

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HEXAFERRITAS DE BARIO



Daniel Mauricio Muñoz Arboleda

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HEXAFERRITAS DE BARIO

Daniel Mauricio Muñoz Arboleda

Proyecto de Grado presentado
como requisito parcial para optar
el título de Ingeniero Físico.

DIRECTORA

Dra. Sonia Gaona Jurado

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2003**

*A Dios, a mis padres y hermanos quienes me
enseñaron a vivir la verdad.
A mi familia y amigos. A Pipe por toda la
alegría y las risas detrás de estas hojas.
Por la paz, la verdad ... los sueños.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi sincera gratitud a:

- La Doctora Sonia Gaona por su dedicación, orientación y valiosos consejos al dirigir y llevar a feliz término este trabajo. Por su amistad y voluntad, por los conocimientos impartidos y por confiar en mis capacidades.
- Al grupo CYTEMAC, del departamento de Física por el apoyo de espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo, especialmente al Doctor Jorge Rodríguez por su importante apoyo, sus conocimientos e interés en el proyecto, como también por la dirección en la fase inicial del trabajo y en la síntesis de la materia prima. A la profesora Claudia Villaquirán por sus aportes. A todos los profesores del Departamento de Física por los conocimientos impartidos y contribuir a mi formación científica y profesional.
- Al Profesor Germán Pérez de la Universidad del Valle, por su gentil colaboración en la toma de los espectros Mössbauer y por los conocimientos impartidos. A la profesora Cruz Marina Torres, de la Universidad del Cauca por la toma de los espectros infrarrojos. A Patricia Mosquera, de la unidad de microscopía, por su invaluable asistencia y paciencia durante la observación y la toma de micrografías.
- A todos mis compañeros y amigos, por su comprensión y los momentos brindados, no solo en la Universidad sino en el cotidiano vivir. A Anita, Andrés “Neneto”, Caya, Mitchel, Rafa, Blaschky, Chanchis, Marithza y los demás. ¡Al fin funcionan las anilinas!
- A la Universidad del Cauca por brindarme las herramientas necesarias para construir el camino que elegí caminar, porque dentro de la institución pude crecer personal y profesionalmente.
- Especialmente a mi familia, a mis padres Diego y Alma y a mis hermanos porque son mi soporte, vital para cumplir este sueño. Gracias de corazón por dejarme ser.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II. MAGNETISMO	5
2.1	<i>Aspectos generales</i>	5
2.2	<i>Materiales magnéticos</i>	7
2.2.1	Susceptibilidad magnética y magnetización	10
2.2.2	Diamagnetismo.	12
2.2.3	Paramagnetismo.	13
2.2.4	Ferromagnetismo.	15
2.2.5	Dominios ferromagnéticos	16
2.2.6	Curvas de histéresis	22
2.2.7	Ferrimagnetismo	23
2.3	<i>Hexaferrita de bario</i>	26
2.3.1	Estructura cristalina	26
2.3.2	Momentos magnéticos de la hexaferrita de bario	28
2.3.3	Propiedades magnéticas de la hexaferrita de bario	29
2.4	<i>Aplicaciones.</i>	30
2.4.1	Aplicaciones de las ferritas	33
2.4.2	Aplicaciones de las hexaferrita de bario	35
2.4.3	Registro Magnético	37
CAPITULO III. SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA	43
3.1	<i>Elección de los métodos de síntesis.</i>	43
3.2	<i>Proceso Pechini</i>	44
3.3	<i>Método de Precipitación Controlada (MPC)</i>	45

CAPITULO IV. SÍNTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO	49
4.1 <i>Síntesis de óxidos de hierro</i>	49
4.1.1 Curvas de valoración potenciométrica	50
4.1.2 Sistema Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	51
4.1.3 Sistema Nitrato Férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	53
4.2 <i>Selección de los precursores</i>	54
4.3 <i>Preparación de Hexaferritas de Bario</i>	55
4.3.1 Sistema Nitrato de Bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	57
4.3.2 Sistema Acetato de Bario ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)	58
CAPITULO V. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	59
5.1 <i>Espectroscopia Infrarroja (FTIR)</i>	60
5.1.2 Óxidos de hierro	60
5.2 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	63
5.2.1 Óxidos de hierro	63
5.2.2 Hexaferrita de Bario	68
5.3 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	77
5.3.1 Óxidos de hierro	77
5.3.2 Hexaferrita de Bario	79
5.4 <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	87
CONCLUSIONES	99
REFERENCIAS	102
Anexo A. Construcción de un Dosificador Automático	105
Anexo B. Pigmentos de Óxido de hierro	111
Anexo C. Publicaciones.	114
Anexo D. Estrategias de Proyección y Continuación.....	115

LISTADO DE FIGURAS

- Figura 2.1 Movimiento orbital y movimiento de espín.
- Figura 2.2 Interpretación del espín. (a) $S=0$ (b) $S=1$ (c) $S=2$
- Figura 2.3 Orbita del electrón para el modelo atómico de Bohr.
- Figura 2.4 Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura.
- Figura 2.5 Reducción de la energía magnetostática.
- Figura 2.6 Modelo de una pared de dominio de Bloch y una pared de Néel.
- Figura 2.7 Dependencia del inverso de la susceptibilidad.
- Figura 2.8 Integral de intercambio para metales de transición.
- Figura 2.9 Curvas de magnetización.
- Figura 2.10 Ciclo de histéresis.
- Figura 2.11 Conductas magnéticas.
- Figura 2.12 Estructura magnética de la espinela inversa ferrimagnética.
- Figura 2.13 Estructura de los bloques R y T de ferritas hexagonales.
- Figura 2.14 Celda unitaria de la hexaferrita de bario. $BaFe_{12}O_{19}$
- Figura 2.15 Estructura magnética de la hexaferrita de bario BaM.
- Figura 2.16 Dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano .
- Figura 2.17 Ferrita como imán permanente en un parlante.
- Figura 2.18 Tecnología Rolling para producir rotores de magnetización radial.
- Figura 2.19 Ciclo de histéresis cuadrada.
- Figura 2.20 Cabeza de lectura / escritura.
- Figura 2.21 Registro digital longitudinal.
- Figura 2.22 Registro magnético perpendicular.
- Figura 3.1 Curva típica de valoración potenciométrica.
- Figura 4.1 Colores y tonos en obtenidos en solución en función del pH.

- Figura 4.2 Curvas de valoración potenciométrica sistema FeSO_4 .
- Figura 4.3 Curvas de valoración potenciométrica sistema FeSO_4 adición de HNO_3 .
- Figura 4.4 Curvas de valoración potenciométrica sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- Figura 4.5 Diagrama de flujo para la síntesis de hexaferrita de bario.
- Figura 4.6 Curvas de valoración para el sistema nitrato de bario adición de HNO_3 .
- Figura 4.7 Curvas de valoración potenciométrica para el sistema acetato de bario.
- Figura 5.1 Espectros infrarrojo y listado de bandas para los óxidos de hierro.
- Figura 5.2 Patrones PDF de: (a) Magnetita (b) Maghemita (c) Goethita.
- Figura 5.3 DRX FeSO_4 0.01M pH=9.46
- Figura 5.4 DRX FeSO_4 0.1M pH=9.98
- Figura 5.5 DRX FeSO_4 0.1M pH=8.15
- Figura 5.6 DRX Método coprecipitación (MPC) Sulfato ferroso – Nitrato de bario.
- Figura 5.7 Patrones PDF de: (a) hexaferrita de bario (b) BaSO_4 (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- Figura 5.8 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario 0.1M pH=8.27 – 700°C 1h.
- Figura 5.9 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario desde 750°C a 950°C 3h.
- Figura 5.10 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario pH=5.24 1100°C 2h 3°C/min.
- Figura 5.11 DRX Proceso Pechini. Sulfato ferroso – Nitrato de bario.
- Figura 5.12 DRX Nitrato férrico – Acetato de bario pH=8.30 925°C 6h.
- Figura 5.13 DRX Nitrato férrico – Acetato de bario 0.05M pH=8.9 - 1000°C 3h.
- Figura 5.14 DRX Nitrato férrico – Acetato de bario 0.1M pH=9.34 - 1000°C 3h.
- Figura 5.15 Micrografías electrónicas para de los óxidos de hierro.
- Figura 5.16 TEM 0.1M pH=8.27 a temperatura ambiente, 500°C y 1000°C.
- Figura 5.17 TEM 0.1M pH=8.00 temperatura ambiente - tercer lavado ETOH.
- Figura 5.18 TEM Proceso Pechini 0.1M pH=10.02 600°C y 0.3M pH=9.10 900°C.
- Figura 5.19 Cambio morfológico de las partículas a diferentes tratamientos térmicos
- Figura 5.20 Micrografía por TEM del sistema Nitrato férrico – Acetato de bario (Ba/Fe=12)
- Figura 5.21 TEM de las partículas de BaM a 925°C 6h y 1000°C 3h.
- Figura 5.22 Espectros Mössbauer típicos. Medición de parámetros hiperfinos.

- Figura 5.23 Evolución de los espectros Mössbauer a distintos valores de temperatura.
- Figura 5.24 Espectros Mössbauer de la muestra 0.1M pH=8.27 a diferente temperatura.
- Figura 5.25 Espectros Mössbauer de los materiales preparados por Proceso Pechini.
- Figura 5.26 Espectro Mössbauer de la hexaferrita de bario sintetizada.
- Figura 5.27 Identificación de las subredes magnéticas.
- Figura A1 Componentes de un motor paso a paso.
- Figura A2 Secuencia tipo wave drive para un motor paso a paso.
- Figura A3 Diagrama de programación para el caso: Adición de Precipitante.
- Figura A4 Diagrama de programación para el caso: Succión de Precipitante.
- Figura A5 Panel de control. Fotografía del dosificador automático construido.
- Figura B1 Vista general de los pigmentos obtenidos a partir de óxidos de hierro.
- Figura B2 Colores obtenidos a partir de óxido de hierro. Relación de muestras.
- Figura B3 Catálogo de los óxidos de hierro aplicados en cerámica.

RESUMEN

Mucha de la tecnología existente hoy en día está basada en las propiedades magnéticas que presentan los materiales. En las últimas décadas el estudio de materiales magnéticos ha experimentado una ola de actividad e innovación. La ciencia de los materiales, la síntesis y la caracterización de ellos mismos ha representado un campo abierto de posibilidades, pues cada investigación es un nuevo aporte a la ciencia dirigida a una aplicación industrial.

Entre los cerámicos magnéticos se encuentra un material que representa gran interés científico industrial: Las hexaferritas de bario. Las hexaferritas de bario son óxidos ferrimagnéticos que ofrecen diversas aplicaciones tales como construcción de imanes permanentes, dispositivos microondas, fabricación de memorias y registros magnéticos.

En la síntesis de materiales, parámetros tales como la naturaleza, el conformado final, tamaño de partícula y morfología, entre otras, determinan la aplicación tecnológica del material sintetizado. Existen diversos métodos de síntesis que favorecen una u otra de las características exigidas para una aplicación particular. Algunos de estos métodos son mas complejos, tienen ventajas e inconvenientes siendo necesario hacer estudios sistemáticos sobre la conveniencia de un método particular de síntesis tanto desde el punto de vista económico como de los resultados que ofrece; de esta forma se tiene un problema que se debe enfrentar para poder ofrecer un producto de calidad útil y competitivo en la industria de los materiales.

ABSTRACT

The technology that exist in the moment is based on the magnetic properties that present the materials. In the last decades the study of magnetic materials has experimented a great activity and innovation. The science of the materials, the synthesis and the characterization of themselves have represented an open field of possibilities, because each investigation is a new contribution to the science leading to industrial application.

There is a magnetic ceramic that represents great industrial scientific interest: The barium ferrite. The barium ferrite is a ferrimagnetic oxide that offer many applications like for instance, the construction of permanent magnets, devices microwaves, production of memories and magnetic registers.

In the synthesis of materials, parameters such as the nature, the final processing, particle size and morphology, among other, determine the technological application of the synthesized material. There are many synthesis methods that favor an or another of the characteristics demanded for a particular application. Some of these methods are complex, having advantages and inconveniences being necessary to make systematic studies so much about the convenience of a method particular of synthesis from the economic point of view and the results that they offer; this way exists a problem that should be solved to be able to offer an useful and competitive product of quality in the industry of the materials.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La historia de los materiales magnéticos es antigua; las extrañas propiedades de la magnetita (un cerámico magnético) han sido relacionadas con los sucesos militares en el régimen del antiguo emperador Chino Huang-Ti, 2600 años a. de C. La palabra magneto deriva de la palabra griega usada para indicar los depósitos de magnetita que abundaban en la colonia de Magnesia. El primer estudio del magnetismo es el libro “De Magnete” por W. Gilbert, publicado en 1600, el siguiente desarrollo teórico ocurrió en 1825, cuando H.C Oersted reportó que un campo magnético puede ser producido por corrientes eléctricas. Este descubrimiento abrió las puertas a las primeras aplicaciones del magnetismo, dando lugar a descubrimientos, modelos y teorías que aun están en construcción, pero que afirman que toda la variedad de materiales magnéticos y sus propiedades son originados principalmente por tres elementos “ferromagnéticos”: hierro, cobalto y níquel.

Mucha de la tecnología que usamos a diario está compuesta de materiales magnéticos. En nuestra sociedad el uso de ellos es tan elevado que ha sido necesario un perfeccionamiento de estos curiosos materiales. La exigencia de la tecnología moderna ha sobrepasado las posibilidades que ofrecen los materiales que se encuentran en la naturaleza, lo que ha llevado a un fuerte desarrollo en la línea de la síntesis de nuevos materiales. Así, en los últimos años se ha iniciado una etapa de progreso tecnológico que conduce, a un ritmo acelerado, no solo al descubrimiento de nuevos materiales magnéticos, sino al mejoramiento de las técnicas de preparación de los mismos y a la comprensión de los fenómenos que estos traen consigo. Dentro del

grupo de los llamados nuevos materiales magnéticos se encuentran los cerámicos magnéticos que, por sus propiedades y aplicaciones han entrado a reinar en la denominada nanotecnología.

Durante los últimos 50 años, los cerámicos magnéticos o “ferritas” han sido empleados en cantidad de aplicaciones. Por ejemplo, en un automóvil existen al menos 20 motores dc para diferentes operaciones; los cuales son construidos con elementos de ferrita. Igualmente sistemas de distribución de potencia, como transformadores, y aplicaciones de audio y video para almacenar y leer información están basadas en las propiedades que presentan los cerámicos magnéticos. Los primeros 28 años de producción de ferritas para discos magnéticos movieron industrialmente 100 billones de dólares, sin contar las demás aplicaciones en las que se emplean hoy en día. ^[1]

La comprensión fenomenológica de las ferritas es compleja debido a que en este material en particular se unen dos áreas: la microestructura cerámica y los fenómenos magnéticos. La microestructura cerámica, formada como resultado de procesos fisicoquímicos, es afectada por un gran número de variables desde el momento mismo de la síntesis como del procesamiento. Por otro lado, las propiedades magnéticas son estudiadas a partir de la naturaleza mecano-cuántica, lo que hace de estos materiales un tópico de difícil comprensión.

Dentro de los cerámicos magnéticos se ubican una serie de compuestos que, de acuerdo con sus características y propiedades, son destinados a un tipo de aplicación específica. Uno de estos sistemas es la hexaferrita de bario. Las hexaferritas o ferritas hexagonales, son óxidos ferrimagnéticos de gran importancia comercial y de interés industrial debido a su desempeño en diversas aplicaciones, principalmente como medio de registro magnético de alta densidad. En este trabajo se reportan los resultados del estudio de la síntesis y caracterización de un tipo particular de ferritas,

las hexaferritas de bario, obtenidos en el laboratorio del grupo de investigaciones CYTEMAC.

El contenido del presente documento se hizo planeando una estructura que facilitara la comprensión y secuencia de los temas tratados. Así, el capítulo II hace un recorrido sobre los tópicos de magnetismo que incumben a uno de los objetivos del documento, esto es, el magnetismo en la hexaferritas de bario, sus propiedades estructurales y magnéticas.

Teniendo en cuenta que hoy en día se trabaja dentro de los laboratorios especializados con una amplia gama de métodos de síntesis, el capítulo III fue destinado a hacer una revisión sobre algunos de los métodos convencionales, dando énfasis al reporte de las principales características de los métodos utilizados en el trabajo que se reporta en este documento.

El cuarto capítulo consigna los procesos y resultados que se dieron durante la síntesis de la hexaferrita de bario. Como primer paso, la elección de los precursores, que conllevó a un estudio de la síntesis de los óxidos de hierro, como segundo paso la síntesis de la hexaferrita de bario.

Después de sintetizado el producto obtenido debe ser caracterizado, para poder estudiar sus propiedades. Aun cuando existen varias técnicas de caracterización estructural, magnética y morfométrica, no es posible y/o relevante trabajar con todas ellas. El capítulo V hace una revisión sobre el objetivo del empleo de las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopia Mössbauer. Los resultados de las caracterizaciones realizadas y los respectivos análisis son el tema tratado en esta sección.

Finalmente, las conclusiones obtenidas a partir de cada uno de los procesos seguidos y de los resultados obtenidos son resumidas al final del documento.

Se incluyeron algunos anexos en donde se reportan resultados de la construcción de un equipo de dosificación automática empleado en el Método de Precipitación Controlada (MPC) (Anexo A), como también la fabricación de pigmentos a base de óxido de hierro (Anexo B). Estos resultados son importantes y se debe enmarcar su proyección e impacto, razón por la cual son incluidos en el presente trabajo aunque no hacían parte de los objetivos planteados. Por último se consignan algunas publicaciones realizadas (Anexo C) y la propuesta de proyección y continuación (Anexo D).

CAPITULO II

MAGNETISMO

2.1 Aspectos Generales.

El fenómeno del magnetismo se conoce desde tiempos antiguos. La palabra *magneto* deriva del nombre de la antigua colonia griega Magnesia (actual Turquía) donde la magnetita abundaba 600 años antes de Cristo. La piedra imán o magnetita (Fe_3O_4), un óxido de hierro que tiene la propiedad de atraer los objetos de hierro, ya era conocida por los griegos, los romanos y los chinos, quienes la usaban para la fabricación de brújulas. [1]

La magnetita, comúnmente de color negro intenso, es relativamente abundante en la naturaleza. Se encuentra diseminada como mineral asociado a rocas ígneas y metamórficas. Los mayores depósitos de magnetita del mundo se encuentran en el norte de Suecia aunque hay yacimientos importantes en Noruega, Rumania, la antigua Unión Soviética, Sudáfrica y Estados Unidos. [1]

Durante siglos el conocimiento que se tenía sobre el magnetismo fue entregado a la fabricación de brújulas y a los tradicionales pigmentos usados en pinturas, linóleo, textiles, vidrios convencionales y vidrios cerámicos. Incluso en tiempos remotos, la magnetita fue utilizada como pigmento en obras rupestres. Un ejemplo de esto son las pinturas de las cuevas de Altamira, en España, que datan entre los años 15000 a 10000 a. de C. [2]

El estudio del magnetismo fue motivado por los “asombrosos” efectos que causaba la magnetita cuando se acercaba a un pedazo de hierro, pero no fue sino hasta el año 1269 cuando empezó el desarrollo de la física del magnetismo, gracias a un ingeniero Francés, Pierre de Maricourt, alias Petrus Peregrinus, quien realizó importantes

investigaciones sobre el “misterioso” funcionamiento de los imanes [1]. Sus descubrimientos no se superaron en casi 300 años, hasta que el físico y médico británico William Gilbert publicó su libro, *De magnete* en 1600. Gilbert aplicó métodos científicos al estudio de la electricidad y el magnetismo observando que la Tierra también se comporta como un imán gigante, y a través de una serie de experimentos investigó y refutó varios conceptos incorrectos sobre el magnetismo aceptados en la época. [1]

Posteriormente, en 1750, el geólogo británico John Michell inventó una balanza que fue utilizada para estudiar las fuerzas magnéticas y demostró que la atracción o repulsión entre dos polos magnéticos disminuye a medida que aumenta el cuadrado de la distancia entre ellos. El físico francés Charles de Coulomb, que había medido las fuerzas entre cargas eléctricas, verificó posteriormente la observación de Michell con una gran precisión. Fue entonces cuando empezó a relacionarse los fenómenos magnéticos con los eléctricos llevando a que a principios del siglo XIX se investigarán simultáneamente las teorías de la electricidad y el magnetismo.

En 1819, el físico danés Hans Christian Oersted llevó a cabo un importante descubrimiento al observar que una aguja magnética podía ser desviada por una corriente eléctrica. Este descubrimiento, que mostraba una conexión entre la electricidad y el magnetismo, fue desarrollado por el científico francés André Marie Ampère, que estudió las fuerzas entre cables por los que circulan corrientes eléctricas, y por el físico francés Dominique François Arago, que magnetizó un pedazo de hierro colocándolo cerca de un cable recorrido por una corriente. En 1831, el científico británico Michael Faraday descubrió que el movimiento de un imán en las proximidades de un cable induce en éste una corriente eléctrica; este efecto era inverso al hallado por Oersted. Así, Oersted demostró que una corriente eléctrica crea un campo magnético, mientras que Faraday demostró que puede emplearse un campo

magnético para crear una corriente eléctrica. La unificación plena de las teorías de la electricidad y el magnetismo se debió al físico británico James Clerk Maxwell quien hacia la segunda mitad del siglo XIX predijo la existencia de ondas electromagnéticas y estableció las cuatro ecuaciones fundamentales del electromagnetismo. [1]

Todo este desarrollo estuvo acompañado de estudios encaminados al entendimiento del origen atómico y molecular de las propiedades magnéticas de la materia. Se mostraron grandes avances tanto a nivel teórico como de aplicación [2] y esfuerzos comunes de la comunidad científica, hicieron posible que hoy en día se conozcan gran cantidad de fenómenos magnéticos que tienen impacto industrial de enmarcadas características. [2]

2.2 Materiales magnéticos.

Todas las sustancias presentan efectos magnéticos, desde las gaseosas y líquidas hasta las sólidas, en donde la cercanía entre átomos y moléculas produce efectos mas fuertes y notorios. [3]

El magnetismo, producido por el giro de los electrones alrededor del núcleo y alrededor de su propio eje, se manifiesta por fuerzas magnéticas que, dependiendo de parámetros cooperativos ente átomos y electrones, dan lugar a comportamientos específicos en la materia. Por tanto, los dos mecanismos electrónicos de movimiento atómico (orbitoide y giratorio) explican el caracter magnético de las diversas formas de materia, ya que no existe en verdad una sustancia no magnética. [3]

En 1905, el físico francés Paul Langevin desarrolló una teoría sobre la variación con la temperatura de las propiedades magnéticas de algunas sustancias, teniendo en cuenta la estructura atómica de la materia. Dicha teoría se convirtió en el primer intento de describir las propiedades macroscópicas a partir de las propiedades de los electrones

y los átomos. Mas tarde Ernst Weiss amplió la teoría de Langevin y postuló un modelo basado en campos magnéticos internos, a los que denominó moleculares. [3]

De acuerdo con los resultados teóricos y experimentales, los materiales magnéticos se clasifican siguiendo distintos criterios, como la respuesta con la aplicación de un campo magnético y la reacción frente a cambios térmicos.

La clasificación de los materiales magnéticos se perfeccionó cuando los físicos estadounidenses Samuel Abraham Goudsmit y George Eugene Uhlenbeck mostraron en 1925 que los electrones tienen espín (asociado al movimiento electrónico en su propio eje) y se comportan como pequeños imanes con un “momento magnético” definido. Posteriormente, Stern y Gerlach, realizaron un experimento, midiendo el espín del electrón y confirmando la teoría anterior. [1] Existen dos tipos de momento angular que son relacionados con dos tipos de movimiento atómico: el movimiento angular orbital y el movimiento angular de espín, tal como muestra la figura 2.1. El momento angular final de una partícula es una combinación de los dos momentos de espín y orbital.

