfera de N_2 durante 1h, utilizando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.2 Mezclado Mecánico de las Ferritas

Se prepararon tres mezclas de ZnFe_2O_4 y MnFe_2O_4 , denominadas B5, B6 y B8, de diferente composición de acuerdo a lo indicado en la Tabla I.

Tabla I. Denominación y composición de las tres muestras estudiadas.

Muestra	Ferrita a obtener	Composición molar de la mezcla de partida
B5	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50% MnFe_2O_4 + 50% ZnFe_2O_4
B6	$\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	65% MnFe_2O_4 + 35% ZnFe_2O_4
B8	$\text{Mn}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Fe}_2\text{O}_4$	85% MnFe_2O_4 + 15% ZnFe_2O_4

Cada una de estas mezclas fue molida en el molino planetario, utilizando recipientes y bolas de Si_3N_4 en una relación de masas de medios moledores a polvo igual a 4; la velocidad de rotación de los recipientes de molienda fue de 1000 rpm. La molienda se llevó a cabo en seco durante 2 minutos y

posteriormente en húmedo (mediante el agregado de alcohol isopropílico) por 10 minutos más. Luego las mezclas fueron secadas en estufa a 80°C.

Las condiciones de molienda empleadas fueron elegidas con la intención de producir un mezclado íntimo de los componentes, pero sin ocasionarles daño estructural. Con los primeros 2 minutos de tratamiento en seco se pretende homogeneizar los tamaños de partícula de ambas ferritas, mientras que con el tratamiento en húmedo se pretende lograr un mezclado eficiente de las fases.

Las mezclas B5, B6 y B8 fueron caracterizadas por DRX y VSM.

2.3 Tratamientos Térmicos

Los polvos de cada una de las mezclas se compactaron por prensado uniaxial a 200 Kg/cm² en pastillas de 6 mm de diámetro por 1-2 mm de altura. Estas pastillas se calcinaron a 1100°C bajo atmósfera de N₂ durante tiempos de 1 y 4 h. Los materiales obtenidos se analizaron por DRX, VSM y SEM.

2.4 Técnicas de Caracterización

Los análisis por DRX se realizaron empleando un difractómetro Philips PW1830 con radiación de CoK α . Para los análisis térmicos se utilizó un equipo Shimadzu con un analizador TA50-WSI, usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los análisis por VSM fueron efectuados en un magnetómetro LakeShore 7300. Las observaciones por SEM se hicieron en un equipo Philips 505, sobre las superficies de fractura de las pastillas metalizadas con Au previamente. Finalmente las densidades de las pastillas fueron determinadas por inmersión en agua, utilizando el método de Arquímedes.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los análisis por ATD/TG de la mezcla MnO-Fe₂O₃, realizados hasta 1200°C en atmósfera de aire. Se observa por ATD una ancha banda exotérmica entre 300°C y 700°C que se corresponde con el aumento de masa observado por TG. Alrededor de 1050°C puede verse un pico endotérmico en ATD a la vez que una disminución de masa en TG. La banda exotérmica podría atribuirse a la oxidación parcial del MnO a Mn₂O₃ mientras que el pico endotérmico correspondería a la descomposición de este óxido. La hipótesis de oxidación de Mn²⁺ a Mn³⁺ fue confirmada luego de realizar un difractograma de rayos X a una muestra tratada en condiciones similares, pero sólo hasta 800°C, en el que se observó la presencia de Mn₂O₃ y Fe₂O₃.

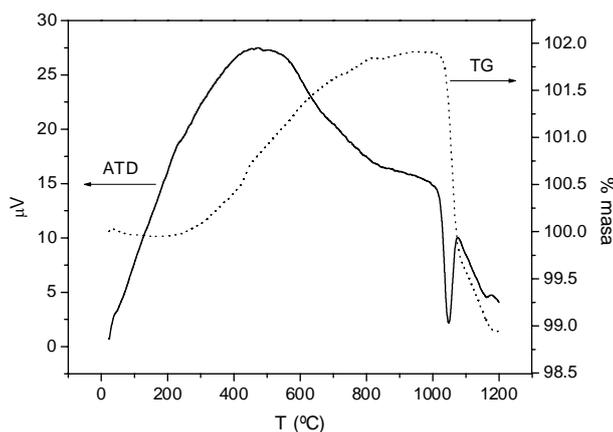


Figura 1: Curvas de ATD/TG en aire de la mezcla MnO-Fe₂O₃ activada 1h.