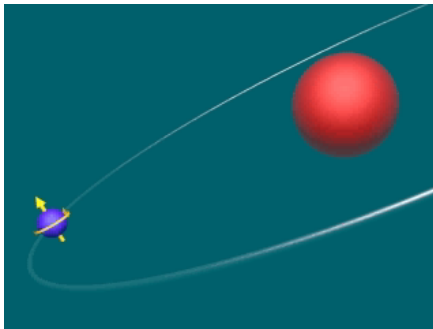


Figura 2.1 Movimiento orbital y movimiento de espín.

La teoría cuántica afirma que el momento angular de espín sólo puede adoptar determinados valores discretos. Estos valores discretos se expresan como múltiplos enteros o semienteros de la unidad fundamental de momento angular, $h/2\pi$ (\hbar), donde h es la constante de Planck ($h=6.626\times 10^{-34}$ julios·segundo). [3]

El modo de imaginarse el espín es representando a las partículas girando sobre su eje, sin embargo esto no se puede interpretar literalmente, pues conduciría a entendimientos erróneos, ya que la mecánica cuántica afirma que las partículas no tienen ningún eje bien definido. En realidad lo que indica el espín es cómo se “observa” la partícula desde distintas direcciones, así, una partícula de espín 0 ($S=0$) es como un punto, parece la misma desde diferentes marcos de referencia. Una partícula de espín 1 ($S=1$) es como una flecha, parece diferente desde distintas direcciones y para observarse de la misma forma es necesario un giro completo (360°). Las partículas de espín 2 ($S=2$) son como flechas de dos cabezas, parece la misma si se gira media vuelta (180°), tal como muestra la figura 2.2. Igualmente partículas de espines mas altos se verán idénticas si se giran una fracción mas pequeña de media vuelta. Existen algunas partículas que para verlas idénticas deben girarse dos vueltas completas, es decir, tienen un espín $\frac{1}{2}$, el electrón es una de ellas. [4]

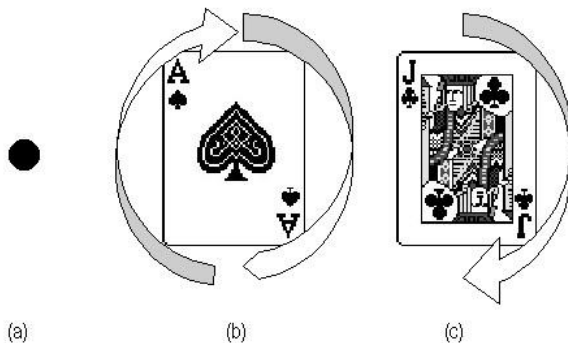


Figura No 2.2 Interpretación del espín.
(a) $S=0$ (b) $S=1$ (c) $S=2$

A partir de todos los estudios anteriores se dió una primera clasificación de los materiales magnéticos: diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos, con el diamagnetismo y el paramagnetismo siendo determinados como efectos débiles. El parámetro fundamental de distinción entre ellos es la “susceptibilidad magnética”; que puede ser interpretado como la respuesta del material a la presencia de un campo magnético externo. Así, las sustancias diamagnéticas son repelidas por un campo magnético, por lo que tienen susceptibilidad negativa, mientras que las sustancias paramagnéticas son atraídas por un campo, teniendo susceptibilidad positiva.

2.2.1 Susceptibilidad magnética y Magnetización.

Un campo magnético produce líneas de fuerza que penetran el medio al cual se aplica el campo. La densidad de estas líneas de fuerza se denomina densidad de flujo magnético, B . En el vacío, el campo magnético externo aplicado, H , y la densidad de flujo magnético se relacionan a través de la permeabilidad del vacío, μ_0 ($\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ Wb.A⁻¹m⁻¹).

$$B = \mu_0 H$$

Si un material magnético se coloca en un campo (H), puede aumentar o disminuir la densidad del flujo (B). Los materiales diamagnéticos reducen la densidad de las líneas de fuerza y los materiales paramagnéticos aumentan la densidad del flujo. [5]

La respuesta magnética de una muestra sometida a un campo magnético se denomina **magnetización** (M) y está relacionada con la densidad de flujo por la siguiente ecuación:

$$B = \mu_0 (H + M).$$

La magnetización se analiza usualmente en términos de la susceptibilidad magnética, χ donde:

$$\chi = M / H$$

En el modelo clásico de un átomo monoeléctrico, el electrón gira alrededor del protón en una órbita circular de radio r , con velocidad v (ver figura 2.3). Debido a que el electrón recorre una distancia $2\pi r$ en un tiempo T , la velocidad orbital es: $v=2\pi r/T$. Dicho movimiento genera una corriente eléctrica asociada a este electrón orbital que se representa como la carga dividida entre el tiempo correspondiente a una revolución.

$$I = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r}$$

El momento magnético asociado con esta espira de corriente efectiva es: $\mu = IA$ donde $A = \pi r^2$ es el área de la órbita.

$$\mu = IA = \frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} evr$$

Puesto que la magnitud del momento angular orbital del electrón es $L = mvr$, el momento magnético puede escribirse como:

$$\mu = \frac{e}{2m} L$$

siendo que la carga e es negativa.

$$\mu = -\frac{e}{2m} L$$

Por tanto el momento magnético del electrón es proporcional al momento angular orbital, pero en sentido contrario. Los resultados que plantea la física cuántica para los valores del momento angular orbital son: $L = 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$

Así, el valor mas pequeño distinto de cero del momento magnético es $\mu = (e/2m)\hbar$. Donde: $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C (carga del electrón), $m = 9.1 \times 10^{-31}$ Kg (masa del electrón), $\hbar = h/2\pi = 1.06 \times 10^{-34}$ J.s (h =constante de Planck), entonces:

$$\mu_B = (e/2m_e)\hbar = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$

μ_B es conocido como “magnetón de Bohr”. Así, el momento del electrón se expresa en múltiplos de este valor. [6]

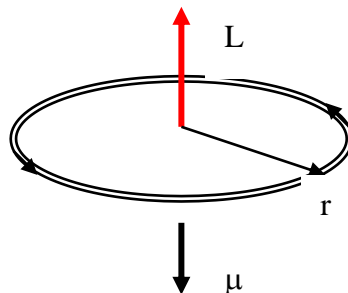


Figura 2.3 Órbita del electrón para el modelo atómico de Bohr.

Como se comentó anteriormente, las cargas eléctricas en movimiento producen campos magnéticos. Para entender la existencia de los momentos magnéticos en átomos, moléculas o sólidos es necesario un análisis a la estructura atómica, pero esto puede ser extremadamente complejo por la cantidad de interacciones que tendrían que tenerse en cuenta para átomos multielectrónicos.

Para entender el origen magnético de átomos multielectrónicos debe tenerse en cuenta la restricción formulada en 1925 por el físico y matemático suizo de origen austriaco Wolfgang Pauli conocida como **Principio de Exclusión de Pauli**, en la cual dos partículas elementales de espín semientero, por ejemplo electrones, no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico (estado de energía) en un átomo. Por tanto cabe la posibilidad que en el mismo nivel de energía existan dos electrones, uno con espín up (+1/2) y otro con espín down (-1/2). Ya que el espín es el causante de los efectos magnéticos, si se tienen dos espines con alineación antiparalela se anularían tales efectos, mientras que átomos donde existan niveles cuyos espines electrónicos no se anulen tendrán efectos magnéticos notorios. A esto se le conoce como efectos cooperativos, y es el caso del hierro, el cobalto, el níquel y algunas tierras raras.

2.2.2 Diamagnetismo.

El diamagnetismo está presente en todas las sustancias ya que se produce por la circulación de los electrones en un átomo o una molécula, pero normalmente es tan “débil” que no se observa cuando compite con la presencia de otros efectos. Si a un material diamagnético se le aplica un campo magnético externo se induce en él un momento magnético en sentido opuesto al campo; dicha inducción se debe a las corrientes eléctricas inducidas en los átomos individuales. [3]

Los materiales que presentan diamagnetismo mas intenso son el bismuto metálico y moléculas orgánicas que poseen estructura cíclica en donde se establecen fácilmente corrientes circulantes, por ejemplo en benceno [1]. Sin embargo, existe un tipo de material que presenta una característica diamagnética que lo ubica en el rango de “diamagnético perfecto”, este material es el **superconductor de tipo I** que repele totalmente campos magnéticos externos presentando efectos de levitación magnética. Cuando un diamagnético se expone a un campo magnético externo, dicho campo es expulsado por el material, esto se debe básicamente a la ley de Lenz: “el cambio producido por un campo externo dentro de un circuito induce un fuerza electromotriz **opuesta** al campo”; por tanto los diamagnéticos no poseen momento magnético intrínseco. [7]

En términos de susceptibilidad, los materiales diamagnéticos poseen una susceptibilidad negativa, pequeña y constante. Los valores típicos están en el rango de -1×10^{-7} a -2×10^{-6} , con excepción de los superconductores, diamagnéticos perfectos, cuya susceptibilidad es $\chi = -1$. Los átomos o moléculas con capas completas de electrones son diamagnéticos, por otro lado, los electrones no apareados dan lugar al paramagnetismo.

2.2.3 Paramagnetismo.

La conducta paramagnética se evidencia cuando un campo magnético aplicado alinea buena parte de los dominios que componen el material. Esto produce un campo magnético que se suma al externo aplicado.

Los materiales que poseen paramagnetismo se resumen así:

1. Átomos y moléculas con un número impar de electrones, ya que poseen momento magnético de espín no compensado.

2. Algunas moléculas con número par de electrones, por ejemplo, O_2 y S_2 en donde existe un momento magnético debido a la no compensación de los espines de los electrones.

3. Los metales. [8]

El paramagnetismo en sustancias no metálicas suele caracterizarse por una dependencia de la temperatura: la intensidad del momento magnético inducido varía inversamente con la temperatura. Esto se debe a que al ir aumentando la temperatura, cada vez resulta más difícil alinear los momentos magnéticos de los átomos individuales en la dirección del campo magnético [9]. Esta dependencia la estableció por primera vez P. Curie y lleva el nombre de ley de Curie:

$$\chi = C / T$$

donde χ es la susceptibilidad magnética, C es una constante conocida como constante de Curie y T es la temperatura en kelvins.

Los materiales paramagnéticos poseen momento magnético intrínseco y un campo aplicado puede alinearlos, aunque la agitación térmica promueva su comportamiento aleatorio y desordenado. En la siguiente figura se observa el comportamiento diamagnético y paramagnético, constante y lineal respectivamente.

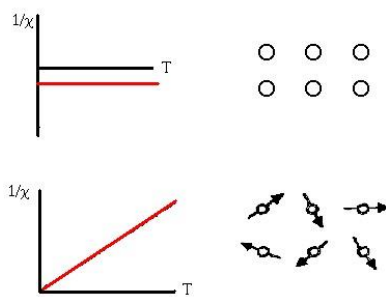


Figura 2.4. Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura: (a) para un diamagnético (b) para un paramagnético.

2.2.4 Ferromagnetismo.

Las sustancias ferromagnéticas, como el hierro, mantienen un momento magnético incluso cuando el campo magnético externo se hace nulo, es decir poseen imanación espontánea. El comportamiento ferromagnético se encuentra únicamente en los cristales de nueve elementos químicos: tres metales 3d (Fe, Co, Ni) y seis metales 4f (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm) aunque existe una cantidad considerable de aleaciones ferromagnéticas [3]. Estas sustancias deben tener algo en común que les confiere la imanación espontánea, pero no es su estructura cristalina: todos tienen estructuras diferentes entre sí y similares a las de otros metales no ferromagnéticos, esto origina diferencias en valores de parámetros tales como la imanación de saturación, entre otros. Por otro lado, el hierro, el cobalto y el níquel tienen una banda estrecha 3d casi llena, así que lo único en común que tienen los nueve elementos arriba mencionados, es la existencia en ellos de átomos con capas d o f incompletas. Una explicación mas detallada de lo anterior es la siguiente:

Los orbitales 3d son menos difusos que los 4s y 4p, es decir, están concentrados mas cerca de los núcleos atómicos. Esto da pie a una menor superposición, por lo que la banda 3d es mucho mas estrecha que la 4s/4p. Además, hay cinco orbitales 3d, de modo que para un cristal de N átomos se deben acomodar $5N$ niveles. Al tener una banda mas estrecha, la densidad de estados promedio debe ser mucho mas alta que en las bandas ns/np . En particular, la densidad de estados cerca del nivel de Fermi es alta. En este caso, es energéticamente favorable tener bastantes electrones no apareados a costa de poblar niveles de energía mas altos. Así, estos elementos tienen muchos electrones no apareados aún en ausencia de un campo magnético. Por ejemplo, en el hierro, un cristal de N átomos contiene hasta $2.2 N$ electrones no apareados, todos con sus espines alineados paralelamente. [5]

El ferromagnetismo se origina por la alineación de los espines electrónicos en todo el

sólido y esto ocurre en bandas parcialmente llenas con una alta densidad de estados cerca del nivel de Fermi. Los orbitales 4d y 5d son mas difusos que el 3d y producen bandas mas anchas, así que el ferromagnetismo no se observa en los elementos de transición de la segunda y tercera hileras. Los mismos orbitales 3d se vuelven menos difusos a lo largo de la serie de transición y más bajos en energía. En el titanio los electrones de valencia están en la banda 4s/4p con baja densidad de estados y, en el otro extremo del periodo, en el cobre, la banda 3d ha bajado en energía de modo que el nivel de Fermi está en la banda 4s/4p. Así, es solo a la mitad de la serie donde el nivel de Fermi está en una región de alta densidad de estados. En resumen, el efecto de la imanación espontánea se debe a una fuerte interacción entre los momentos magnéticos de los átomos o electrones individuales de la sustancia magnética, que los hace alinearse de forma paralela entre sí.

Los materiales ferromagnéticos están divididos en regiones llamadas dominios; en cada dominio, los momentos magnéticos atómicos están alineados en paralelo. Los momentos de dominios diferentes no apuntan necesariamente en la misma dirección. Aunque un trozo de hierro normal puede no tener un momento magnético total, puede inducirse su magnetización colocándolo en un campo magnético, que alinea los momentos de todos los dominios. La energía empleada en la reorientación de los dominios desde el estado magnetizado hasta el estado desmagnetizado se manifiesta en un desfase de la respuesta al campo magnético aplicado, conocido como "histéresis".

2.2.5 Dominios ferromagnéticos.

Si una muestra **ferromagnética** se somete a un campo magnético, su magnetización crece hasta un cierto valor máximo conocido como "magnetización de saturación". En general, los rangos de campo magnético necesarios para alcanzar este valor de saturación no son muy altos. La primera explicación cualitativa a esta particularidad fue

propuesta por Weiss en 1910, basándose en una hipótesis sobre la existencia en el ferromagnético de regiones de imanación espontánea o dominios. Posteriormente L.D. Landáu y E. M. Lífshitz, dieron una explicación teórica a dicha hipótesis. [10]

Cuando se sitúa una muestra ferromagnética en el campo de un imán, la estructura de sus dominios puede resultar afectada drásticamente de dos formas. La primera forma no necesita de mucha energía, es decir puede ser ocasionada mediante la aplicación de campo débiles; un trozo de hierro puede ser magnetizado por inducción: los dominios alineados crecen, el hierro como un todo se convierte en un imán y es atraído por un imán inductor [8]. Tal proceso es reversible, siendo que los dominios vuelven mas o menos a su posición original cuando es retirado el campo externo, y por tanto el trozo de hierro puede desmagnetizarse. El otro proceso, que requiere mayores campos, da lugar a la **reorientación irreversible de los dominios**

En 1928, Frenkel y poco después Heisenberg, establecieron que el ferromagnetismo es una propiedad especial de un sistema de electrones que cooperan electrostáticamente. [10] En los materiales paramagnéticos la energía depende de la imanación del material, esto es consecuencia del Principio de Exclusión de Pauli, pues la mínima energía se observa cuando los espines de los electrones están totalmente compensados. Sin embargo Frenkel y Heisenberg demostraron que existe una interacción intensa entre electrones que puede dar como resultado el que el estado favorable, desde el punto de vista energético, sea el estado de orientación paralela de los espines, es decir, el estado imanado. Básicamente los resultados que obtuvieron conducen a lo siguiente: “En la expresión de la energía de interacción resultante, además del término coulombiano puramente clásico, existe un término adicional específicamente cuántico, dependiente de la orientación mutua de los espines. Esta energía adicional recibe el nombre de **energía de intercambio (Eex)**” [9]. En el caso mas simple, dicha energía se expresa como:

$$E_{ex} = -2J_{ex} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -2 J_{ex} s_1 s_2 \cos\theta$$

Por tanto, la energía de intercambio depende de la orientación del par de los espines vecinos, s_1 y s_2 , con θ siendo el ángulo ente ellos. J_{ex} es conocida como integral de intercambio: Algunos valores para esta constante fueron calculados en 1933 por Bethe quien encontró las integrales de intercambio para el Fe, Co, Ni, Cr y Mn como función de la distancia interatómica y del radio de los orbitales 3d.

La estructura de dominio puede ser comprendida en términos de energía magnetostática. En la configuración de saturación (espines paralelos y orientados en un eje de fácil magnetización) efectivamente la energía de intercambio (E_{ex}) y de anisotropía (E_K) disminuyen ^[11]. Sin embargo un flujo magnético fuera de la muestra representa una energía adicional conocida como energía magnetostática.

El incremento en energía total debido al flujo magnético generado por la magnetización de la muestra es:

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M^2$$

Donde M es la magnetización y N_d es el factor de desmagnetización, el cual depende de la forma de la muestra. Si la muestra se compone de dos dominios la energía magnetostática disminuye significativamente mientras que las contribuciones E_{ex} y E_K aun permanecen en el estado de mínima energía. Esto es, debido a la generación de los dominios magnéticos el cristal tiende a un estado de mínima energía, y cada vez que se subdivide en mas dominios la energía magnetostática es menor, tal como muestra la figura 2.5. Dicha energía es virtualmente eliminada mediante la formación de dominios cerrados, debido a que el flujo magnético se retiene dentro de la muestra.

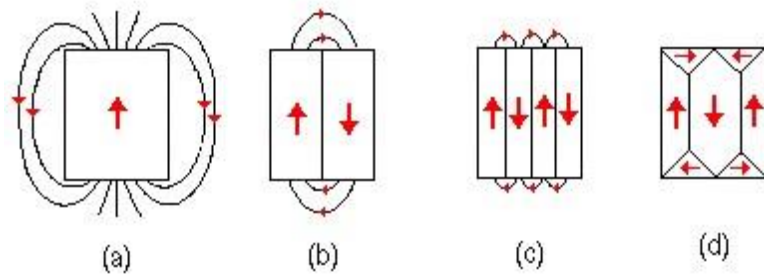


Figura 2.5 (a-c) Reducción de la energía magnetostática (d) Eliminación virtual de E_m .

La magnetización debe girar de la dirección de un dominio (una dirección fácil) a la dirección del dominio vecino (otra fácil dirección). En la figura 2.6 la rotación es de 180° . Estas paredes de dominio son conocidas como paredes de Bloch, donde la variación completa de la dirección de espín entre los dominios tiene lugar de forma gradual sobre un gran número de planos atómicos. Si el cambio de una dirección de dominio a otra se realiza dentro del plano, la pared se conoce como pared de Néel. Para el caso de paredes de Bloch, la energía anisotrópica se mantiene en cero debido a que todos los espines son orientados a lo largo de direcciones fáciles, mientras que la energía de intercambio tendrá una fuerte contribución dentro de todos los espines de pared que pertenecen a la pared de dominio [7], debido que cada par contribuye según la siguiente ecuación:

$$E_{ex} = -2J_{ex}s^2 \cos(180^\circ) = +2J_{ex}s^2$$

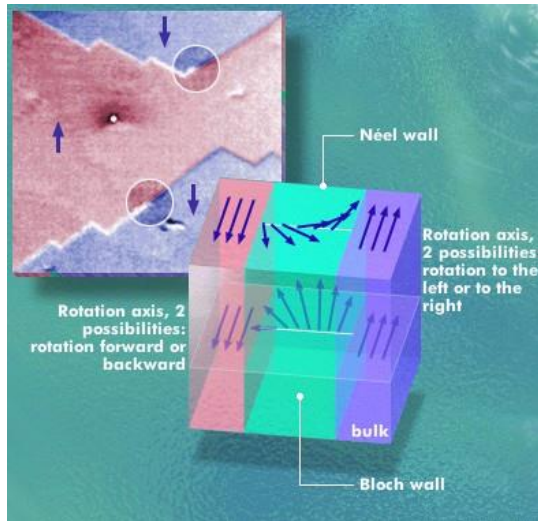


Figura 2.6 Modelo de una pared de dominio de Bloch y una pared de Néel.

Un material ferromagnético acaba perdiendo sus propiedades magnéticas cuando su temperatura aumenta hasta alcanzar un valor característico, para la que el efecto térmico supera al magnético llevando a un completo “desorden” en la alineación de los espines. La temperatura a la cual se da la pérdida del carácter ferromagnético es conocida como temperatura de Curie, llamada así en honor del físico francés Pierre Curie, que descubrió el fenómeno en 1895. (La temperatura de Curie del hierro metálico es de 770 °C). Se observan diferentes dependencias de temperatura cuando hay conducta cooperativa. En el caso del ferromagnetismo, la ley de Curie se convierte en

$$\chi = C / (T - T_c)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética, C es una constante conocida como constante de Curie, T es la temperatura en Kelvins y T_c es la temperatura de Curie.

La utilidad de una sustancia ferromagnéticas específica depende de factores como la magnitud de la magnetización producida, la facilidad con que se puede magnetizar y desmagnetizar el sólido, y la rapidez con que responde a un campo aplicado. El número de electrones no apareados determinará el campo máximo, pero los otros factores dependen de la estructura del sólido y de las impurezas que contiene.

Estudios posteriores lograron una mejor comprensión del origen atómico de las propiedades magnéticas, lo que condujo al descubrimiento de otros tipos de ordenamiento magnético. Es el caso del antiferromagnetismo, en donde los momentos magnéticos interactúan de tal forma que les resulta energéticamente favorable alinearse entre sí en sentido antiparalelo, es decir, los dominios interactúan cooperativamente, pero en tal forma que anulan los momentos magnéticos. Por tanto, los materiales antiferromagnéticos muestran una caída de la susceptibilidad magnética cuando se inicia la conducta cooperativa y no presentan una magnetización resultante. Para el antiferromagnetismo, la dependencia respecto a la temperatura tiene la forma:

$$\chi = C / (T - T_N)$$

donde T_N es la temperatura de Néel [10]. Las conductas ferro y antiferromagnética se ilustran en la figura 2.7.

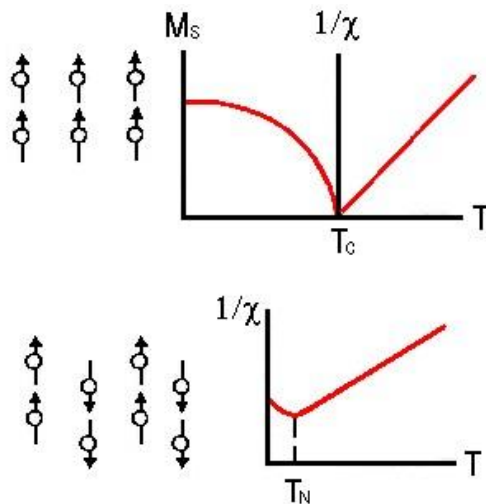


Figura 2.7 Dependencia del inverso de la susceptibilidad: (a) Ferromagnético (b) Antiferromagnético.

En términos de energía de intercambio, E_{ex} , un material ferromagnético se distingue de un antiferromagnético por el valor de la integral de intercambio J_{ex} . Si $J_{ex} > 0$, es ferromagnético, pero si $J_{ex} < 0$ es antiferromagnético. La curva de integral de intercambio en función de la distancia interatómica y el radio de los orbitales 3d fue calculada por Bethe – Slater [3].