Luego de realizar un análisis por ATD de la misma mezcla en atmósfera de N₂ se observó por DRX que la muestra resultante estaba compuesta únicamente por la ferrita de Mn (figura 2). Se concluyó que la forma de obtener esta fase a partir de la mezcla MnO-Fe₂O₃ activada, es realizando el tratamiento térmico a 1200°C en atmósfera de N₂, para evitar la oxidación del MnO.

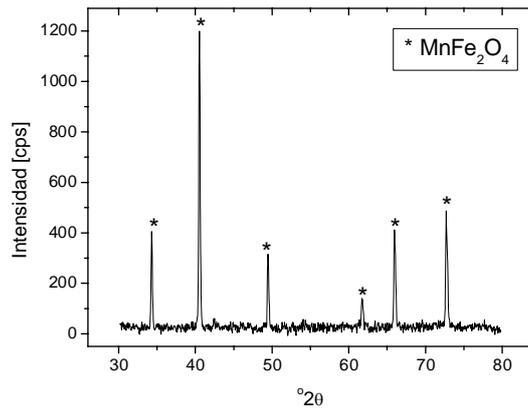


Figura 2: Diagrama de DRX de la ferrita de Mn sintetizada.

En la figura 3 pueden verse los difractogramas de las muestras B5, B6 y B8, preparadas por mezclado mecánico de ZnFe₂O₄ y MnFe₂O₄. Para las tres composiciones se observan patrones de difracción que revelan una buena cristalinidad de ambas ferritas. Esto indica que el tratamiento mecánico durante el mezclado no produjo cambios significativos sobre las estructuras de estas ferritas.

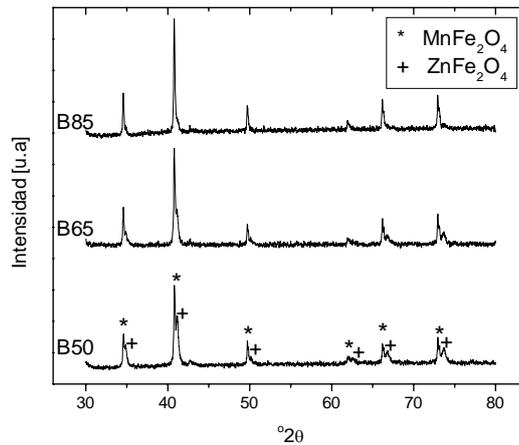


Figura 3: Diagramas de DRX de las muestras B5, B6 y B8 sin calcinar.

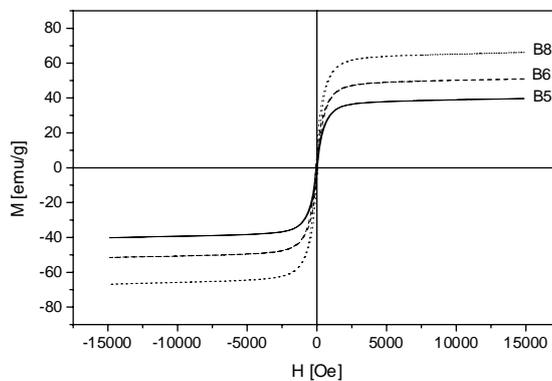


Figura 4: Ciclos de histéresis de las muestras B5, B6 y B8.

En los ciclos de histéresis (fig. 4) se observa el aumento de la magnetización de saturación, M_s , en función del contenido de Mn, como era de esperar de acuerdo las propiedades magnéticas de ambas ferritas.