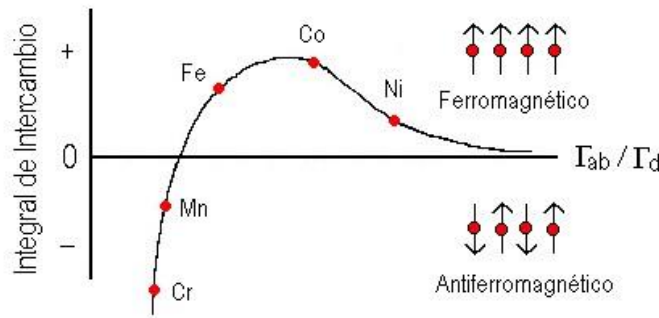


Figura 2.8 Integral de intercambio para metales de transición.

2.2.6 Curvas de histéresis.

La respuesta de los diferentes tipos de materiales magnéticos a un campo aplicado se muestra en la siguiente figura 2.9. Estas son conocidas como curvas de magnetización, a partir de las cuales se estudia el comportamiento magnético de los materiales.

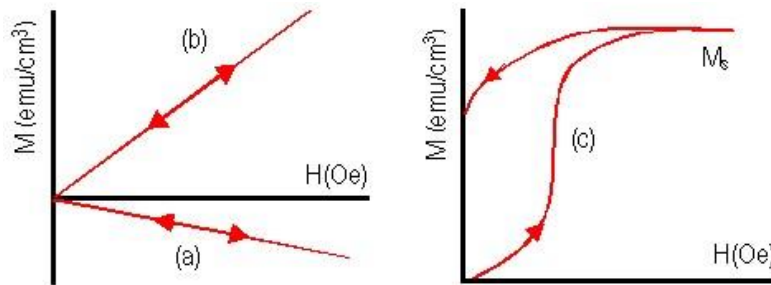


Figura 2.9 Curvas de magnetización. (a) diamagnético (b) para o antiferromagnético (c) ferro o antiferromagnético.

La conducta magnética de diferentes sustancias ferromagnéticas se caracteriza por sus curvas de histéresis. Estas son graficas de la densidad de flujo magnético (B), o magnetización (M) vs. campo aplicado, H . Si partimos de una muestra no magnética, en la cual todos los dominios están alineados al azar, en ausencia de un campo magnético, los valores de B y M son cero. Colocando la muestra en un campo H y aumentando cada vez el valor de este campo, B y M aumentarán. La grafica de B en función de H se muestra en la figura 2.10. Inicialmente la curva es como "oa". En el

punto "a" la magnetización alcanza su valor máximo: todos los espines de la muestra están alineados, por lo que no se puede esperar una respuesta mayor de la muestra aun si se aumenta el campo externo. Cuando el campo aplicado se reduce, no se tienen una disminución de la densidad de flujo siguiendo la curva inicial. Esto se debe a la dificultad para invertir procesos donde los dominios han crecido a través de imperfecciones cristalinas. Es preciso aplicar un campo con la magnitud suficiente en la dirección inversa que proporcione la energía de activación necesaria para la realineación a través de la imperfección antes de que el proceso de magnetización pueda invertirse. Así, en el punto b, donde H es cero, B no es cero porque hay todavía una contribución de la magnetización M . La magnetización en este punto se denomina magnetización remanente. El campo que se debe aplicar en la dirección inversa para reducir la magnetización a cero es conocido como campo coercitivo y está dado por la distancia "oc". [5]

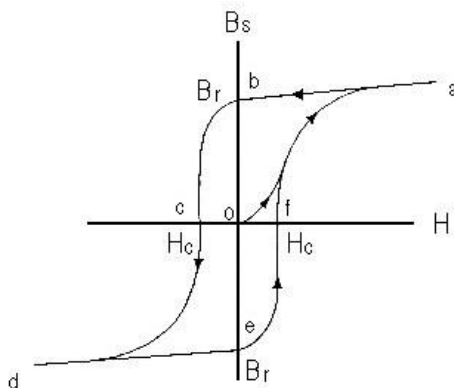


Figura 2.10 Ciclo de histéresis. B_s y B_r son la inducción de saturación y la inducción remanente respectivamente. El campo coercitivo es H_c .

2.2.7 Ferrimagnetismo.

Los tipos de magnetismo mencionados hasta el momento presentan una característica fundamental en su estructura, permitiendo su clasificación como desordenados (diamagnéticos - paramagnéticos) y ordenados (ferromagnéticos- antiferromagnéticos). Del análisis hecho a cada uno de ellos sabemos que, los antiferromagnéticos, a pesar de tener un orden, no presentan una magnetización resultante debido a la configuración antiparalela de sus momentos magnéticos.

Se conoce una quinta configuración que se incluye también dentro de las ordenadas y que es similar a la presentada por el antiferromagnetismo, con la diferencia de que sí presenta una magnetización resultante: el “ferrimagnetismo”. Los materiales ferrimagnéticos tienen mayor impacto industrial, aunque entender este fenómeno es un poco más complejo. Se caracteriza porque las sustancias que pertenecen a este tipo de ordenamiento poseen al menos dos valores de momento magnético atómico, que se orientan de forma antiparalela, pero con ambos momentos de magnitud diferente, por tanto persiste un momento magnético neto. En la figura 2.11 se muestran los diversos tipos de configuración “ordenada”.

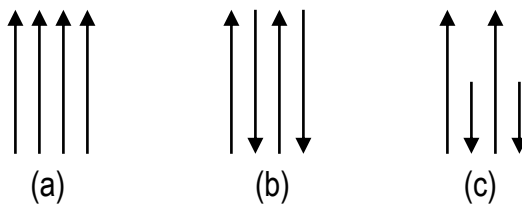


Figura 2.11 Conductas magnéticas:
 (a) Ferromagnética.
 (b) Antiferromagnética.
 (c) Ferrimagnética.

Los ferrimagnéticos más típicos son las “ferritas”, óxidos dobles de metales cuya composición es: $MO \cdot Fe_2O_3$ siendo M un metal divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+}). El nombre de ferrita se dió originalmente a una clase de óxidos mixtos que tienen una estructura de “espinela inversa” y la fórmula AFe_2O_4 , donde A es un ión metálico divalente. La estructura de la espinela es una estructura común de óxido mixto, tipificada por la espinela misma, $MgAl_2O_4$, en la cual los iones de óxido forman un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras. Para esta estructura, en un empaquetamiento de N iones de óxido hay N huecos octaédricos y los iones trivalentes (Al^{3+}) ocupan la mitad de las posiciones octaédricas. Además, hay 2N sitios tetraédricos y los iones divalentes (Mg^{2+}) ocupan un octavo de estos. En la estructura de la espinela inversa, los iones de óxido también están dispuestos con empaquetamiento cúbico compacto, pero los iones metálicos divalentes ocupan

huecos octaédricos y los iones trivalentes están igualmente divididos entre huecos tetraédricos y octaédricos, tal como en la figura 2.12.

Curiosamente, la piedra imán (magnetita – Fe_3O_4) es ferrimagnética, y no ferromagnética; en este mineral existen dos tipos de ión hierro ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: Fe^{2+} , Fe^{3+}), con momentos magnéticos diferentes. En la magnetita, con estructura espinela inversa, las ocho cavidades octaédricas de la celda elemental están ocupadas por los iones trivalentes Fe^{3+} y en las 16 cavidades tetraédricas se encuentran ocho Fe^{2+} y ocho Fe^{3+} . Los momentos magnéticos de los iones trivalentes situados en las cavidades octaédricas y tetraédricas son antiparalelos entre sí dos a dos, de manera que el momento magnético que se observa se debe únicamente a los iones Fe^{2+} , como se muestra a continuación. [12]

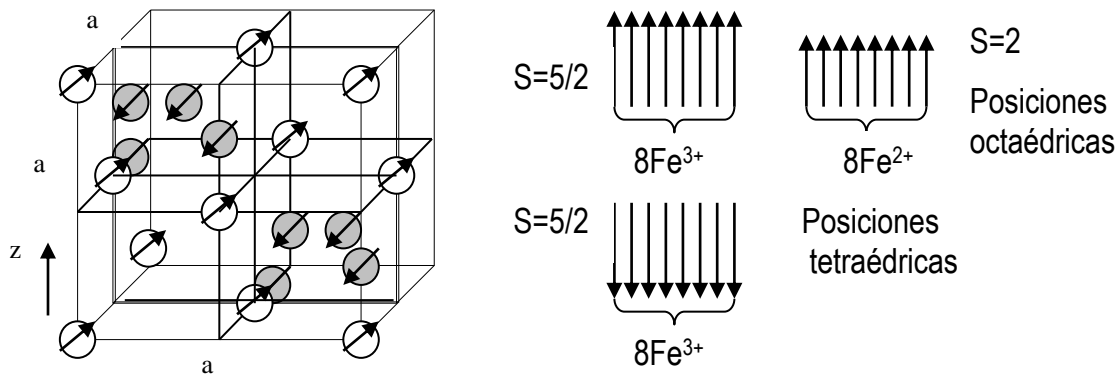


Figura 2.12 Estructura magnética de la espinela inversa ferrimagnética.

Sitio Octaédrico
 Sitio Tetraédrico

La mayoría de los ferrimagnéticos pertenecen a los cristales iónicos y poseen baja conductividad eléctrica, en combinación con sus excelentes propiedades magnéticas (alta permeabilidad magnética, gran imanación de saturación, entre otras), esta es una ventaja importante en comparación con los ferromagnéticos ordinarios. Esta cualidad precisamente es la que permite utilizar las ferritas en la técnica de frecuencias extraaltas, donde han hecho una verdadera revolución.

2.3 Hexaferrita de bario.

Las ferritas hexagonales, o hexaferritas, han sido objeto de estudio durante los últimos 50 años. Dada su diversidad de características estructurales y sus excelentes propiedades magnéticas, tienen aplicaciones potenciales que se adaptan al ritmo cada vez más riguroso del avance tecnológico. Las “hexaferritas de bario” ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – BF6) fueron propuestas como material de registro magnético de alta densidad en el año 1977 por Iwasaki [13], aunque debido a su carácter ferrimagnético, este material sobresale en muchas otras aplicaciones, como imanes permanentes, dispositivos de microondas [14], entre otras.

La hexaferrita de bario, también conocida como BaM o BF6, posee estructura tipo magnetoplumbita, pero su entendimiento es más cómodo a partir de la descripción de los bloques estructurales que la componen, que según sea la secuencia dan lugar a distintas estructuras. La primera referencia que se tiene de dichos bloques es Braun, que trabajaba en los laboratorios Philips en 1957. [15]

2.3.1 Estructura cristalina.

La estructura base de las ferritas hexagonales se describe como un empaquetamiento compacto de átomos de oxígeno (O). Los huecos que genera el empaquetamiento están parcialmente ocupados por átomos de hierro y según los huecos que se ocupen se dará lugar a un tipo u otro de estructura. Algunos de los aniones oxígeno pueden ser reemplazados por iones de tamaño equivalente (ver tabla 2.1)

ION	r (Å)		
O^{2-}	1.42	Pr^{2-}	1.14*
Ba^{2-}	1.42	Nd^{2-}	1.12*
Pb^{2-}	1.29	Sm^{2-}	1.09*
Sr^{2-}	1.25	Eu^{2-}	1.07*
La^{2-}	1.18	K	1.51*
Ca^{2-}	1.12*	Na	1.16*

Tabla 2.1 Radios iónicos de algunos cationes de interés.
* Estos cationes entran solo parcialmente en la estructura.

Los bloques básicos unitarios que componen las hexaferritas son conocidos como “S”, “R” y “T”, los cuales son empaquetamientos compactos de átomos de Oxígeno (O). El bloque **S** es formado por dos unidades fórmula MeFe_2O_4 (siendo Me un metal divalente: Ni, Mg, Co, Fe, Zn, Mn, Cu) con estructura espinela, la cual contiene dos sitios tetraédricos y cuatro octaédricos para disposición de los cationes, como en la figura 2.14. El bloque **R** tiene estequiometría $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ formado por un apilamiento hexagonal compacto de tres capas, donde la capa central no es de 4 oxígenos sino que se ha reemplazado uno de ellos por un catión Ba^{2+} , es decir BaO_3 , tal como muestra la figura 2.13. Hay sitios tetraédricos y octaédricos a cada lado de la capa central (BaO_3), además a ambos lados del bloque ($\text{O}_4 - \text{BaO}_3 - \text{O}_4$) existen tres octaedros, que ya han sido tenidos en cuenta en el bloque **S**. Las posiciones tetraédricas a cada lado de la capa central comparten una cara. Los dos octaedros, uno a cada lado de la capa central, comparten una cara y los octaedros a cada lado del bloque comparten tres aristas entre ellos.

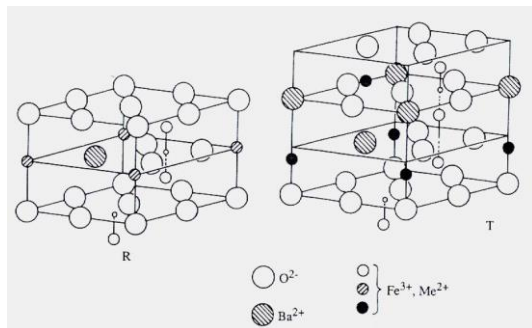


Figura 2.13 Estructura de los bloques R y T de ferritas hexagonales. [7]

La hexaferrita de bario se describe a partir de los bloques R y S. Está formada por dos unidades fórmula por cada celda unidad y se suele describir como la superposición de bloques RSR^*S^* donde el asterisco indica una rotación de 180° entorno al eje c del bloque correspondiente. El número de capas es por tanto 10 y el parámetro de la celda hexagonal resultante es aproximadamente 23.183Å con una separación entre capas de 2.34Å . El parámetro a y c de los hexágonos es: $a=5.892\text{Å}$, $c=23.183\text{Å}$. [16], [17]

La estructura magnetoplumbita de la hexaferrita de bario se compone por tanto de 2 unidades fórmula cada una de ellas con 5 capas de oxígeno (2 capas del bloque **S** y tres capas del bloque **R**). Cuatro de las cinco capas forman un empaquetamiento compacto de oxígeno y la quinta capa contiene un átomo de bario remplazando uno de los cuatro posibles oxígenos. Por tanto la unidad repetitiva en la estructura magnetoplumbita contiene $(4 \times 4) + (1 + 3) = 20$ iones, de los cuales 19 son oxígenos y uno es un ión divalente Pb^{2+} para el caso de la magnetoplumbita o Ba^{2+} para la hexaferrita de bario. [18]

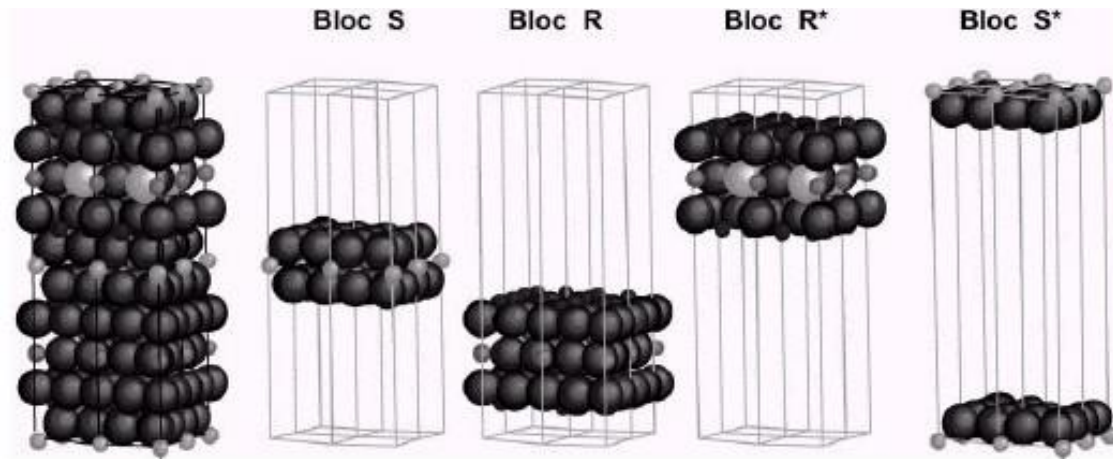
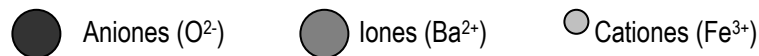


Figura 2.14 Celda unitario de la hexaferrita de bario. $BaFe_{12}O_{19}$



2.3.2 Momentos magnéticos en la hexaferrita de Bario.

Existen cinco posibles posiciones para los iones de Fe^{3+} en la red, pero ocho de los Fe^{3+} tienen sus espines orientados en dirección cristalográfica y los cuatro restantes en dirección antiparalela a los ocho, dando como resultado cuatro iones Fe^{3+} con un momento magnético igual a 20 magnetones de Bohr [19]. Ver figura 2.15

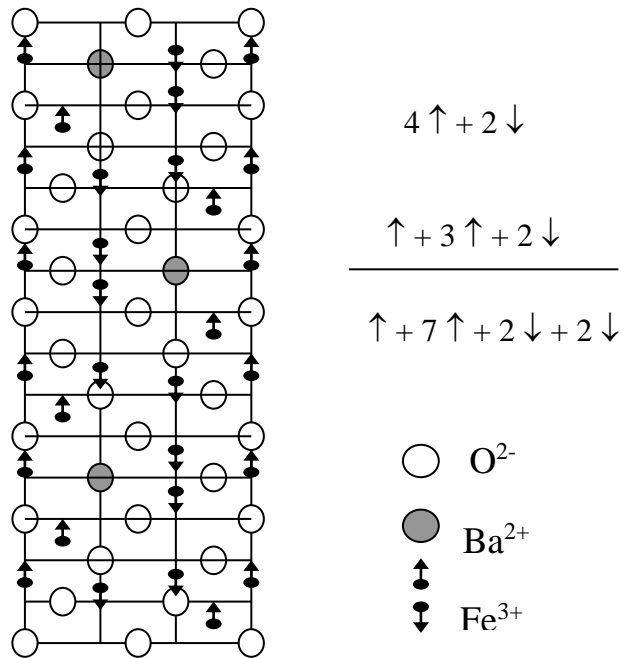


Figura 2.15 Estructura magnética de la hexaferrita de bario BaM.

2.3.3 Propiedades Magnéticas de la Hexaferrita de Bario.

El vector magnetización en un cristal es no isotrópico, es decir, la energía total del cristal depende de la orientación de la magnetización, este fenómeno es conocido como **anisotropía magnetocristalina** y es muy importante, pues dirige todos los procesos de magnetización. La dirección de magnetización en la cual la energía del cristal es un mínimo es conocida como **Fácil Dirección** y son usualmente ejes cristalográficos: $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$. En ferritas hexagonales, el eje de fácil dirección es el único eje cristalográfico, o eje c. Un cristal con una sola fácil dirección es conocido como **material uniaxial**.

El origen físico de la anisotropía magnetocristalina es complejo y no se ha comprendido con exactitud su fenomenología. De hecho, los estudios teóricos y las ecuaciones derivadas a partir de ellos, que se han planteado para cuantificar este parámetro, han tenido como base consideraciones de simetría. Se conoce que la anisotropía proviene de las interacciones espín – órbita. Cuando un espín es desviado

de su fácil dirección por la aplicación de un campo, hace que la órbita gire gracias al acople espín – órbita. Sin embargo la órbita esta fuertemente asociada a la red, por tanto su rotación requiere mas energía que la rotación del espín. [7]

Los efectos anisotrópicos son descritos por medio de un campo que ejerce un torque en el momento magnético equivalente a la anisotropía, por tanto, una representación útil de la anisotropía es el **campo anisotrópico**, H_K .

2.4 Aplicaciones.

Los materiales magnéticos han tenido una gran aplicación, tanto en ciencia básica, por la cantidad de fenómenos que presentan, como en tecnología. A pesar de que hoy en día se conocen innumerables materiales magnéticos, solo se aplican a la industria 6 o 7 de ellos, pero sus aplicaciones ofrecen a los países que los desarrollan, por lo general las grandes potencias, enormes contribuciones económicas.

Del comportamiento entre la magnetización M y el campo aplicado H , para los materiales magnéticos estudiados, se estableció que un material diamagnético disminuye las líneas de campo en su interior, por tanto si para determinada aplicación es necesario rechazar el campo externo H , se emplean los materiales diamagnéticos. Los superconductores, diamagnéticos perfectos, tienen un futuro prominente, pues sus aplicaciones son muy diversas. Por ejemplo, imanes superconductores, grandes y potentes, son utilizados en los trenes de levitación magnética para levantar la estructura del tren sobre los “rieles” reduciendo o eliminando la vibración, el rozamiento y el ruido, alcanzando así, velocidades de 500 km/h [1]. Los materiales paramagnéticos no tienen aplicación tecnológica, su interés práctico se deriva del hecho de que su entendimiento proporciona un campo fácil para el estudio de los materiales ferro y ferrimagnéticos.

Los materiales ferromagnéticos, al contrario de los materiales diamagnéticos comunes y los paramagnéticos, además de tener aplicaciones fuera del contexto magnético en la industria metalmeccánica, son de importante interés ya que el hierro, tercer elemento mas abundante en la corteza terrestre, por sus propiedades ferromagnéticas (así como el cobre y del níquel) es aplicado en la producción de **imanes permanentes** de bajo costo, en comparación con los imanes superconductores. Los imanes permanentes, aunque también fabricados a partir de materiales ferrimagnéticos, tienen aplicación directa en medicina, mecánica, electrónica, entre otras.

Algunos parámetros de interés en la aplicación de los materiales ferro y ferrimagnéticos se obtienen a partir de su diagrama de histéresis. Del gráfico de histéresis (figura 2.10) se destacan dos parámetros importantes: la magnetización remanente, que mide la capacidad del material de “guardar” la información magnética y el campo coercitivo, que da la medida de facilidad o dificultad con que se magnetiza el material.

Los elementos puros no siempre son adecuados para aplicaciones que requieran un ferromagneto metálico, por lo que se han producido muchas aleaciones ferromagnéticas, algunas de estas conteniendo uno o más elementos ferromagnéticos. Entre estas, las aleaciones de hierro, cobalto y níquel con los lantánidos (por ejemplo SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) han dado origen a algunos de los imanes permanentes mas potentes conocidos.