Teniendo en cuenta los porcentajes en masa de $MnFe_2O_4$ de cada una de las muestras puede calcularse el valor de M_s por gramo de $MnFe_2O_4$. Esto da entre 78 y 79 emu/g para las tres composiciones, muy cercano al valor teórico reportado a temperatura ambiente (78.5 emu/g), lo cual confirma que la estructura cristalina de esta fase no ha sido alterada por la molienda.

La figura 5 muestra los diagramas de DRX para las muestras B5, B6 y B8 calcinadas a 1100°C durante 1 y 4h. Para una hora de tratamiento, ya se observa para las tres composiciones la presencia de una sola fase, lo que revela la formación de la ferrita mixta correspondiente. Es decir, que el tratamiento térmico de las mezclas de $ZnFe_2O_4$ y $MnFe_2O_4$ produce la reacción química generando la ferrita mixta que corresponde a la composición de la mezcla reactiva.

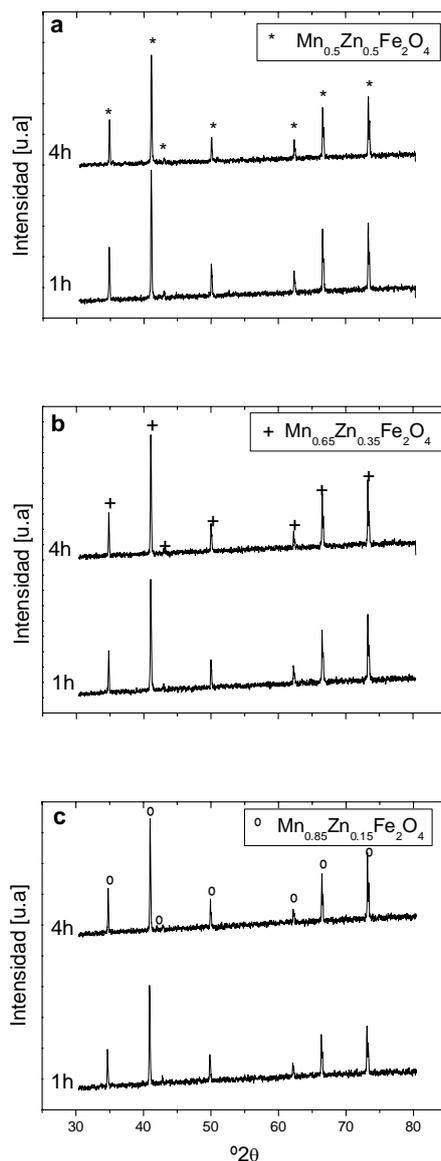


Figura 5: Diagramas de DRX de las muestras B5 (a), B6 (b) y B8 (c) calcinadas a 1100°C durante 1 y 4h.

Estos resultados se ven confirmados por los valores de M_s extraídos de las magnetometrías (Tabla II). Se observa en general que el tiempo de calcinación no produce un aumento de los valores de M_s .

Tabla II: Magnetización de saturación medida para las muestras calcinadas por distintos tiempos.

Muestra	<i>Ms</i> [emu/g]	% <i>Ms</i> teórica
B5 1100 1h	53,5	89,2
B5 1100 4h	53,3	88,8
B6 1100 1h	74,4	96,6
B61100 4h	73,7	95,7
B81100 1h	84,6	98,4
B81100 4h	83,1	96,6

En la figura 6 pueden verse las micrografías obtenidas por SEM de las muestras B5, B6 y B8 calcinadas a 1100°C durante 4h. Se observa una microestructura homogénea con un tamaño de grano promedio de 5 µm. Además puede advertirse un mayor grado de sinterización a medida que el contenido de Mn del material aumenta. Esto podría indicar una dependencia entre el sinterizado de estos materiales con la relación Mn/Zn.