Las sustancias empleadas como imanes permanentes necesitan un campo coercitivo grande para que no se desmagneticen fácilmente y, de preferencia, deberán tener una gran magnetización remanente. Estas sustancias tienen curvas de histéresis anchas. A menudo se fabrican de aleaciones de hierro, cobalto o níquel que se forman con cristales pequeños e incluyen áreas no magnéticas de modo que el crecimiento y la

contracción de dominios sean difíciles. Por ejemplo, los imanes para relojes electrónicos están hechos con aleaciones de samario cobalto. La más conocida de estas aleaciones es SmCo_5 , que tiene un campo coercitivo de $6 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ comparado con 50 Am^{-1} para el hierro puro. Existen también imanes permanentes cuyas propiedades magnéticas son blandas, es decir, se magnetizan y desmagnetizan fácilmente y por tanto son útiles en aplicación de sensores magnéticos, un ejemplo es la aleación basada en FeSiB, donde el silicio ofrece una fase amorfa que confiere las propiedades blandas del material. [20]

El óxido de cromo (CrO_2) es un óxido ferromagnético. Presenta una magnetización remanente alta, por lo que su interés comercial se basa en su uso como polvo magnético en cintas de audio o video. La cinta de grabación por lo general consiste en una cinta de poliéster impregnada con cristales aciculares (cristales largos y delgados) de un material magnético como CrO_2 ó $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los anteriores óxidos fueron los primeros compuestos comercialmente encontrados para grabación magnética; todavía son empleados, pero no ofrecen buena capacidad de almacenamiento. [21]

Para muchas de las anteriores aplicaciones puede ser necesario el uso de fluidos magnéticos, es decir, materiales ferromagnéticos que tienen propiedades de líquidos, que les posibilite acomodarse a la forma de un recipiente o disminuir el rozamiento de piezas rodantes donde sea necesario la presencia de un campo magnético. Además, es posible controlar la levitación de objetos magnéticos rígidos dentro del fluido, lo que favorece de igual forma la disminución del rozamiento de piezas mecánicas. Por tanto, las posibles aplicaciones están centradas en la fabricación de motores, impresoras, parlantes y en mecanismos donde se empleen altas presiones. En fin, las aplicaciones de los fluidos magnéticos son varias aunque aun están en desarrollo. [22], [23]

2.4.1 De las aplicaciones de las ferritas.

Magnéticamente existen dos tipos de ferritas, las duras y las blandas. Las “**ferritas duras**” son imanes permanentes con una gran anisotropía magnética (se magnetizan en una dirección preferente) por lo que son ampliamente aplicadas en tecnología de microondas y en la ingeniería de las telecomunicaciones [24]. Dentro de este grupo se encuentra la magnetita, inicialmente usada como brújula primitiva y actualmente aplicada en dispositivos de memoria de computador, como partículas magnéticas en cintas de grabación y como núcleos de transformador. La importancia de las ferritas en los núcleos de transformador proviene de su combinación de baja conductividad eléctrica, bajo campo coercitivo y alta magnetización. La baja conductividad eléctrica, que se reduce todavía más al laminar el núcleo, reduce las pérdidas de energía debidas a corrientes parásitas. La elevada magnetización asegura que los núcleos no se saturaran fácilmente y el bajo campo coercitivo proporciona un buen acoplamiento entre los circuitos primarios y secundarios. [5]

Los imanes permanentes, hechos de ferritas duras, tienen aplicación en flujos magnéticos constantes sin usar corrientes eléctricas. Un magneto permanente posee por tanto “energía de guardado”, que depende del proceso de síntesis del material y en particular de la magnetización de la muestra [25], aunque dichas propiedades (magnetización remanente y magnetización de saturación) dependen de la microestructura. Además, se requiere alta coercitividad, pues se exige estabilidad del material cuando se expone a campos externos. [26]

En la siguiente figura se observa la influencia del tamaño de grano en el campo coercitivo para varias ferritas. La disminución de tamaño de grano conlleva a un dominio simple (monodominio) y un máximo en el campo coercitivo. [27]

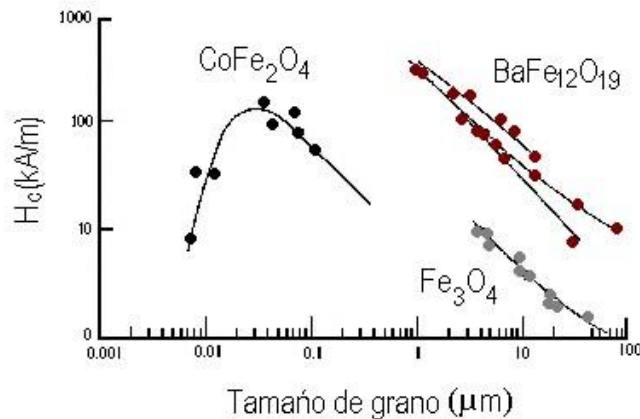


Figura 2.16 Dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano de algunas ferritas.

Las ferritas duras poseen gran anisotropía magnética. Sin embargo, dicha anisotropía varía según la morfología de las partículas y por tanto, dependiendo de la morfología y de la magnitud de la anisotropía, las ferritas duras tienen aplicación en dispositivos de microondas [28], [29] o como medio de registro magnético bien sea longitudinal o perpendicular. Son ampliamente aplicadas en la fabricación de imanes permanentes para construcción de motores paso a paso, y en el desarrollo de la ingeniería de la telecomunicación. [30]

En muchas aplicaciones es necesario darle forma a los imanes permanentes, pero debido a que son materiales constituidos en mayor parte por metales, son rígidos y difícil de moldearlos. Una aplicación que ha tomado auge en los últimos años ha sido la fabricación de plastroferritas, que son imanes permanentes de ferrita pero dentro de una matriz polimérica que les da un carácter plástico flexible. La posibilidad de producir plastroferritas y moldear la forma final del imán, además, de su fácil implementación en numerosas aplicaciones, ha motivado a distintos grupos de investigación a estudiar los tipos de matrices poliméricas como también la influencia de la misma en las propiedades magnéticas y estructurales del compuesto final. [31]

Un material magnético que es fácil de magnetizar o desmagnetizar es conocido como material blando. Una importante propiedad de las “**ferritas blandas**” es la permeabilidad inicial. Su dependencia en microestructura puede ser comprendida a través del modelo de Globus:

$$\mu_i \approx 3 \mu_0 M_s^2 D / 16 \gamma_w$$

donde μ_0 es la permeabilidad del espacio libre, M_s es la magnetización de saturación (en A/m), D es el tamaño de grano promedio (en metros) y γ_w es la energía de la pared de dominio (en J/m²). Se observa entonces que la permeabilidad inicial es función lineal del tamaño de grano [7]. Otra propiedad de las ferritas blandas es su pequeña anisotropía, lo que limitará su aplicación en la industria de sensores magnéticos como cabezas de lectura o bandas magnéticas.

Los límites de campo coercitivo para estos dos casos están entre 1KA/m (magnetos blandos si $H_c \leq 1\text{KA/m}$) y 10KA/m (magnetos duros si $H_c \geq 10\text{KA/m}$). Entre los materiales mas conocidos se pueden mencionar ferritas de Mn-Zn tipo espinelas con bajos campos coercitivos ($H_c \approx 16 \text{ A/m}$) y las ferritas de bario $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con un alto valor de H_c (aproximadamente $H_c \approx 420 \text{ KA/m}$). [32]

2.4.2 De las aplicaciones de las Hexaferritas de Bario.

Debido a las propiedades anteriormente mencionadas, las hexaferritas de bario poseen múltiples aplicaciones. Han sido ampliamente usadas en la fabricación de imanes permanentes (alto campo coercitivo H_c y alta inducción remanente B_r). Aunque altos flujos magnéticos pueden ser generados por dispositivos electromagnéticos, en muchas aplicaciones es mas económico y conveniente el uso de magnetos permanentes, ya que proporciona un campo constante sin el consumo de energía, además de impedir pérdidas óhmicas. Por tales razones las hexaferritas son el material usado en loudspeakers (parlantes), ya que en este caso la ferrita es un anillo

anisotrópico uniaxialmente magnetizado. La señal a ser transformada en sonido, típicamente desde un amplificador, fluye a través de la bobina dispuesta al final del cono parlante, ver figura 2.17, así la interacción entre el flujo producido por el elemento de ferrita y la corriente produce una fuerza axial en el cono del parlante, el cual vibra de acuerdo a la señal eléctrica. Por tanto la ferrita actúa como una fuerza de restitución en la bobina.

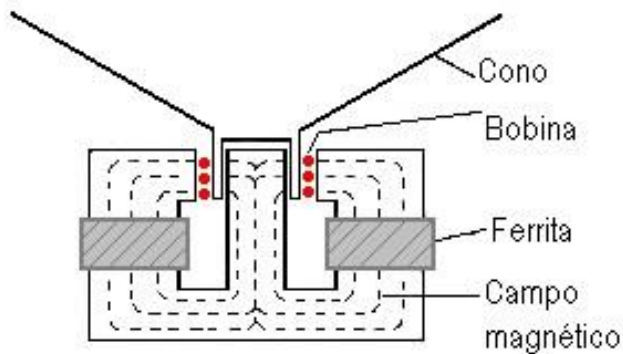


Figura 2.17 Ferrita como imán permanente en un parlante.

El movimiento de un motor eléctrico es producido por el torque de un rotor en un campo magnético, que comúnmente es producido por elementos de hexaferrita de bario o de estroncio. En muchas aplicaciones como impresoras, periféricos de computador, entre otras, es necesario el uso de motores paso a paso, dispositivos que rotan una fracción de revolución según la aplicación de un pulso eléctrico, donde se requiere alta precisión y alto torque, lo que se logra con un rotor magnetizado radialmente. Para tal efecto se han desarrollado métodos de procesamiento de hexaferrita de bario [33], tal como muestra la figura 2.18.

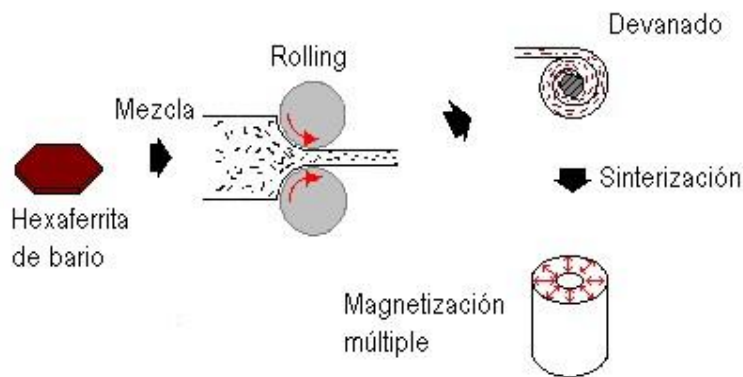


Figura 2.18 Tecnología de Rolling para producir rotores de magnetización radial para motores paso a

La aplicación de mayor impacto de las hexaferritas de bario se encuentra en el campo de las memorias magnéticas.

2.4.3 Registro Magnético.

En los primeros computadores, alrededor de los años 70, se usaron las ferritas como dispositivos de memoria. Para este propósito se necesitaba un material que conmutara limpiamente entre dos estados diferentes que se leen como 0 y 1, y que permaneciera en un estado en tanto no se conmutara al otro. La curva de histéresis casi cuadrada, figura 2.19, que presentan algunas ferritas satisface estos requerimientos.

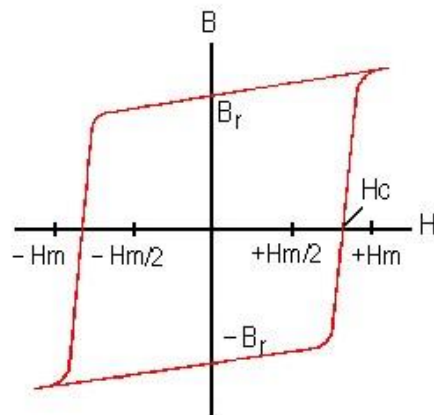


Figura 2.19 Ciclo de histéresis cuadrada.

Una ventaja de las memorias de núcleo de ferrita es que son “No-Volátiles”, es decir, la información se mantiene aunque no se mantenga una fuente externa de energía, al contrario de las memorias de semiconductores comúnmente usadas en los computadores que necesitan ser alimentadas constantemente para poder guardar información. Sin embargo, las memorias de semiconductores poseen alta densidad de almacenamiento, tiempos de acceso cortos y baja tasa de error y por tanto han desplazado del mercado a las memorias de núcleo de ferrita.

Los medios de registro magnético convencionales (cintas o discos floppy) para almacenar audio, video o datos necesitan una cabeza de lectura /escritura y un medio

de registro. La cabeza de lectura es un pequeño electroimán y el medio de registro es donde se almacenará o leerá la información. La cabeza tiene una pequeña abertura o “gap”, típicamente $0.3\mu\text{m}$ perpendicular al plano de la cinta o del disco [34], como se muestra en la figura 2.20. En el proceso de escritura, una corriente eléctrica que representa la información a ser almacenada induce un campo magnético en la cabeza, el cual aparece en el “gap”. Este flujo magnético conocido como “fringing field” completa el circuito saliendo del “gap” produciendo una magnetización en el medio de registro.

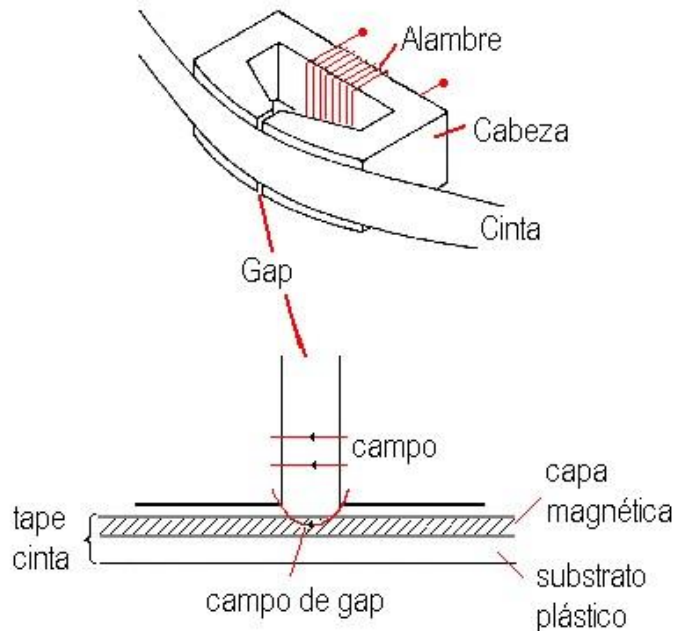


Figura 2.20 Cabeza de lectura / escritura. Gap y campo.

En el proceso de lectura, la información almacenada en la cinta, específicamente las partículas magnetizadas en determinada configuración (1 ó 0) originan variaciones de densidad de flujo en la cabeza de lectura / escritura, las cuales son transformadas en variaciones de voltaje en el embobinado. Finalmente la señal es amplificada dependiendo del dispositivo, speaker (audio), un sistema de TV (video) o una unidad de procesamiento (computador).

Requisitos para Registro Magnético.

Partículas magnéticas óptimas para registro magnético deben cumplir con las características apropiadas para tal fin ^[35].

1. Las partículas deben tener un tamaño superior al límite superparamagnético (aproximado 3 – 4 nm) y al mismo tiempo deben ser lo suficientemente chicas (menor a 0.1 μ m) para impedir la formación de multidominios ^[36].
2. Homogeneidad en dopaje de las partículas que forman una capa de medio de registro. Igualmente el tamaño y la distribución de las partículas debe ser lo mas uniforme posible.
3. Estabilidad química del material con ánimo de impedir degradación progresiva de las capas magnéticas.
4. Partículas con coercitividad elevada del orden de 500 a 1000 Oe. De lo contrario campos magnéticos poco intensos podrán variar fácilmente la orientación del vector momento magnético distorsionando la información almacenada. El campo coercitivo H_c debe ser igualmente elevado, pero teniendo en cuenta que está limitado por el campo del cabezal de escritura que necesariamente es superior ^[37].
5. Ciclo de histéresis con buena rectangularidad, garantizando así una magnetización remanente elevada obteniendo una transición rápida entre los dos estados de magnetización, además de impedir formación de ruido.
6. Características magnéticas estables a variaciones térmicas. Temperatura de Curie elevada ^[38].

Registro Magnético Longitudinal.

Una partícula magnética empleada como medio de registro está sometida a un campo desmagnetizante H_d que para el caso de registro longitudinal incrementa a medida que se disminuye el valor del ancho de bit “d” ^[39].

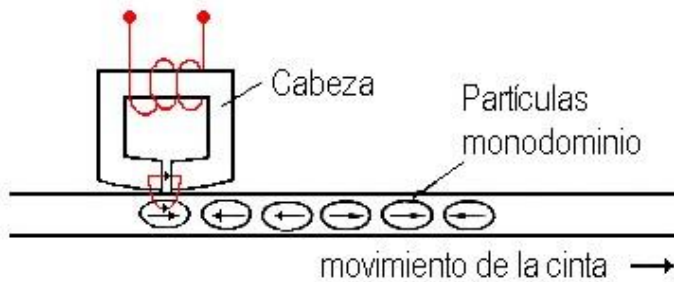


Figura 2.21 Registro digital longitudinal.

Como resultado de lo anterior, en la grabación digital, H_d alcanza su máximo cerca de la transición y ensancha la región de la transición o aumenta el salto de bit del patrón registrado en el medio. Por consiguiente la distribución de magnetización cambia gradualmente cerca de la región de transición y es por eso que el modo longitudinal de grabación es preferiblemente usado solo para señales análogas.

El registro longitudinal implica una magnetización en el plano de la capa magnética. Las líneas de campo producidas por el cabezal de escritura se han de cerrar en el plano medio del registro.

La anchura del “bit” en este tipo de almacenamiento es quien determina la densidad de información que se puede guardar. La característica común en estos materiales es la forma acicular de las partículas (largas y delgadas), lo que da origen a su anisotropía magnética, de forma que el vector momento magnético está fundamentalmente dirigido según el eje mayor de la partículas en forma de aguja o elipsoide.

Los materiales mas usados en registro magnético longitudinal son:

1. Oxido de hierro, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, con estructura espinela.
2. Oxido de hierro, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, dopado con cobalto.
3. Ferrometálicos.
4. Oxido de Cromo, CrO_2 con estructura rutilo.

Registro Magnético Perpendicular.

La característica básica de la magnetización perpendicular es que el campo desmagnetizante H_d en el medio de registro disminuye a cero con una disminución de la longitud de bit. Además, para señales digitales, H_d alcanza un valor de cero en el centro de la región de transición. En la práctica se espera que la longitud de la transición de magnetización pueda disminuir al mismo orden que el tamaño de grano de los cristales del medio ^[39].

El registro magnético perpendicular permite aumentar las densidades de registro, limitando al mismo tiempo el riesgo de desmagnetización bit a bit. El valor de H_d , puede medirse conociendo la magnetización, el ancho de bit "d" y la altura de bit "ε".

$$H_d = K M d/\epsilon$$

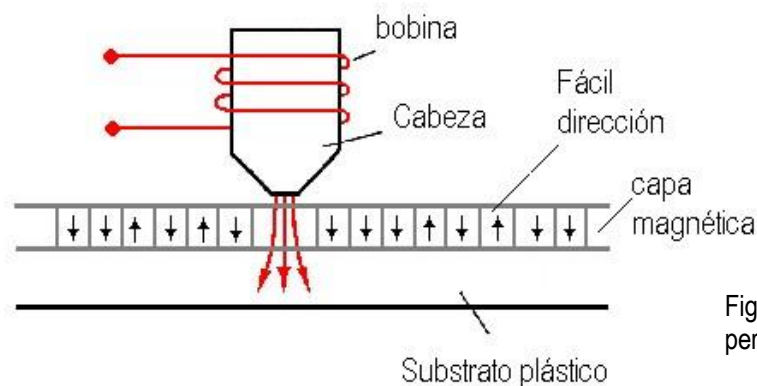


Figura 2.22 Registro magnético perpendicular.

Como se mencionó, la hexaferrita de bario fue propuesta como material útil para medios de registro magnético perpendicular ya que su anisotropía a lo largo del eje c favorece esta aplicación. Los discos magnéticos, tanto internos (disco duro) como externos (floppy) están constituidos por el material magnético depositado sobre un delgado sustrato que lo soporta, de forma tal, que es una muy delgada capa de material magnético, bien sea hexaferrita de bario u otra, la que se use como medio de

registro magnético. En los últimos años se han desarrollado diversas formas de hacer dichos recubrimientos ^[34], uno de los métodos más utilizados es conocido como “spin coating” que consiste en dejar caer determinada cantidad del material en forma semi-líquida sobre un disco plástico que contienen el substrato al cual se debe adherir físicamente el material de registro. En el momento de caer el material, el disco está rodando a gran velocidad, de forma que el material magnético, por fuerza centrífuga, se dispersa finamente por todo el substrato. Sin embargo existen muchas otras técnicas para realizar estos recubrimientos. Una de ellas es “sputtering deposition” donde se emplea una oblea de silicio como disco, el cual está recubierto por un substrato alternado de dióxido de silicio (SiO_2) y óxido de zinc (ZnO) sobre el cual se deposita la fase BaM, es decir, la hexaferrita de bario. Este tipo de procesamiento tiene impacto directo en la industria del registro magnético perpendicular, aunque es un proceso mas lento, costoso y dispendioso que el “spin coating”, pero ofrece mejores resultados ^[40]. Igualmente se han preparado filmes muy delgados por deposición en solución líquida sobre electrodos de platino ^[41]

Hoy en día los discos floppy han sido reemplazados por los discos magnetoópticos, tales como CD's o DVD's, gracias a las altas capacidades de almacenamiento de información ^[42]. Al respecto se debe mencionar que la hexaferrita de bario es un candidato potencial para uso como material magnetoóptico, siempre y cuando se reduzca el valor de la anisotropía uniaxial por medio de dopaje con cationes como cobalto (Co^{2+}) y titanio (Ti^{4+}) ^[43] ^[44]. En el año 1990 los científicos eran capaces de almacenar 16 GB en un centímetro cuadrado, aunque eran procedimientos muy costosos y no comerciales, a partir de entonces, la densidad de registro ha aumentado a un factor de 60% por año, de forma tal que en el año 2003 existen medios de registro con capacidad de $80\text{GB}/\text{cm}^2$ y empleando materiales para registro perpendicular se calculan capacidades de almacenamiento de $205\text{GB}/\text{cm}^2$ ^[45].

CAPITULO III

SÍNTESIS DE MATERIA PRIMA

En la síntesis de materiales cerámicos deben controlarse cierto número de variables para garantizar un material útil para ser aplicado tecnológicamente. Específicamente en los materiales magnéticos, la morfología y el tamaño de las partículas influyen drásticamente en las propiedades magnéticas a tal punto que las aplicaciones pueden llegar a ser muy diferentes.

Por lo general se controlan variables como: tipo de precursor y tipo de solvente, estequiometría, pH, conductividad, volúmenes de solución, velocidad de adición, temperatura, velocidad de calentamiento y enfriamiento, entre otras y por tanto es muy importante la adecuada elección de los distintos procesos de síntesis de materiales cerámicos.

Los métodos de preparación de materiales cerámicos magnéticos se incluyen dentro de los métodos habituales para obtención de cerámicos. Entre dichos métodos de síntesis se pueden mencionar los siguientes: Proceso Cerámico, Método Sol-Gel, Método Citratos, Método Vitrocerámico, Precipitación Controlada, Método Pechini, Pirolisis de Aerosol, entre otros. [46 - 57]

3.1 Elección de los métodos de síntesis.

Para efectos de síntesis de hexaferrita de bario se tuvieron en cuenta las ventajas y desventajas que proporcionan cada uno de los métodos mencionados, teniendo en cuenta, además, las posibilidades tanto económicas como de infraestructura con que se cuenta en el laboratorio de investigación del grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, en donde se realizó en su totalidad la síntesis de polvos de hexaferrita de bario.

De la literatura se obtuvo un cuadro comparativo de los principales métodos empleados en formación de Hexaferrita, se compararon y se hizo la elección de un método particular de síntesis.

Tabla 3.1: Resultados obtenidos a partir de diferentes métodos de síntesis para la BF6

Método de Síntesis	Tamaño	Distribución	Temperatura de obtención	Campo Hc
Proceso cerámico [46], [47]	50-300 nm	No homogénea	1200°C	Pequeño
Coprecipitación [51] - [56]	50-300 nm	Aglomerados	925°C	450 KA/m
Método Sol – Gel [48], [49]	80-500 nm	Homogénea	700°C	425 KA/m
Aerosol Pirólisis [57]	2000-5000 nm	Multifases	925°C	Pequeño
Método vitrocerámico	50-300 nm	Homogénea	925°C	Controlable
Proceso Pechini [58]	10 – 300 nm	Homogénea	800 – 900°C	425 KA/m

Se escogieron dos métodos de preparación de la hexaferrita de bario con el ánimo de comparar los resultados obtenidos a partir de ellos. Ante todo se desea un método que garantice las características necesarias, sea rentable y económico en miras de una proyección industrial teniendo en cuenta la continuidad del proyecto (ver anexo D). Por tanto el primero de los métodos de síntesis elegido es coprecipitación. Por otro lado, se deben garantizar las propiedades óptimas del material (tamaño y distribución de partículas) pensando en ahorrar gastos energéticos, es decir que su temperatura de obtención sea baja, por tal efecto se trabajó con el Proceso Pechini.

3.2 Proceso Pechini.

El método Pechini se realiza en un medio acuoso formado por un polialcohol y ácido cítrico. En esta solución son solubles un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea de polialcohol y del ácido α -hidrocarboxílico (ácido cítrico) en el sistema facilita el proceso de poliesterificación. Así, esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a

partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos.