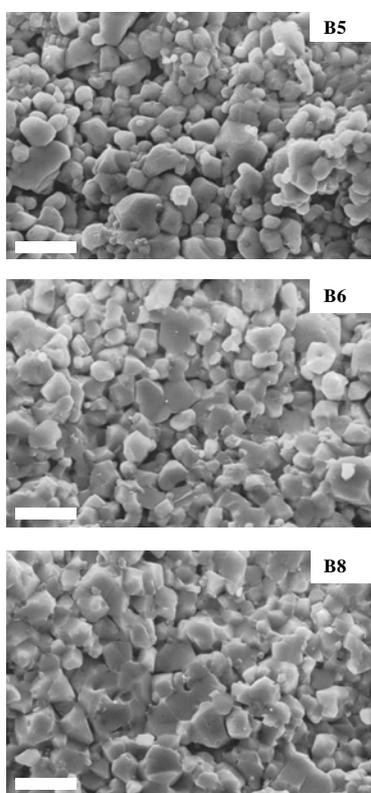


Figura 6: Fotografías SEM de las muestras B calcinadas a 1100°C por 4 horas. Barra: 10µm.

Las medidas de densidad para estas pastillas dieron valores entre 80 y 85 % respecto de las densidades teóricas.

El análisis por microsonda electrónica de los perfiles de las pastillas sinterizadas reveló un contenido de Zn constante en todo el volumen del material, lo que indica que no existe pérdida de este metal por evaporación. Esto es importante porque permitiría realizar el sinterizado a temperaturas mayores, lo cual podría resultar en densidades más elevadas.

4 CONCLUSIONES

Se han determinado las condiciones de preparación de la ferrita $MnFe_2O_4$ consistentes en la activación mecanoquímica de una mezcla $MnO-Fe_2O_3$ y posterior tratamiento térmico a 1200°C en atmósfera inerte. Se ha establecido una metodología de síntesis para ferritas blandas del sistema $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, con

$0,1 < x < 1$, a partir del mezclado mecánico de las ferritas de Zn y Mn puras y su posterior reacción a 1100°C en atmósfera de N₂.

Los materiales obtenidos por este método presentan propiedades magnéticas buenas para ferritas blandas. El sinterizado durante 4h a 1100°C resultó en densidades no muy elevadas; sin embargo, en este tratamiento no se observa pérdida de Zn, lo cual permitiría elevar la temperatura de sinterizado mejorando los valores de densidad y las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de Fundación Antorchas y Agencia Córdoba Ciencia (PICT 34002232-300).

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] SMIT, J., WIJN, H.P.J., *Ferrites*, Amsterdam, J. Wiley & Sons, 1959, pp.136.
- [2] SEPELÁK, V., TKÁCOVÁ, K., BOLDYREV, V.V, *Physica B*, v. 234-36, pp. 617, 1997.
- [3] RAZZITE, A., JACOBO, S., FANO, W., *Journal of Applied Physics*, v. 87, pp. 6232, 2000.
- [4] ROZMAN, M., DROFENIK, M., *Journal of the American Ceramics Society*, v. 81, pp. 1757, 1998.
- [5] ROSALES, M.I., PLATA, A.M., NICHÓ, M.E., *et al*, *Journal of Materials Science*, v. 30, pp. 4446, 1995.
- [6] FATEMI, D.J., HARRIS, V.G., BROWNING, V.M., *et al*, *Journal of Applied Physics*, v. 83, pp. 6867, 1998.
- [7] KIM, W.C., PARK, S.I., KIM, S.J., *et al*, *Journal of Applied Physics*, v. 87, pp. 6241, 2000.
- [8] VERMA, A., GOEL, T.C., MENDIRATTA, R.G., *et al*, *Materials Science and Engineering B*, v. 60, pp. 156, 1999.
- [9] E. GAFFET, F. BERNARD, J. NIEPCE, *et al*, *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, pp. 305, 1999.
- [10] TAKACS, L., *Materials Research Forum*, v. 269-272, pp. 513, 1998.
- [11] SCHAFFER, G.B., MCCORMICK, P.G., *Metallic Transactions A*, v. 22, pp. 3019, 1991.
- [12] BOTTA, P.M., AGLIETTI, E.F., LÓPEZ, J.M.P., “Mecanosíntesis de Franklinita (ZnFe₂O₄) a partir de Mezclas Zn-Fe₂O₃”; *Actas Jornadas SAM-CONAMET*, 2001.