El proceso consiste en la adición de las sales, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente, por calentamiento, experimentarían polimerización dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Por tanto, se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características: una pureza tan alta como la de los materiales de partida, homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula muy pequeño, del orden de cientos de Å.

3.3 Método de Precipitación Controlada. (MPC)

La precipitación de un sólido para formar una solución es una técnica común de síntesis de partículas finas. El proceso general se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas (sal disuelta en solvente). Tales soluciones contienen los precursores (sales) elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas. La elección de la sal depende, entre otros parámetros, del agente precipitante que se esté usando. Por dar un ejemplo, cuando se utilizan nitratos, el nitrógeno presente en la sal se une con los grupos OH presentes en solución, formando grupos amonio que se evapora muy rápido, evitando que el nitrógeno entre en la red elegida. Por el contrario, si se utiliza hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante, el sodio, por ser un catión cuyo radio iónico es muy chico, entra a la estructura del precursor, lo que puede no ser deseado. En el comercio se cuentan con

diferentes sales: nitratos, sulfatos, acetatos, butóxidos, entre otras y dependiendo del tipo de sal se obtienen diferentes resultados, tanto estructurales, como morfológicos. [51], [52]

A la solución (sal + solvente) se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica). A medida que la solución se satura con el agente precipitante se pueden identificar dos etapas diferentes: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de los núcleos. El proceso de nucleación puede dividirse en dos subsistemas y el crecimiento de núcleos en tres subsistemas [53], Así:

- Al inicio de la precipitación, la solución es ópticamente homogénea, transparente y muy sensible a cambios de concentración y de temperatura. Con pequeñas adiciones de precipitante puede darse origen a especies polinucleares y polímeros pequeños.
- Una vez el sistema empieza a saturarse de dichas especies se crean embriones, (agregados de especies químicas) cuya estructura interna no es estable y por tanto, muy compleja.
- Posteriormente se da lugar a la consolidación de los núcleos como unidad de crecimiento. Empezarán a crecer a medida que se adiciona mas precipitante y a partir de este punto el sistema no es reversible, aunque posee un equilibrio inestable. Es de mencionar que estos núcleos ya poseen una estructura cristalina interna.
- Después de que los núcleos son formados, su crecimiento procede usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a la superficies de los núcleos [49], así, las partículas primarias poseen una capa difusa de iones que atraen a las demás especies, dando paso a la conformación de partículas primarias.
- La última fase de la precipitación es la conformación de partículas secundarias: partículas suficientemente grandes y estables, aunque su crecimiento continua por proceso "Ostwald ripening": las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas. En este punto se observan precipitados que presentan micro y macro estructura [54] y es muy posible que existan agregados de partículas, los cuales podrían dificultar las aplicaciones en nanotecnología, pues las partículas tendrían gran tamaño (orden micrométrico).

Para evitar tales problemas se puede recurrir a diversas soluciones. La primera y mas sencilla es disminuir el tamaño de las partículas sólidas en un molino de atricción, lo que requiere alta energías. Otra posibilidad es la adición de un surfactante (solución química que impide la unión de partículas), pero puede haber problemas en su posterior eliminación de la fase sólida [55]. Por último se ha planteado la posibilidad de realizar la coprecipitación en microemulsiones, es decir, usar como solvente agua más determinada cantidad de dos líquidos inmiscibles (agua y aceite), logrando nuclear los embriones y su posterior crecimiento sin llegar a obtener aglomerados. Se han reportado síntesis de materiales usando precipitación en microemulsiones en base a keroseno y butanol, consiguiendo morfologías adecuadas y tamaños de partícula pequeño. [56]

Dentro del proceso de síntesis por coprecipitación es necesario graficar las *curvas de valoración potenciométrica*, que son curvas que miden la variación del pH de la solución vs el volumen del precipitante y permiten determinar los puntos de *equivalencia*. Tales curvas son de la forma siguiente:

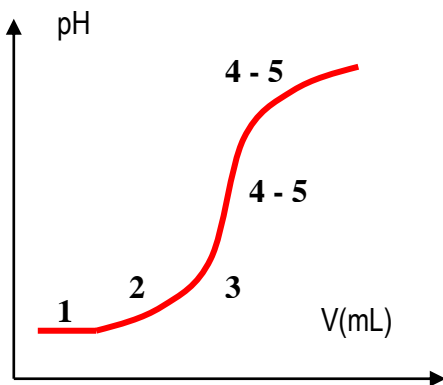


Figura 3.1

Curva de valoración potenciométrica. Se indican las diferentes etapas de la precipitación.

1. Especies polinucleares.
2. Formación de embriones
3. Núcleos como unidad crecimiento
- 4-5
- 4-5

Entre los valores de pH que marcan el inicio y final del comportamiento no lineal se encuentra el valor del pH conocido como *punto de equivalencia*. Este valor no es fácilmente obtenido a partir de la curva entre pH y V, por lo que se hace necesario tomar la derivada del gráfico. Como paso siguiente, se superponen ambos gráficos (pH vs V, derivada) y en el punto medio de los picos de la derivada se obtiene los puntos de equivalencia. El pH o punto de equivalencia marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos hasta donde

se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión de la fase sólida. Dentro de un mismo gráfico es posible obtener varios puntos de equivalencia. Para elegir el indicado se hace necesario la realización de la caracterización correspondiente (DRX) buscando en ella las fases indicadas según el producto final a obtener.

Una vez el producto ha precipitado, se filtra, se lava y se seca. Posteriormente puede ser redispersado en un equipo de alta cizalla para impedir la formación de aglomerados y disminuir el tamaño de partícula. El lavado se realiza a 75°C en etanol o a 100°C en agua. Esto es para observar la incidencia en la morfología y el tamaño de las partículas. Finalmente, el polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento controlada.

Uno de los requerimientos mas importantes para obtener un material óptimo es el control que se debe tener sobre la precipitación de las partículas, esto se logra por medio de la adición controlada del agente precipitante. Así, de forma paralela a este trabajo se decidió la construcción de un equipo dosificador de pequeñas cantidades de líquidos, (agente precipitante) de forma que el usuario pueda tener acceso a variables como: tiempo entre adición, velocidad de adición, detención o inicio de la precipitación, succión de agente precipitante, además de la toma automática de datos de volumen adicionado. La elaboración de este equipo fue realizada por el control de un motor paso a paso que mediante un sistema de piñones y rieles dirige el movimiento del émbolo de una jeringa veterinaria, en cuyo interior se deposita el agente precipitante. El control del motor se realizó por puerto paralelo mediante una interfaz gráfica elaborada en LabView desde donde se gobierna la posición y la velocidad del émbolo. Los detalles de la construcción y funcionamiento de este equipo son reportados en el anexo A.

CAPITULO IV

SÍNTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO

La síntesis monofásica de un cerámico compuesto es complicada debido a la concurrencia de otras fases que se forman generalmente a baja temperatura durante la combustión o el tratamiento térmico.

La aplicación tecnológica de un material conlleva a la explotación de características y propiedades específicas. Estas características y propiedades son el resultado de parámetros tales como tamaño de partícula, morfología, distribución de partícula, entre otras, parámetros que pueden ser manipulados en el proceso de síntesis y procesamiento del material.

Para el uso de hexaferritas de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, como medio de registro magnético perpendicular, se deben obtener partículas monodominio con tamaño ente 50 a 300 nm, su morfología deben ser plaquetas y una distribución homogénea, es decir, todas las partículas deben ser aproximadamente del mismo tamaño, ^[38] - ^[41]. En caso de que las partículas sean demasiado pequeñas (tamaño inferior a 3 nm), podrían presentarse efectos de superparamagnetismo, donde se presenta una disminución lineal de la magnetización con la disminución del tamaño de las partículas ^[59]. Además, la distribución debe ser homogénea para evitar problemas de multidominios magnéticos.

4.1 Síntesis de óxidos de hierro.

Se realizó un estudio preliminar sobre la síntesis de óxidos de hierro con el ánimo de conocer el sistema como punto de partida para la formación de hexaferrita de bario. Se deben tener en cuenta las distintas fases de óxido u oxidróxido de hierro que se pueden presentar, sus estados de oxidación, el efecto de la adición del bario sobre los

compuestos féreos y algunos parámetros influyentes: concentración, pH, adición de ácido nítrico, tratamientos térmicos, entre otros. La síntesis de óxidos de hierro se realizó por el método de precipitación controlada partiendo de dos sistemas distintos, el primero, Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y el segundo, nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Es importante tener en cuenta que a medida que se adiciona el agente precipitante la solución cambia de color y de tono, empezando con colores amarillos, cambiando a naranja, café, verde, verde oscuro, azul oscuro y finalmente negro intenso. Este resultado motivó la posibilidad de usar los óxidos de hierro obtenidos en el sistema sulfato ferroso como aplicación en la industria de fabricación de pigmentos (ver Anexo B). En la figura 4.1 se observan los distintos colores y tonos que se presentan a medida que el pH aumenta.

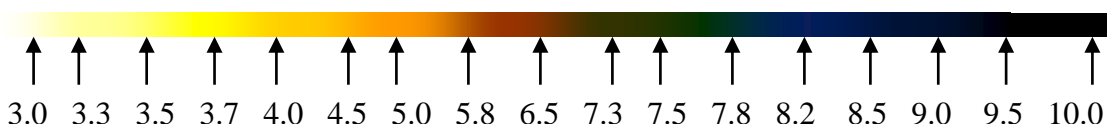


Figura 4.1 Colores y tonos obtenidos en solución en función del pH

4.1.1 Curvas de valoración potenciométrica.

Como ya fue mencionado, en el método de coprecipitación, para garantizar el punto óptimo de crecimiento de los núcleos y rendimiento del sistema, se deben estudiar las curvas de valoración potenciométrica (Volumen de precipitante vs. pH de formación) que permiten determinar los puntos de equivalencia, además de tener una referencia de pH para comparaciones posteriores. También se pueden adicionar pequeñas cantidades de ácido nítrico (HNO_3) con objeto de obtener una curva mas uniforme favoreciendo su interpretación. El agente precipitante usado fue hidróxido de amonio (NH_4OH). Otro factor importante del estudio de las curvas de valoración es garantizar la reproducibilidad del sistema: dos muestras preparadas bajo las mismas condiciones

experimentales deben necesariamente presentar la misma curva de valoración potenciométrica.

4.1.2 Sistema sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

En la figura 4.2c se muestran las curvas de valoración a partir del sistema sulfato ferroso $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones en una solución de agua.

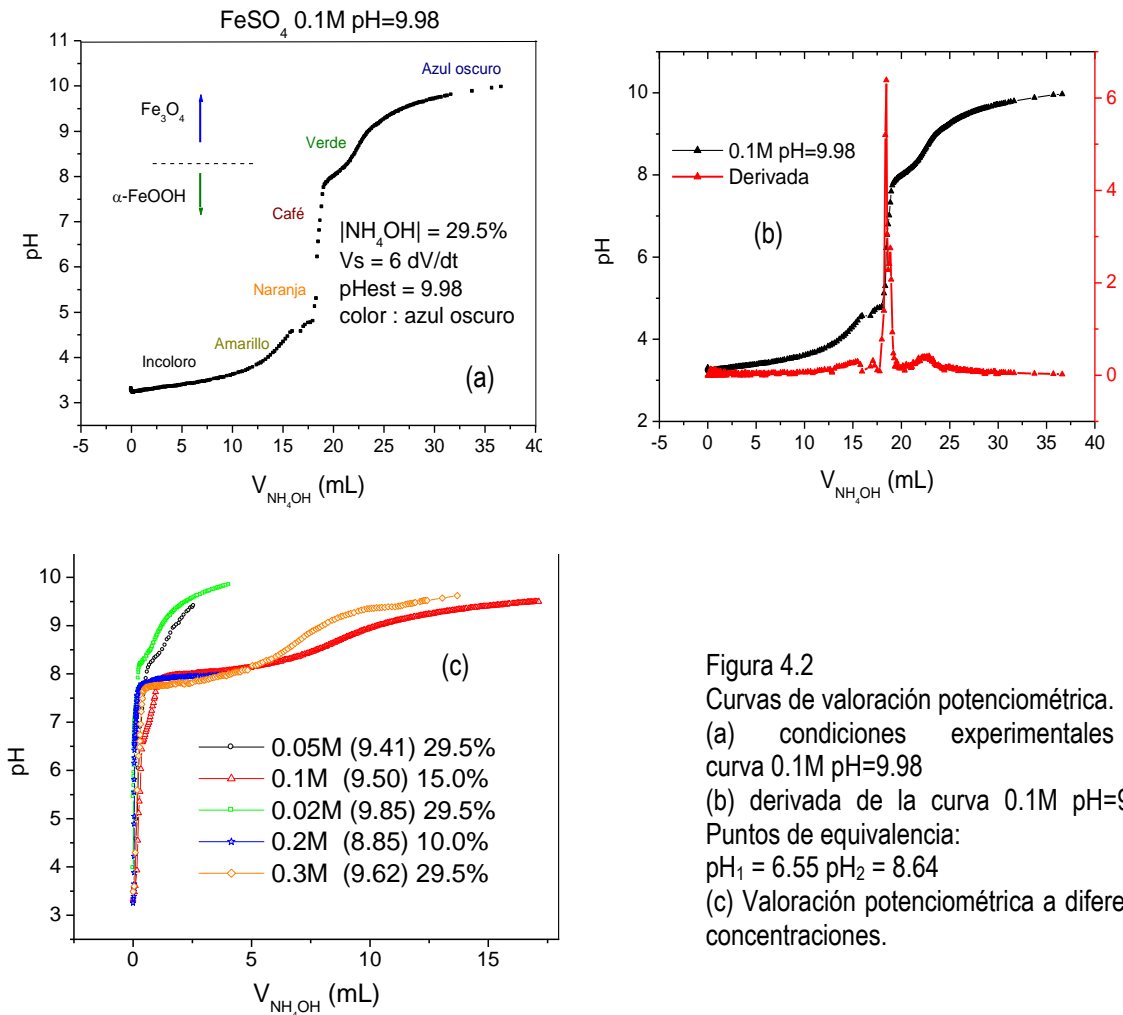


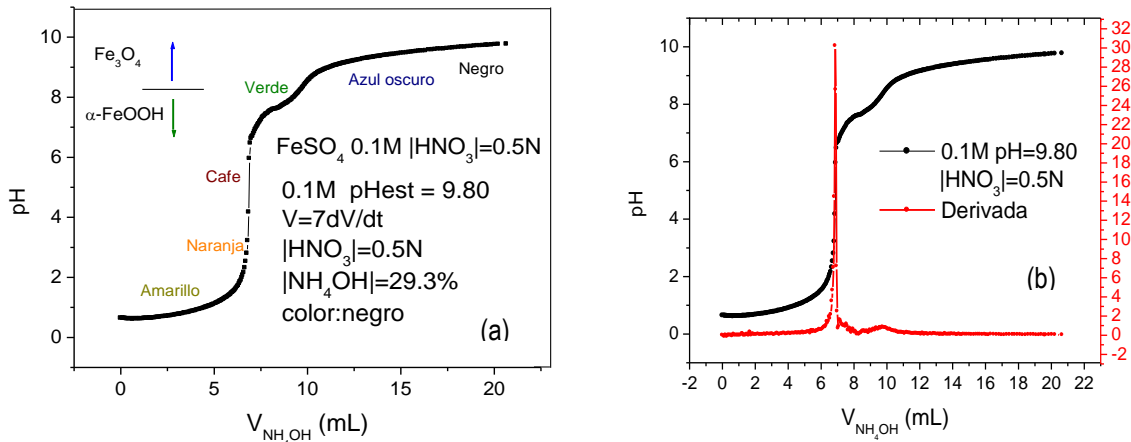
Figura 4.2
 Curvas de valoración potenciométrica.
 (a) condiciones experimentales y curva 0.1M pH=9.98
 (b) derivada de la curva 0.1M pH=9.98.
 Puntos de equivalencia:
 $\text{pH}_1 = 6.55$ $\text{pH}_2 = 8.64$
 (c) Valoración potenciométrica a diferentes concentraciones.

El pH de partida es 3.30. En la parte inicial se observa un comportamiento lineal (figura 4.2a) que representa el crecimiento de los complejos en la disolución saturada hasta formar embriones. Cuando el pH alcanza un valor de 4.8 ya se han establecido

núcleos que han empezado a crecer y poseen una estructura sólida interna, siendo que el proceso es no reversible, además de poseer un equilibrio inestable. Para evitar dicha inestabilidad se adiciona un poco mas de hidróxido de amonio lo que lleva al sistema unos puntos por encima del punto de equivalencia. Se observa finalmente que a $\text{pH} = 8.20$ el sistema vuelve a tomar un salto, con el sistema siendo una suspensión coloidal de color azul oscuro; hay agregados de partículas precipitadas que presentan micro y macroestructura.

Es necesario conocer los puntos de equivalencia del sistema, para lo cual se superpone la derivada de la curva de valoración sobre esta misma (figura 4.2b) y en el punto medio de los picos de la derivada se aproxima el valor de pH y volumen. En este caso la derivada representa la evolución del crecimiento de núcleos y marca el punto optimo para evitar formación de aglomerados. Debido al equilibrio inestable del sistema sulfato ferroso, durante la síntesis se debe llevar el pH hasta unos valores por encima del punto de equivalencia. Se obtuvieron los siguientes puntos de equivalencia: $\text{pH}_1 = 6.55$, $\text{pH}_2 = 8.64$

En la figura 4.3c se muestran las curvas de valoración potenciométrica para el sistema anterior, pero con una **adición de 0.5N de ácido nítrico (HNO_3)**, a diferentes concentraciones en una solución acuosa.



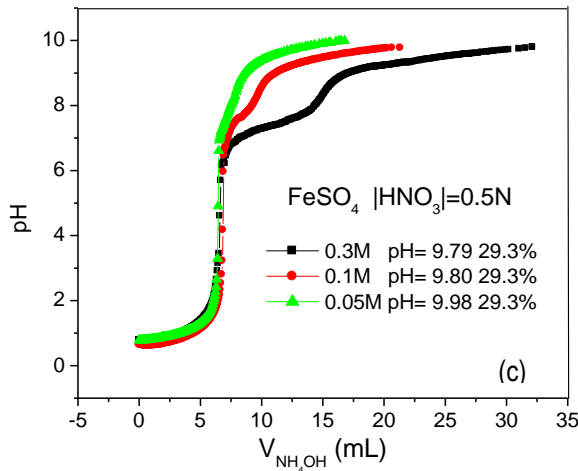


Figura 4.3

Curvas de valoración potenciométrica y adición de HNO₃.

(a) condiciones experimentales y curva 0.1M pH=9.8

(b) derivada de la curva 0.1M pH=9.8.

Puntos de equivalencia:

pH₁ = 5.23 pH₂ = 8.34

(c) Valoración potenciométrica a diferentes concentraciones.

En comparación con la curvas de la figura 4.2a se observa mas uniformidad en la curva y a valores altos de pH se logra un tono negro. Igualmente la textura es una pasta viscosa. De las curvas obtenidas se puede inferir que la adición de ácido favorece la reproducibilidad del sistema. Los puntos de equivalencia de las curvas con 0.5N de HNO₃ son los siguientes:

pH₁ = 5.23, pH₂ = 8.34

4.1.3 Sistema Nitrato Férrico (Fe(NO₃)₂ · 9H₂O).

Se disolvió en agua desionizada la sal de nitrato de hierro a diferentes concentraciones y se adicionó ácido nítrico (HNO₃) a una concentración de 0.25N usando hidróxido de amonio (NH₄OH) como agente precipitante. Se realizó el mismo procedimiento hecho al sistema sulfato ferroso. Igualmente la derivada de la curva de valoración representa el crecimiento de los núcleos, una mejor interpretación es la siguiente: A medida que se adiciona hidróxido de amonio, las partículas en suspensión empiezan a crecer. Dichas núcleos poseen una esfera de carga que favorece la interacción entre ellas, así, a medida que crecen, también lo hace la esfera de coordinación de carga, por lo que el pH de la solución se ve afectado. Existe un punto óptimo de crecimiento en el cual existen partículas sueltas (útiles para una aplicación industrial) y en donde la

esfera de carga impide la interacción entre partículas, dicho punto es controlado a partir de la gráfica de la derivada del volumen vs pH de solución.

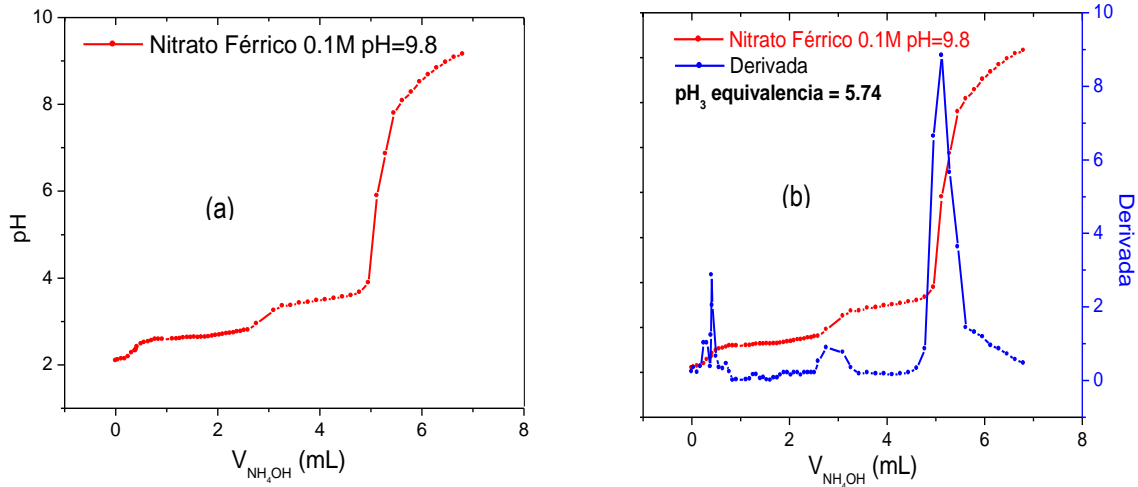


Figura 4.4 Curvas de valoración potenciométrica $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
(a) curva 0.1M pH=9.8 (b) derivada de la curva 0.1M pH=9.8.
Puntos de equivalencia: $\text{pH}_1= 2.47$ $\text{pH}_2= 3.04$ $\text{pH}_3= 5.74$

En la figura 4.4a se muestra la curva de valoración potenciométrica para el sistema Nitrato férrico. Al superponer la curva de valoración y su correspondiente derivada se observan que existen por lo menos, tres puntos de equivalencia:
 $\text{pH}_1= 2.47$, $\text{pH}_2= 3.04$, $\text{pH}_3= 5.74$

A partir de estos resultados se determinó que el punto óptimo de crecimiento de las partículas de óxido de hierro sintetizadas a partir de nitrato férrico es $\text{pH}=5.74$.

4.2 Selección de los precursores.

Para la formación de hexaferrita de bario, $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{12}\text{O}^{2-}_{19}$ se requieren iones de hierro con estado de oxidación III. Por tanto se tienen dos posibles vías: partir de precursores férricos (Fe^{III}) o partir de precursores ferrosos (Fe^{II}). La segunda vía surge de la

posibilidad de oxidar el Fe^{II} mediante tratamientos térmicos, transformando la materia prima para garantizar la existencia de Fe^{III} .

Las sales de partida para la síntesis de hexaferrita de bario son las siguientes:

1. Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
2. Nitrato Férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

Para cada uno de los sistemas se conocen sus puntos de equivalencia y las mejores condiciones experimentales, tales como concentración de ácido nítrico, velocidad de adición de hidróxido de amonio, entre otras. Para el primer sistema, se realizó un estudio detallado de la evolución de fases variando parámetros de concentración, pH y temperatura. Para el segundo sistema (nitrato férrico) se pasó directamente a la formación de hexaferrita de bario (BaM) por medio de la adición de la solución férrica a la solución de bario en un equipo de alta cizalla.

Las sales de bario se escogieron dependiendo de la facilidad de eliminación de los compuestos que acompañan al bario. Se eligieron las siguientes sales:

1. Nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)
2. Acetato de bario ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)

4.3 Síntesis de hexaferritas de bario.

Después de aplicar el método de precipitación controlada para preparar la solución de óxido de hierro, manteniéndola en los valores de pH equivalentes, se procedió a la síntesis del óxido de bario.

Las soluciones que contienen los óxidos de (hierro y bario) se mezclaron en un equipo de alta cizalla a 10000 rpm durante 10 minutos, se secó a 60°C durante 24 horas y finalmente se realizan diferentes tratamientos térmicos empleando con el fin de hacer

difundir los átomos de bario dentro de la estructura del hierro. El proceso de preparación de la hexaferrita de bario por precipitación controlada se resume en el siguiente gráfico:

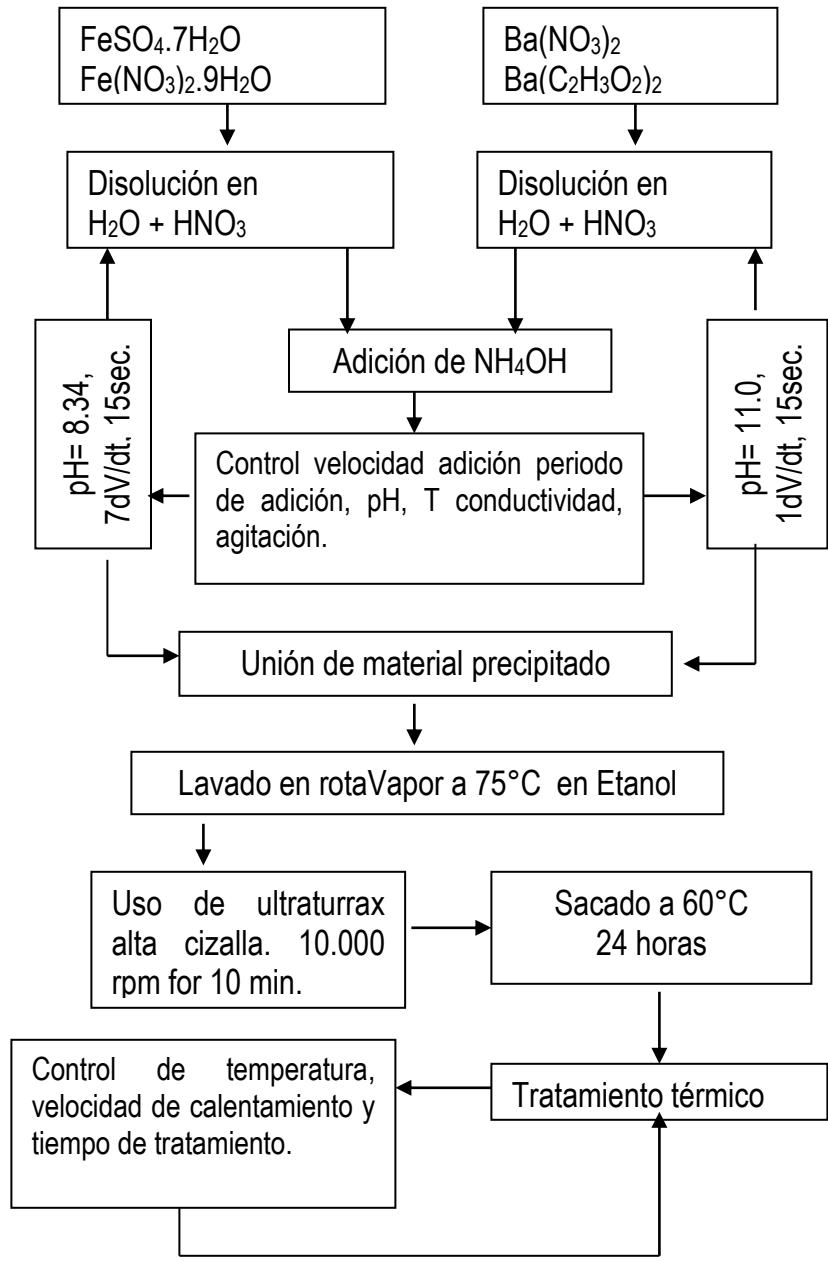


Figura 4.5 Diagrama de flujo para la síntesis de hexaferrita de bario por el método de precipitación controlada.

4.3.1 Sistema Nitrato de Bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

En la figura 4.6a se observan las curvas de valoración potenciométrica para el sistema nitrato de bario a diferentes concentraciones usando hidróxido de amonio (NH_4OH) como precipitante y a una concentración de 0.5N de ácido nítrico (HNO_3). El comportamiento de estas curvas es típico, pues presenta un solo punto de equivalencia, representado por un solo cambio abrupto en pH. A medida que se realiza la adición de hidróxido de amonio la solución se mantiene transparente, aun cuando se ha llegado al punto de equivalencia. Este hecho garantiza que los núcleos formados son pequeños y por tanto reaccionan fácilmente.

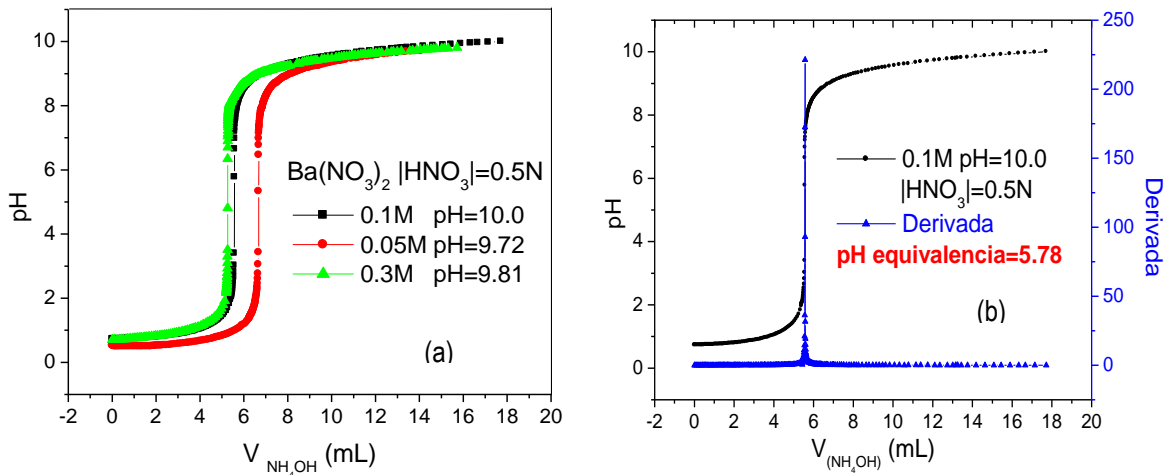


Figura 4.6 Curvas de valoración para el sistema nitrato de bario. (a) Curvas de valoración para diferentes concentraciones. (b) Derivada de la curva 0.1M pH=10. Punto de equivalencia pH=5.78

Al superponer la curva de valoración y su correspondiente derivada se encuentra un punto de equivalencia en pH=5.78, sin embargo para la formación de hexaferrita de bario, la solución de bario no necesariamente se dejó en el punto de equivalencia, sino que se llevó a valores de pH mas altos ya que se debe evitar afectar en pH a la solución férrea en el momento de mezclar las dos soluciones.

5.3.2 Sistema Acetato de Bario ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$).

En la figura 4.7 se muestran las curvas de valoración potenciométrica del sistema acetato de bario para diferentes concentraciones usando hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente precipitante y a una concentración de 0.25N de ácido nítrico (HNO_3). Se distinguen dos puntos de equivalencia: $\text{pH}_1 = 3.77$, $\text{pH}_2 = 6.90$

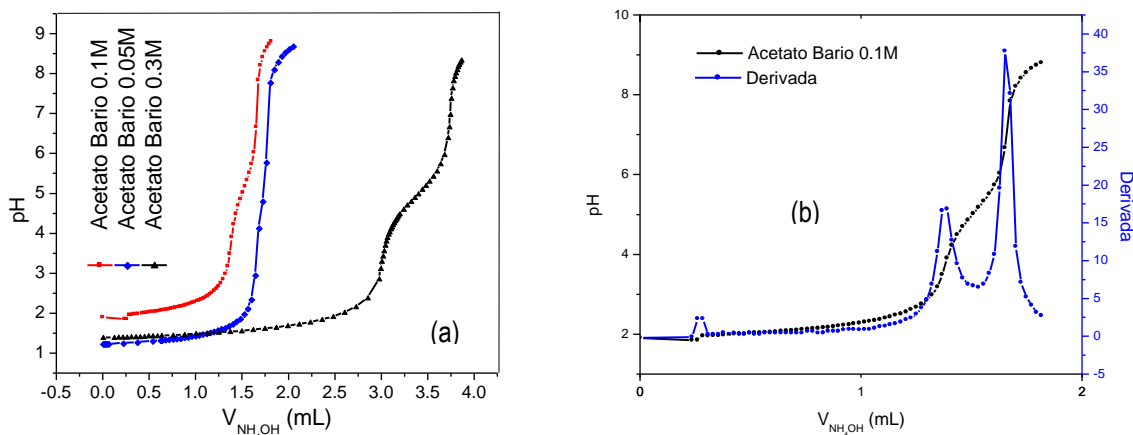


Figura 4.7 Curvas de valoración potenciométrica para el sistema acetato de bario. (a) Curvas a diferentes concentraciones. (b) Derivada de la curva 0.1M

El punto de equivalencia elegido para la formación de hexaferrita de bario es el segundo. A pesar de que no se realizó caracterización estructural a la fase sólida de este sistema, se decidió el segundo punto de equivalencia por dos razones: Probablemente en esta región hay mayor cantidad de núcleos con estructura cristalina establecida, consiguiendo la estequiometría requerida por la hexaferrita de bario. Por otro lado, al mezclar las soluciones de bario y hierro, es posible afectar el pH del sistema ferroso al adicionarle una solución de bario cuyo pH (relativamente bajo $\text{pH}=3.77$) esté en el primer punto de equivalencia. Las soluciones de bario preparadas a partir de acetato de bario fueron llevadas hasta el segundo pH equivalente; se tomó la decisión de no subir mucho de este punto pues podrían haber redisolución ocasionando el efecto contrario al enriquecimiento en bario de la hexaferrita.

CAPITULO V

CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una vez sintetizada la materia prima y realizados los tratamientos térmicos se procedió a la caracterización. Por lo general las caracterizaciones que se realiza a los sólidos obtenidos son complementarias, ya que no existe una técnica que por sí sola sea capaz de evidenciar todas las propiedades que se desean estudiar de un material.

Las caracterizaciones mas comunes para las hexaferritas son las siguientes:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM)
- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- Espectroscopia Mössbauer.
- Impedancia compleja magnética.
- Espectroscopia Infrarroja (FTIR)
- Análisis Térmico Diferencial (DTG y DTA)
- Curvas de histéresis.
- Medidas de susceptibilidad magnética.
- Medidas de dicroísmo magnético y difracción de neutrones.

En este trabajo se dio prioridad a la caracterización estructural y morfométrica, pero con proyección a la caracterización magnética. Así, las técnicas de caracterización realizadas a la hexaferrita de bario sintetizada en el laboratorio CYTEMAC son las siguientes: Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja, Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopia Mössbauer.

Ya que los primeros tres tipos de caracterización mencionados son comunes a todos los materiales obtenidos vía síntesis en laboratorios, únicamente se mencionará el objetivo principal de realizar cada una de ellas, así como algunos detalles de tipo técnico. Sin embargo, la cuarta caracterización, espectroscopia Mössbauer, es más exclusiva de los materiales magnéticos y no es tan conocida, por lo que se darán algunos detalles de los principios en los que se basa.

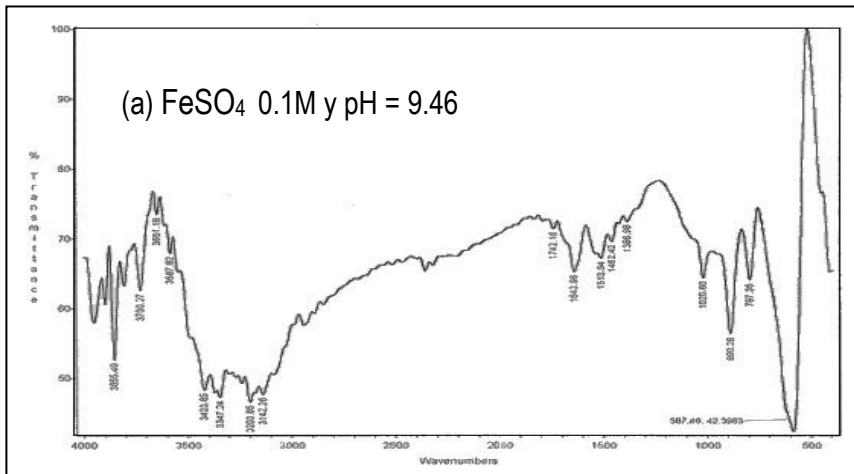
5.1 Espectroscopia Infrarroja.

Con el objetivo de determinar los grupos funcionales y los complejos presentes en el material obtenido, se realizó Espectroscopia Infrarroja. Se realizó un barrido entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} en un espectrómetro marca ATI Mattson, versión Gemini FTIR.

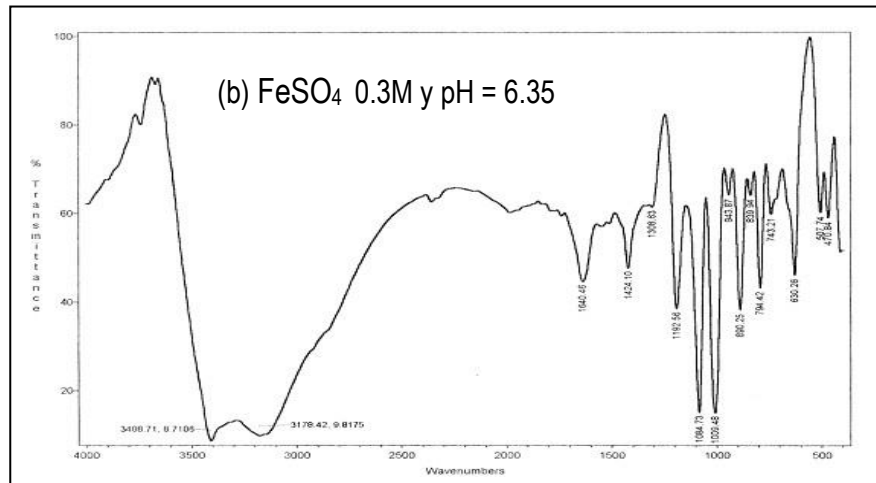
5.1.2 Grupos funcionales y complejos intermedios del sistema FeSO_4 .

Mediante espectroscopia infrarroja se determinaron los grupos funcionales mas importante del sistema Sulfato Ferroso a temperatura ambiente. Se tomaron medidas por encima y por debajo del punto de equivalencia ($\text{pH}=8.34$), además usando tablas referenciadas se determinaron los complejos intermedios. ^[60].

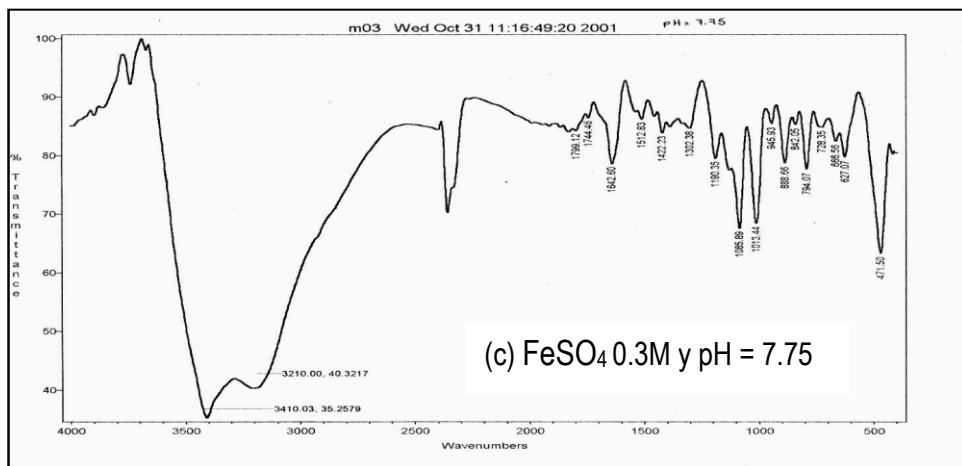
A continuación se presentan los resultados obtenidos a través de FTIR. En las gráficas 5.1 se observan los espectros obtenidos, transmitancia en función del número de onda (cm^{-1}). En las tablas continuas a cada espectro se reportan las bandas mas intensas y por tanto presentes para los óxidos de hierro. Debido a que la precipitación se realizó a partir de sulfato ferroso y las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente, se espera que los grupos sulfatos estén ligados a la esfera de coordinación de los óxidos u oxidróxidos de hierro.



γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	Compuesto	sitio de simetría
-	-	1015	-	$\text{Fe}_3(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ Carphosiderite	
-	-	1027	-	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Hohmannite	C_1
-	-	-	580	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	ortorrómbico



γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	Compuesto	Sitio de simetría
		1085		$\text{Fe}_3(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ carphosiderite	
			628	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ amarantite	C_1
1008		1085		$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hohmannite	C_1
	473		630	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	ortorrómbico



γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	Compuesto	Sitio de simetría
1014			670	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Coquimbite	Hexagonal
		1085 1015	670	$\text{Fe}_3(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Carphosiderite	
		1180	628	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ amarantite	C_1
		1085	670 625	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Hohmannite	C_1
	473		630	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómico

Figura 5.1 Espectros infrarrojo y bandas mas importantes de los óxidos de hierro del sistema FeSO_4
 (a) 0.1M y pH = 9.46, (b) 0.3M y pH = 6.35, (c) 0.3M y pH = 7.75.

Los grupos funcionales identificados, según las bandas mas intensas, son:

- Sulfoamidas primarias $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ($3347-3203 \text{ cm}^{-1}$)
- O-H str (3424 cm^{-1})
- S=O str (890 cm^{-1})
- Aminas $-\text{NH}_3^+$ rocking (794 cm^{-1})
- $-\text{SO}_3$ (630 cm^{-1})
- Amidas primarias N-H def (1640 cm^{-1})

5.2 Difracción de Rayos X (DRX).

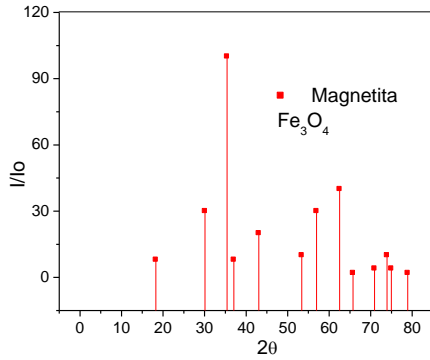
La caracterización estructural de los óxidos de hierro obtenidos y de la hexaferrita de bario fue realizada por medio de difracción de rayos X. A partir de esta técnica fue posible determinar las fases presentes, a diferentes condiciones de síntesis y a diferentes tratamientos térmicos. Se utilizó un difractómetro marca RIGAKU modelo RING 2200 con geometría Bragg-Brentano y software de operación DMAX. Las condiciones de medida fueron 40KV y 19KA, radiación Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), velocidad de goniómetro de $5.2^\circ/\text{min}$ empezando en 2° y terminando en 70° .

5.2.1 Óxidos de hierro.

Algunos de los óxidos de hierro presentan importantes aplicaciones industriales y por tanto se hace necesario el control de la pureza de los mismos, además de ser un punto de partida para la formación de hexaferrita de bario. De este estudio se obtuvieron las fases mas comunes de los óxidos de hierro, tales como: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y magnetita (Fe_3O_4). Como se mostró por espectroscopia Infrarroja, debido a que la coprecipitación se realizó a partir de sulfatos ferrosos, es irremediable encontrar a temperatura ambiente grupos sulfatos unidos a la esfera de coordinación de las diferentes fases de hierro, pero, después de un tratamiento térmico adecuado, dichos grupos sulfato deben desaparecer o disminuir de proporción.

Para la identificación de las diferentes fases obtenidas a partir del sistema sulfato ferroso a temperatura ambiente se utilizó una base de datos (PDF) y se compararon los resultados obtenidos superponiendo las líneas de la base sobre el difractograma (identificación por huella digital). En las gráficas 5.2 se observan las líneas de los óxidos de hierro mas comunes tomadas a partir de la base de datos PDF.

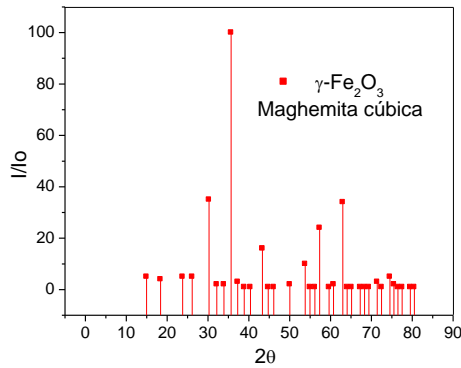
(a) Magnetita (Fe_3O_4)



2θ	I/I ₀
18.269	8
30.095	30
35.422	100
37.052	8
43.052	20
53.391	10

56.942	30
62.515	40
65.743	2
70.924	4
73.948	10
74.96	4
78.929	2

(b) Maghemita cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

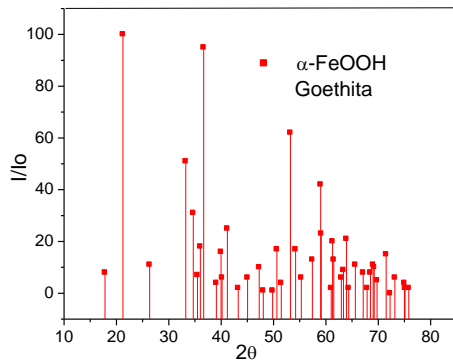


2θ	I/I ₀
14.969	5
18.399	4
23.79	5
26.124	5
30.265	35
35.659	100
37.28	3

43.32	16
50.049	2
53.779	10
57.321	24
59.62	1
60.738	2
62.981	34
64.051	1

65.13	1
67.262	1
68.314	1
69.368	1
71.441	3
72.468	1
74.54	5
75.512	2

(c) Goethita ortorrómbica (FeOOH)



2θ	I/I ₀
17.797	8
21.24	100
26.339	11
33.242	51
34.685	31
35.493	7
36.042	18
36.657	95
39.974	16
40.166	6

41.182	25
45.048	6
47.255	10
50.63	17
53.242	62
54.216	17
55.297	6
57.41	13
58.996	42
59.112	23
61.276	20

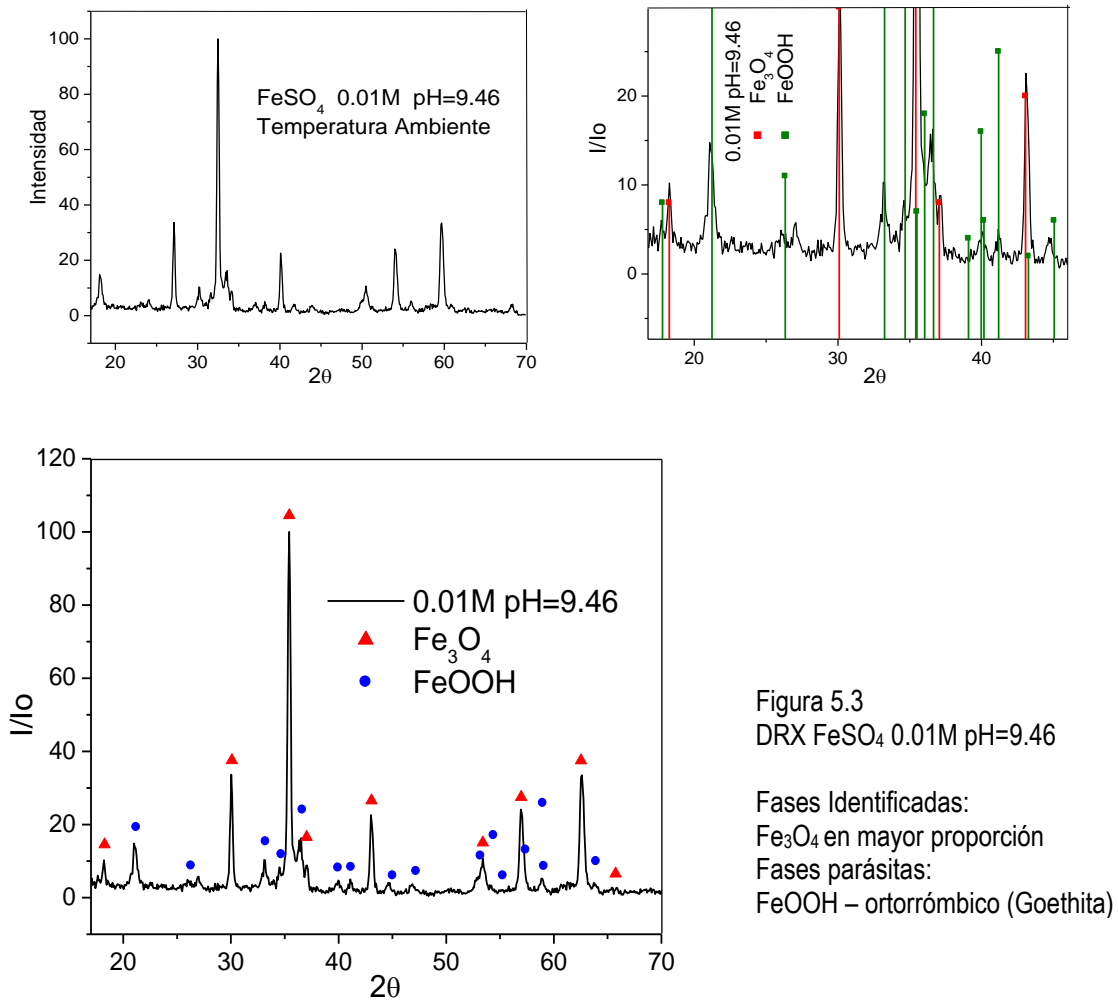
61.507	13
62.943	6
63.354	9
63.93	21
65.628	11
67.129	8
68.501	8
69.033	11
69.237	10
71.521	15
73.191	6

Figura 5.2 Patrones PDF de: (a) Magnetita (b) Maghemita (c) Goethita

A seguir se presentarán los resultados obtenidos a partir de la caracterización por difracción de rayos X de los diferentes óxidos de hierro sintetizados:

- **FeSO₄ 0.01M pH=9.46**

Para bajas concentraciones (0.01M) y pH por encima del punto de equivalencia se encuentra en mayor proporción magnetita (Fe₃O₄).



- **FeSO₄ 0.1M pH=9.98**

El efecto del aumento en la concentración manteniendo el pH por encima del punto de equivalencia se observa en la figura 5.4. Se puede observar que hay corrimiento de

los picos principales, coincidiendo con los patrones de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), es decir, hay una coexistencia de estas dos fases. En menor proporción se identifica goethita (FeOOH). Por tanto, el efecto del aumento de la concentración hace necesario la adición de una mayor cantidad de hidróxido de amonio para lograr obtener solamente magnetita. Por otro lado, con la concentración 0.01M, a pH=9.5, se asegura la existencia de una monofase de magnetita.

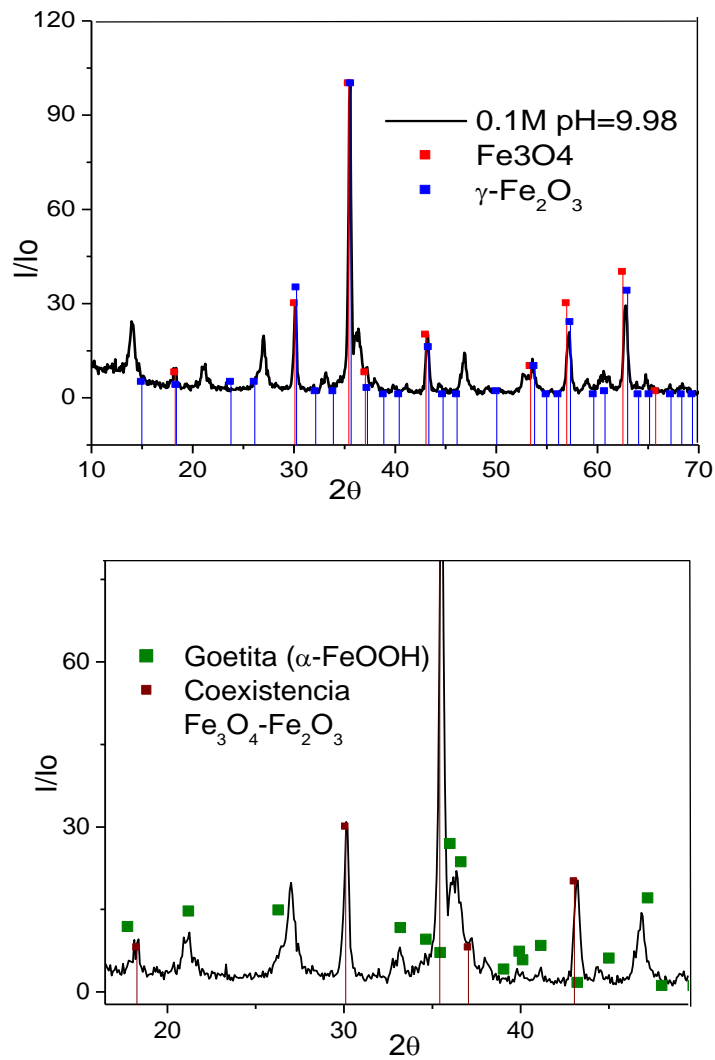


Figura 5.4 DRX FeSO_4 0.1M pH=9.98
Fases identificadas: coexistencia Magnetita Fe_3O_4 y Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fase parásita: Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

- **FeSO₄ 0.1M pH=8.15**

Cuando se mantiene la muestra por debajo del segundo punto de equivalencia (pH<8.34) se encuentran dos fases diferentes de oxidróxido de hierro, α -FeOOH y γ -FeOOH.

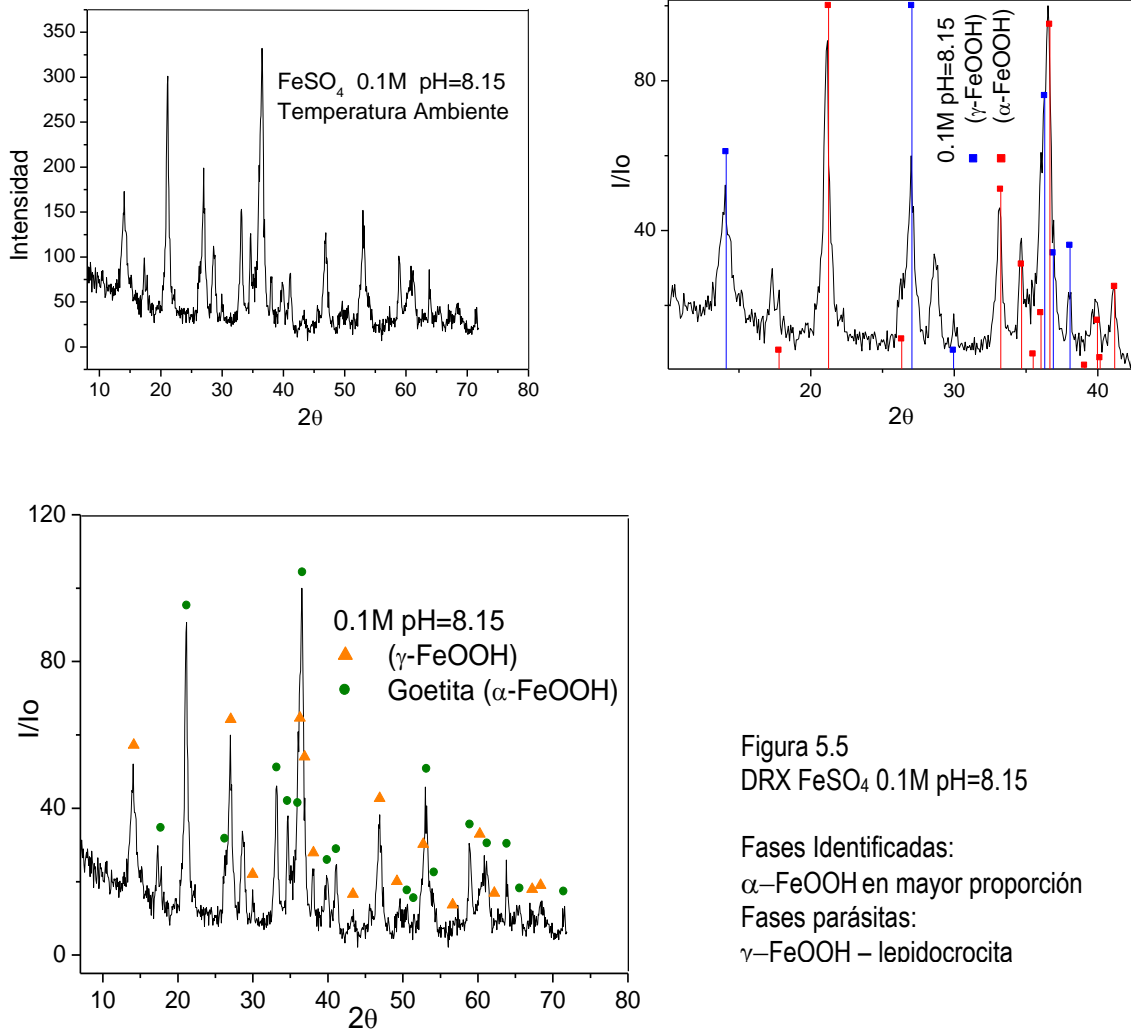


Figura 5.5
DRX FeSO₄ 0.1M pH=8.15

Fases Identificadas:
 α -FeOOH en mayor proporción
Fases parásitas:
 γ -FeOOH – lepidocrocita

5.2.2 Hexaferrita de bario.

La síntesis de hexaferrita de bario se realizó por dos métodos distintos: Precipitación controlada y proceso Pechini. Se partió de dos tipos de sistemas:

1. Sulfato ferroso – Nitrato de bario.
2. Nitrato férrico – acetato de bario.

Para el segundo sistema realizó únicamente el método de precipitación controlada.

A continuación se reportan los resultados obtenidos a partir de cada uno de ellos:

➤ **Sistema Sulfato Ferroso – Nitrato de bario.**

Los resultados que se obtuvieron por medio de este sistema, revelaron la presencia de la fase hexaferrita de bario solo a un tratamiento térmico a 1100°C. Sin embargo, estos resultados son interesantes debido a que las fases obtenidas son estables a diferentes tratamientos térmicos.

- **0.1M pH=8.27 temperatura ambiente.**

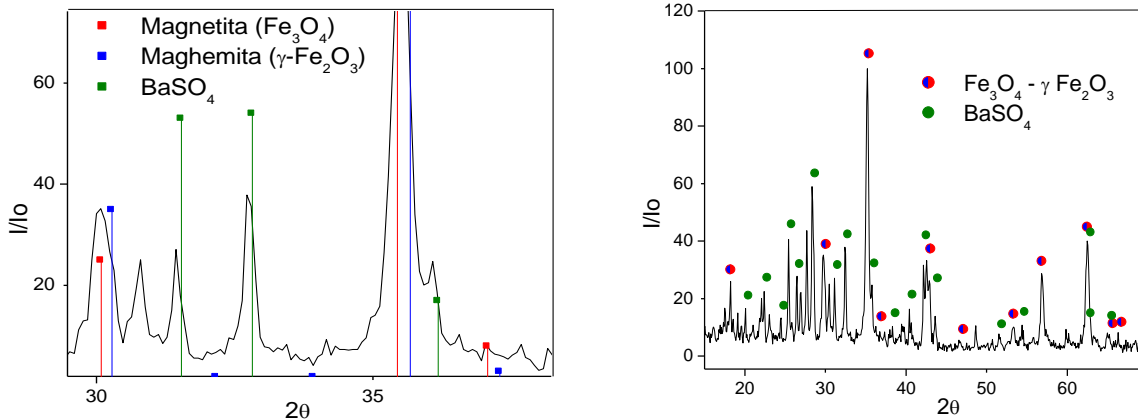


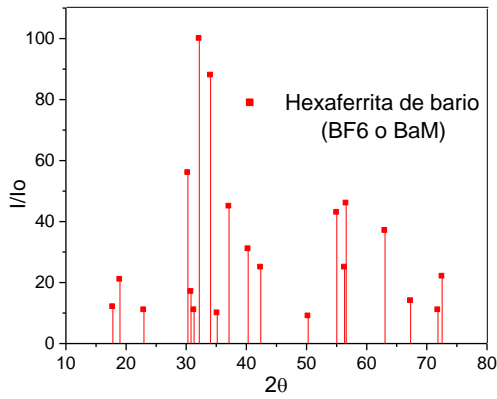
Figura 5.6 DRX Método coprecipitación (MPC) Sulfato ferroso – Nitrato de bario: 0.1M pH=8.27 25°C
Fases identificadas: indeterminación entre magnetita Fe₃O₄ y Maghemita cúbica γ-Fe₂O₃.
Fase parásita: Sulfato de bario BaSO₄

Como es de esperarse en la solución ferrosa, a un pH=8.27 existe una transición de compuestos férricos a magnetita (ver figuras 5.3). Los picos principales (mas intensos) coinciden con los patrones de la magnetita y la maghemita. Fácilmente podría pensarse que dichos picos corresponden solo a una de las fases, bien sea magnetita ó maghemita y que existe un corrimiento de picos, aunque también puede interpretarse como la coexistencia de las dos fases, lo que se confirmaría por el carácter ancho de los picos. Sin embargo, no es posible obtener la diferenciación entre ambas fases a partir de una caracterización DRX, por lo que se hace necesario un análisis por espectroscopia Mössbauer, que se expondrá mas adelante.

La muestra representada en la figura 5.6 no tiene tratamiento térmico, por lo que no debe esperarse la presencia de hexaferrita de bario. Se observa que el efecto de la adición del bario a la solución ferrosa, a temperatura ambiente, no arrojó resultados favorables: como se observa, los picos verdes corresponden a sulfato de bario, lo que demuestra que los grupos sulfatos, que antes estaban unidos a los iones hierro (pues la sal de partida es sulfato ferroso - FeSO_4), ahora hacen parte de la esfera de coordinación de los óxidos u oxidróxidos de bario, lo que impedirá que los átomos de bario entren a la estructura del hierro. Es importante tener en cuenta que los grupos sulfatos son muy estables y difícilmente se eliminarán con tratamientos térmicos comunes.

Después de distintos tratamientos térmicos se puede distinguir una sola fase de hierro, hematita romboedral. Además, se confirma la hipótesis anteriormente dicha: los grupos sulfatos se mantienen presentes, anulando la posibilidad de obtener la hexaferrita de bario. Los patrones PDF (base de datos) de la hexaferrita de bario, hematita romboedral y sulfato de bario se muestran en las figuras 5.7.

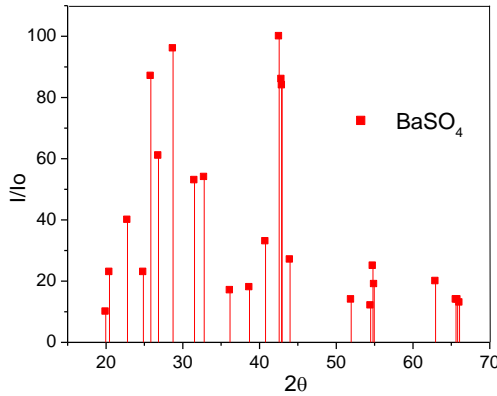
(a) Hexaferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$)



2θ	I/Io
17.796	12
18.988	21
22.962	11
30.273	56
30.808	17
31.306	11
32.173	100
34.062	88
35.165	10
37.121	45

40.302	31
42.402	25
50.286	9
55.044	43
56.328	25
56.593	46
63.06	37
67.307	14
71.842	11
72.545	22

(b) Sulfato de bario - $BaSO_4$

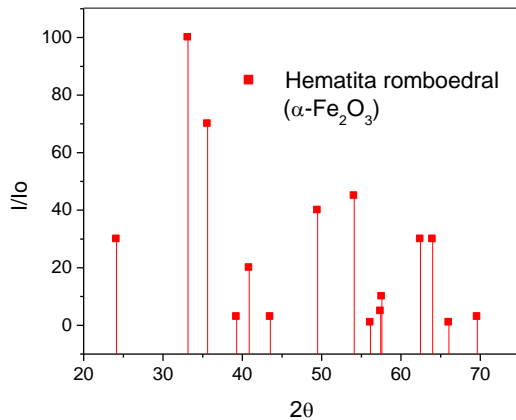


2θ	I/Io
19.972	10
20.452	23
22.79	40
24.862	23
25.843	87
26.838	61
28.739	96
31.524	53

32.804	54
36.165	17
38.704	18
40.78	33
42.559	100
42.877	86
42.934	84
43.981	27
51.954	14

54.476	12
54.774	25
54.942	19
62.948	20
62.948	20
65.594	14
65.814	14
66.062	13

(c) Hematita romboedral (Fe_2O_3)



2θ	I/Io
24.138	30
33.153	100
35.612	70
39.277	3
40.855	20
43.519	3
49.48	40

54.091	45
56.152	1
57.429	5
57.59	10
62.451	30
63.991	30
66.028	1
69.601	3

Figura 5.7 Patrones PDF de: (a) Hexaferrita de bario (b) Sulfato de bario (c) Hematita romboedral

Los resultados de los tratamientos térmicos se muestran a continuación.

● **0.1M pH=8.27 700°C 1h 10°C/min.**

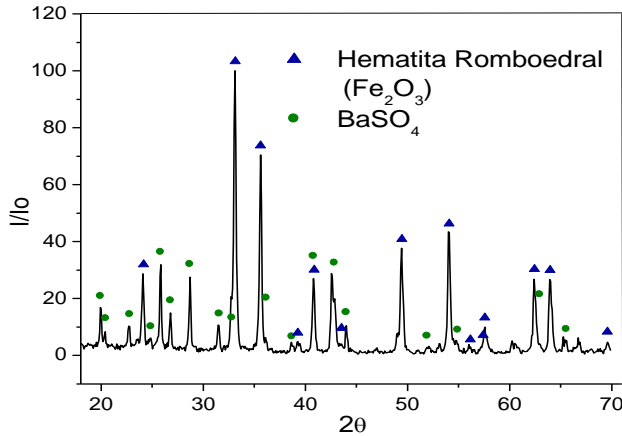
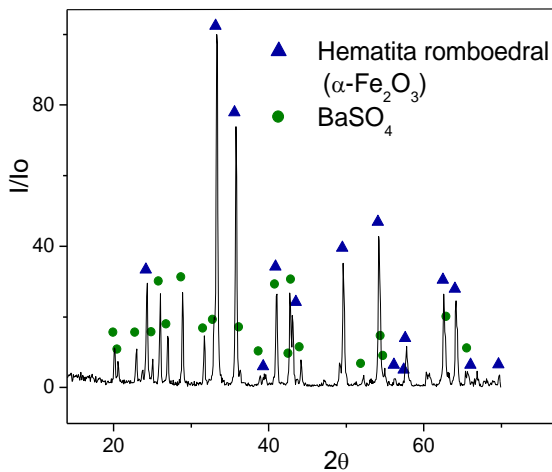


Figura 5.8 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario
0.1M pH=8.27 – 700°C 1h 10°C/min

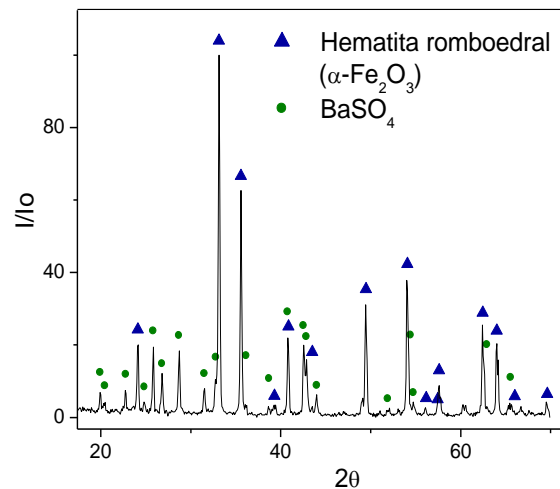
Fase identificada:
Hematita Romboedral – Fe_2O_3
Fase parásita:
Sulfato de bario – BaSO_4

A la muestra 0.1M pH=8.27 se le realizó un tratamiento térmico rápido: subiendo hasta 700°C a una velocidad de 10°C/min, manteniendo la temperatura en 700°C durante 1 hora y se identificaron únicamente dos fases, hematita romboedral (Fe_2O_3) y sulfato de bario (BaSO_4). Se realizaron tratamientos térmicos a mayores temperaturas y a velocidades mas lentas para intentar eliminar los grupos sulfatos (SO_4) dejando libre los átomos de bario, promoviendo así su difusión dentro de la estructura del hierro.

(a) 0.1M pH=8.23 750°C 3h 3°C/min



(b) 0.1M pH=8.23 850°C 2h 3°C/min



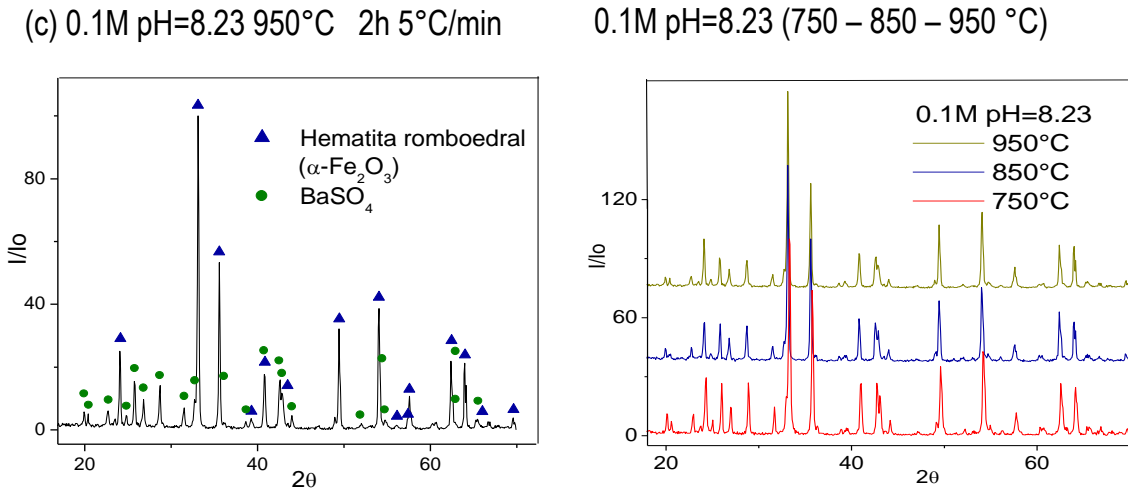


Figura 5.9 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario
 (a) 0.1M pH=8.23 750°C 3h 3°C/min
 (b) 0.1M pH=8.23 850°C 2h 3°C/min
 (c) 0.1M pH=8.23 950°C 3h 3°C/min
 (d) Superposición

Fase identificada:
 Hematita Romboedral – Fe₂O₃
 Fase parásita:
 Sulfato de bario – BaSO₄

Después de realizar tratamientos térmicos desde 700°C hasta 950°C se mantienen las mismas dos fases. Prácticamente no hay diferencia entre los difractogramas obtenidos, aunque se logró una menor intensidad de los picos correspondientes al sulfato de bario (puntos verdes) a medida que se aumenta la temperatura, lo que indica menor cantidad de este compuesto dentro del material obtenido. Se realizó un tratamiento térmico a 1100°C logrando la existencia de hexaferrita de bario, pero con presencia en pequeñas cantidades de sulfato de bario y hematita romboedral. Por tanto, son necesarios tratamientos por encima de 1100 °C para eliminar los grupos sulfatos de la esfera de coordinación del bario, pero igualmente se necesitan grandes energías para poder favorecer su difusión dentro de la estructura del hierro, es decir, para transformar la hematita romboedral en hexaferrita de bario.

- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pH=5.24 1100°C 2h 3°C/min

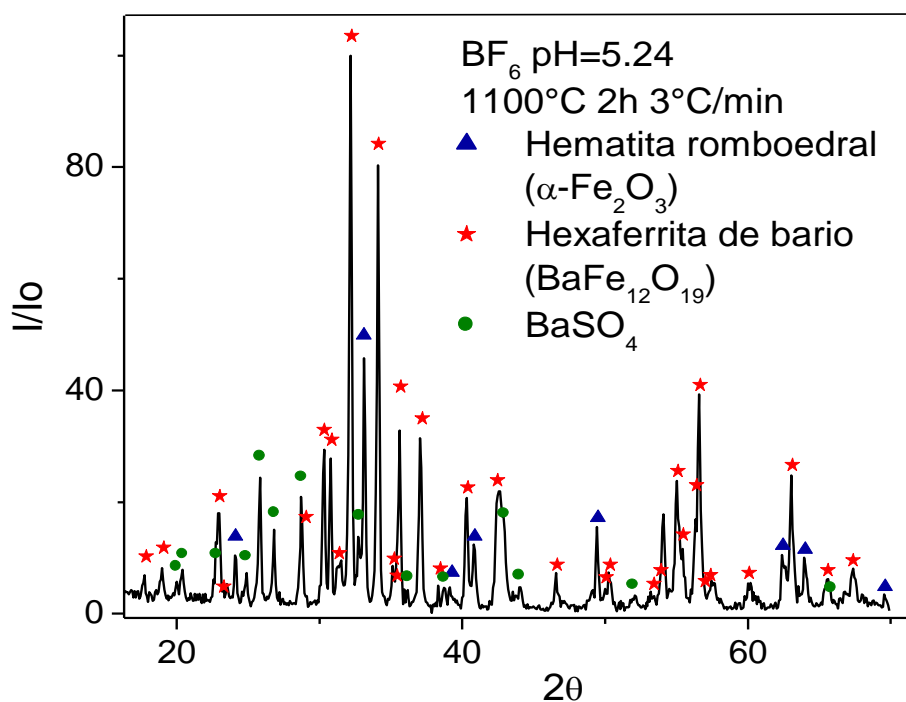


Figura 5.10 DRX_{MPC} Sulfato ferroso – Nitrato de bario pH=5.24 1100°C 2h 3°C/min.
 Fase identificada: Hexaferrita de bario – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
 Fase parásita: Hematita romboedra – Fe_2O_3 y Sulfato de bario BaSO_4

Los picos verdes, correspondientes al sulfato de bario, se mantienen presentes pero su intensidad se ve notablemente disminuida respecto a los demás tratamientos térmicos, por tanto su abundancia es mínima. Igualmente, en pequeñas proporciones, continúan los picos de hematita romboedra, aunque la fase mas intensa y por tanto la de mayor presencia es hexaferrita de bario que finalmente, a temperaturas del orden de 1100°C, ha podido formarse.

En las figuras 5.11 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos de las muestras sintetizadas por **Proceso Pechini**. Se identificaron las mismas fases, pero el resultado favorable es que la temperatura de obtención fue mucho menor, característica común en el Proceso Pechini. Prácticamente a 600°C se obtienen las

dos fases: hematita romboedral y sulfato de bario. Con un tratamiento térmico mayor no se consigue eliminar los grupos sulfatos, aunque su cantidad disminuye significativamente. Es interesante notar que en el Proceso Pechini a diferencia de la coprecipitación, se produce un ahorro energético, pues no son necesarias altas temperaturas; bastan solo 600 °C para obtener el mismo difractograma.

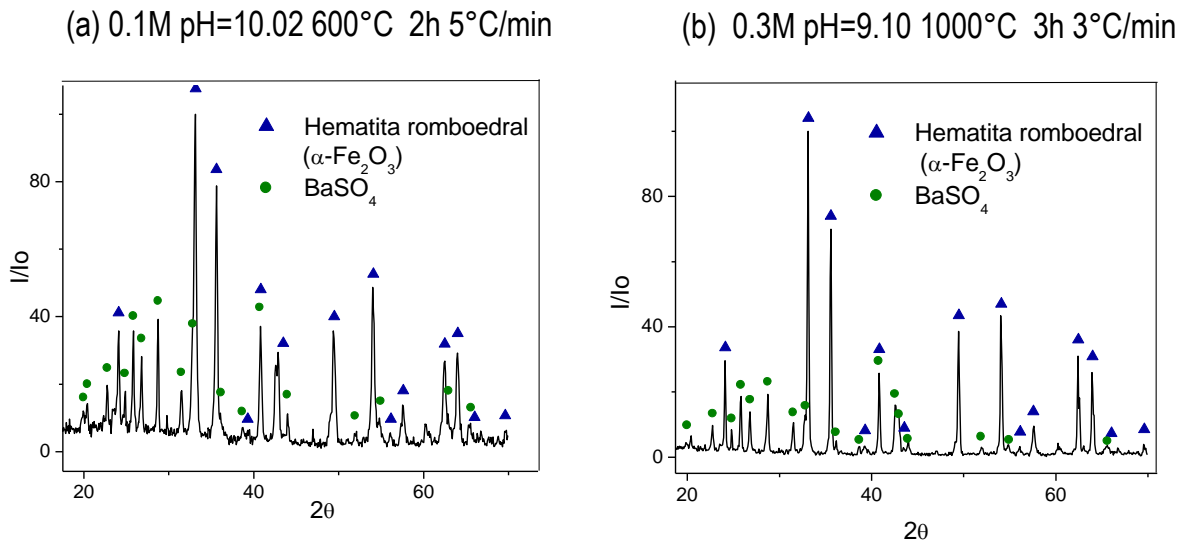


Figura 5.11 DRX Proceso Pechini. Sulfato ferroso – Nitrato de bario

(a) 0.1M pH=10.02 - 600°C 2h 5°C/min.

(b) 0.3M pH=9.10 - 1000°C 3h 3°C/min.

Fase identificada: Hematita romboedral – Fe₂O₃

Fase parásita: Sulfato de bario BaSO₄

Después de haber obtenido los anteriores resultados, en donde se evidenció la existencia de los grupos sulfatos hasta temperaturas elevadas, se concluyó que el problema no radicó en el uso de sales ferrosas (Fe^{II}) sino en tomar sales cuya esfera de coordinación contenga grupos sulfatos (-OSO₃); se puede pensar entonces que, al usar sales ferrosas o férricas que no contengan sulfatos, se obtendrá con seguridad la hexaferrita de bario a menores temperaturas.

➤ **Sistema Nitrato Férrico – Acetato de bario.**

Los resultados de difracción de rayos X para el sistema nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y acetato de bario ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) muestran importantes resultados, figuras 5.12 – 5.14, ya que se obtuvo hexaferrita de bario bajo tratamientos normales acompañada de una fase de hematita romboedral.

- Nitrato férrico – Acetato de bario pH=8.30 925°C 6h 3°C/min (Ba/Fe=12)

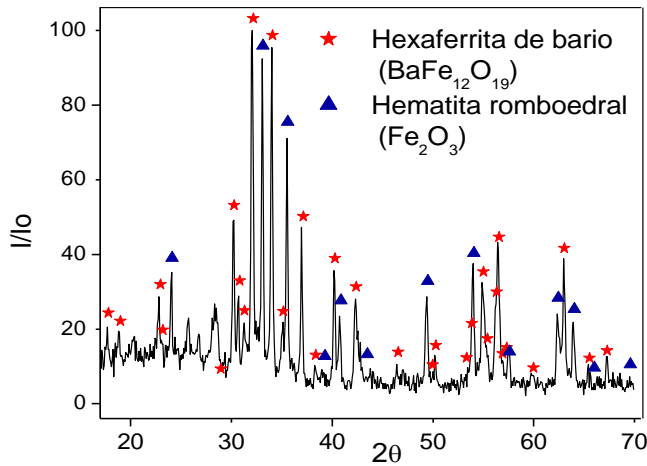


Figura 5.12
DRX Nitrato férrico – Acetato de bario
pH=8.30 925°C 6h 3°C/min. (Ba/Fe = 12)

Fases identificadas:
Hexaferrita de bario – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
Hematita Romboedral – Fe_2O_3

En una molécula de hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) por cada 12 átomos de hierro debe haber un átomo de bario, por tanto la razón bario - hierro es 12. Sin embargo, en el momento de la síntesis de la materia prima se pueden variar las composiciones con objeto de favorecer mayor cantidad de uno de los óxidos. En el difractograma presentado en la figura 5.12, la muestra se preparó con una relación Ba/Fe=12 y se identificó en mayor proporción hexaferrita de bario (estrella roja), pero también cantidades considerables de hematita romboedral (triángulo azul).

En las siguientes figuras pueden observarse los resultados de difracción de rayos X para una relación Ba/Fe = 11.75 bajo diferentes concentraciones, temperaturas moderadas, del orden de 1000°C, durante 3 horas y velocidades pequeñas de calentamiento.

- 0.05M pH=8.90 1000°C 3h 3°C/min (Ba/Fe=11.75)

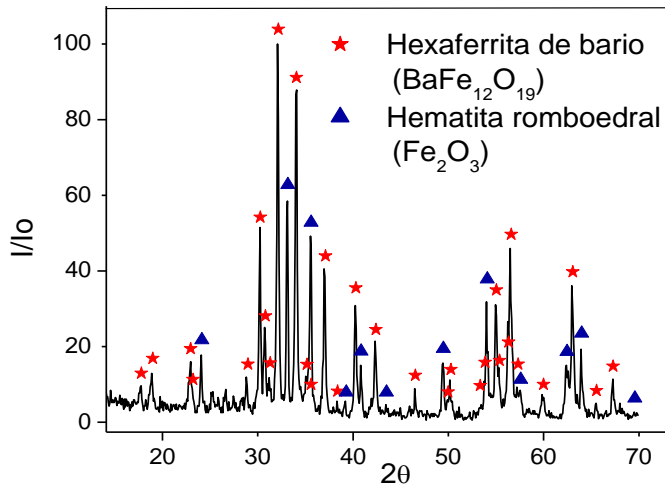


Figura 5.13
DRX Nitrato férrico – Acetato de bario
0.05M pH=8.9 - 1000°C 3h 3°C/min.
(Ba/Fe = 11.75)

Fase identificada:
Hexaferrita de bario – BaFe₁₂O₁₉
Fase parásita:
Hematita Romboedral – Fe₂O₃

- 0.1M pH=9.34 1000°C 3h 3°C/min (Ba/Fe=11.75)

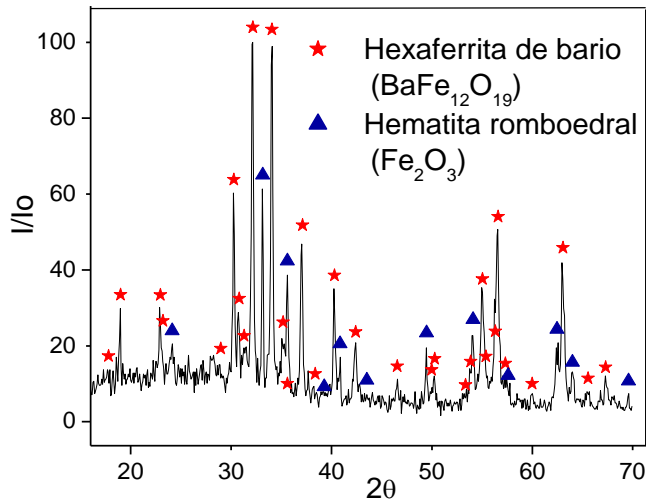


Figura 5.14
DRX Nitrato férrico – Acetato de bario
0.1M pH=9.34 - 1000°C 3h 3°C/min.
(Ba/Fe = 11.75)

Fase identificada:
Hexaferrita de bario – BaFe₁₂O₁₉
Fase parásita:
Hematita Romboedral – Fe₂O₃

Como se observa la fase mayoritaria es hexaferrita de bario y existe en menor proporción hematita romboedral.

De los anteriores difractogramas puede concluirse que la concentración a la cual se prepare el material no afecta en gran medida las proporciones finales de hexaferrita o hematita, al contrario de la estequiometría, que afecta en gran medida las proporciones

finales. Al comparar los difractogramas de relación Ba/Fe=12 con los de relación Ba/Fe=11.5 se deduce que al preparar la muestra con una estequiometría $BaFe_{12-x}O_{19}$, donde $x=0.25$, la cantidad de hematita romboedral disminuyó. Así pues, la mejor manera de obtener un material monofásico de hexaferrita de bario es usar composiciones en las cuales disminuya la cantidad de hierro y aumente la cantidad de bario con la posibilidad de emplear tratamientos térmicos a temperaturas menores.

5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para la caracterización superficial morfológica, tamaño de partícula y distribución de tamaño se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX de fabricación Japonesa.

Los polvos cerámicos fueron macerados en un mortero de ágata y disueltos en etanol. Se usa ultrasonido para dispersar las partículas. Finalmente se deposita una rejilla de cobre recubierta de una delgada membrana transparente (0.5 g de FORMVAR en 50 mL de cloroformo) como soporte para las mismas.

5.3.1 Óxidos de hierro.

En las figuras 5.15 se muestran las micrografías de los óxidos de hierro por encima y por debajo del segundo punto de equivalencia ($pH=8.34$). En forma general se observó morfología acicular, agujas delgadas y largas, con tamaños que varían entre los 100 – 300 nm (figura 5.15a), pero con una distribución no esperada, formando enormes agujas (orden micrómetro) superpuestas sobre las agujas nanométricas (figura 5.15b). Dicha distribución no adecuada se solucionó realizando lavados en etanol a $75^{\circ}C$. Cuando se lleva la muestra por encima del segundo pH de equivalencia se presentan aglomerados de partículas, que en algunos casos presentan apariencia de hexágonos distorsionados (figura 5.15c).

Desde un punto de vista práctico, estos resultados son favorables para la aplicación de los óxidos de hierro, como medio de registro magnético longitudinal especialmente la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la magnetita (Fe_3O_4), donde la morfología acicular de las partículas obtenidas y al tamaño relativamente chico de las mismas son requerimiento importante para esta aplicación.

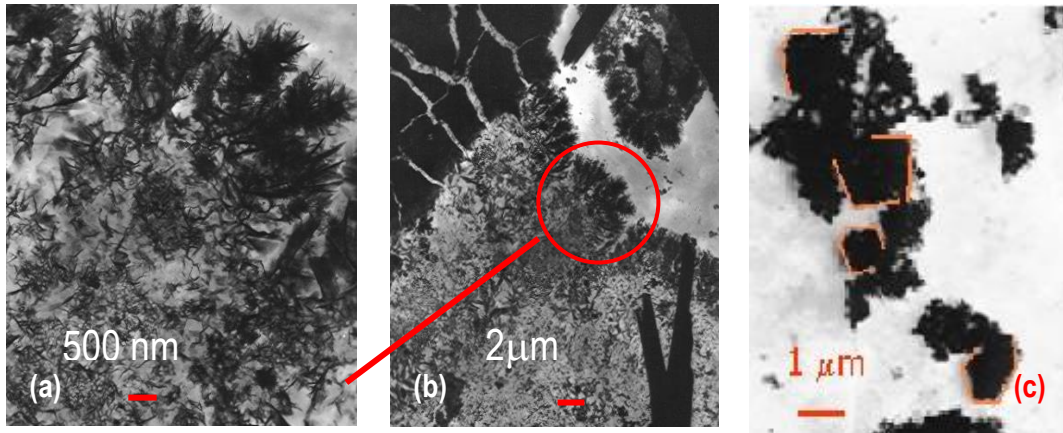


Figura 5.15 Micrografías electrónicas para los óxidos de hierro.
(a) y (b) : 0.01M pH=6.22 (c): 0.1M pH=9.50

Según el objetivo planteado, al realizar el proceso de síntesis de óxidos de hierro y de acuerdo con los resultados obtenidos, una primera conclusión es que la obtención de magnetita, Fe_3O_4 , es un buen punto de partida para la síntesis de hexaferrita de bario. Sin embargo, es necesario realizar una técnica de caracterización estructural que permita diferenciar claramente entre magnetita y maghemita, lo que se reporta mas adelante por medio de Espectroscopia Mössbauer, concluyendo que las mejores condiciones de síntesis, para preparar magnetita (Fe_3O_4) son: elegir un pH superior al segundo pH de equivalencia (superior a 9.5) y trabajar a bajas concentraciones (0,01M y 0,05M).

5.3.2 Hexaferrita de Bario.

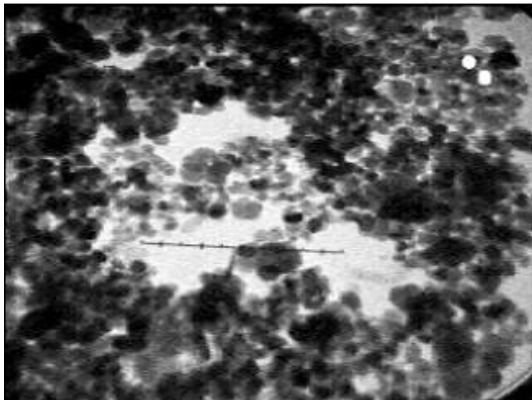
Se estudió la forma y el tamaño de las partículas sintetizadas y su evolución a diferentes tratamientos térmicos. Este estudio es fundamental para caracterizar las partículas de ferrita hexagonal destinadas a la fabricación de pigmento para registro magnético perpendicular, pues es imprescindible conocer si su tamaño es suficientemente pequeño para construir monodominios magnéticos y si en general el material posee una distribución homogénea. De forma global, los resultados obtenidos evidencian que el tamaño de partícula se ve seriamente afectado por el tratamiento térmico, manifestando fenómenos de sinterización a altas temperaturas impidiendo una buena distribución de las partículas.

➤ **Sistema Sulfato Ferroso – Nitrato de bario.**

En las figuras 5.16 a 5.19 se muestran las micrografías realizadas a los materiales sintetizados por Precipitación Controlada y por Proceso Pechini diferentes. La caracterización estructural por difracción de rayos X mostró que a bajas temperaturas se formó hematita romboedral y solo a temperaturas de 1100°C ó mayores, pudo darse forma a la hexaferrita de bario.

Micrografías del material sintetizado por Precipitación Controlada.

(a) 0.1M pH=8.27 temperatura ambiente
7 nm —



(b) 0.1M pH=8.27 1000°C 3h 3°C/min
83 nm —



(c) 0.1M pH=8.27 500°C 1h 5°C/min
10nm —

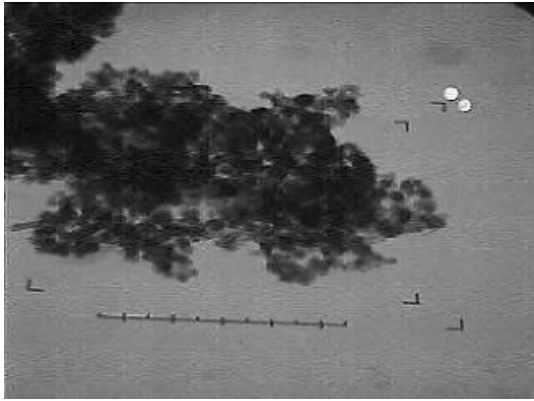


Figura 5.16 Micrografías por TEM.

(a) 0.1M pH=8.27 temperatura ambiente

área aproximada: 220nm²

(b) 0.1M pH=8.27 1000°C 3h 3°C/min

área aproximada: 10000nm²

(c) 0.1M pH=8.27 500°C 1h 5°C/min

área aproximada: 300nm²

Las tres gráficas anteriores muestran una serie de tratamientos térmicos a la misma muestra, sintetizada por precipitación controlada. A temperatura ambiente las partículas están regularmente sueltas (mejor distribuidas) pero son demasiado pequeñas y al acercarse con el microscopio se pierde definición, sin embargo, el tamaño promedio está entre 5nm y 15nm con morfología hexagonal. Se observan regiones mas oscuras donde se piensa hay pequeños aglomerados de partículas. El tratamiento térmico a 500°C logra mantener el tamaño de partícula nanométrico, alrededor de 10-30 nm lo que es un excelente resultado, pero es imposible observar adecuadamente estas partículas debido a la resolución que ofrece el equipo; las partículas se han acercado un poco y su morfología es hexagonal. Finalmente a 1000°C se han presentado fenómenos de sinterización y se han soldado algunas de las partículas, es decir, no hay buena distribución, al contrario de los tratamientos inferiores a 900°C, donde se mantienen partículas con mejor distribución, es decir, manteniendo monodominios. El hecho de no presentarse una buena distribución de partículas puede representar un problema, pues las partículas unidas formarían polidominios impidiendo la aplicación del material como medio de registro magnético.

Por otro lado, con tratamientos del orden de 1000°C el tamaño de las partículas ha crecido un poco, entre 50 – 100 nm, estando en el rango permitido, además de

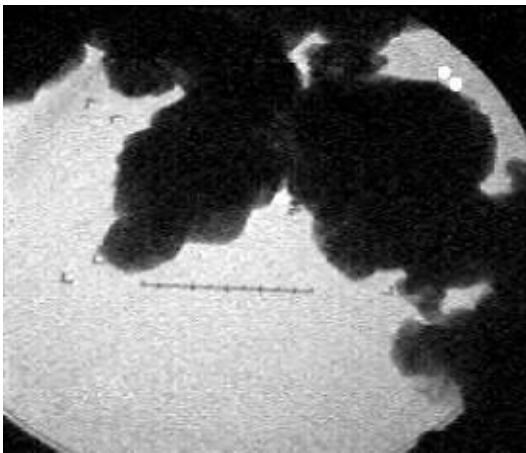
presentar morfología hexagonal. Es necesario tener en cuenta que partículas muy pequeñas, inferiores a 4 nm no convenientes, ya que presentarían problemas de superparamagnetismo, opacando su carácter ferrimagnético necesario para la aplicación deseada.

En conclusión, se observó un crecimiento del tamaño de partícula y un refinamiento de la morfología hexagonal a medida que aumenta el valor de la temperatura, además, por debajo de una temperatura del orden de 900°C podría pensarse en partículas sueltas aunque su distribución no es muy homogénea.

Comúnmente a los materiales sintetizados por precipitación controlada se les realiza lavados en etanol para examinar la incidencia de éste en el tamaño y la distribución de las partículas. En la siguiente figura se observa una micrografía del tercer lavado en etanol del material obtenido.

- 0.1M pH=8.00 temperatura ambiente - tercer lavado ETOH

5 nm —



13nm —

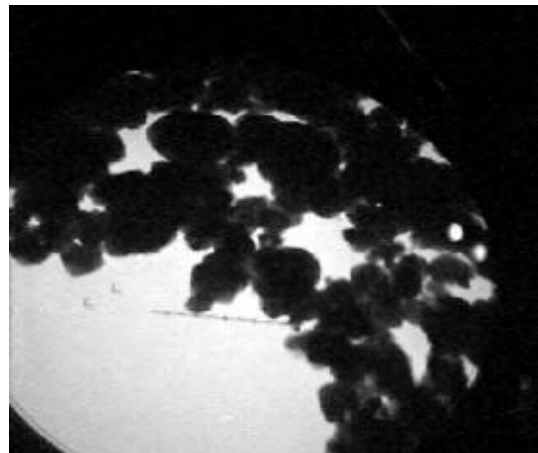


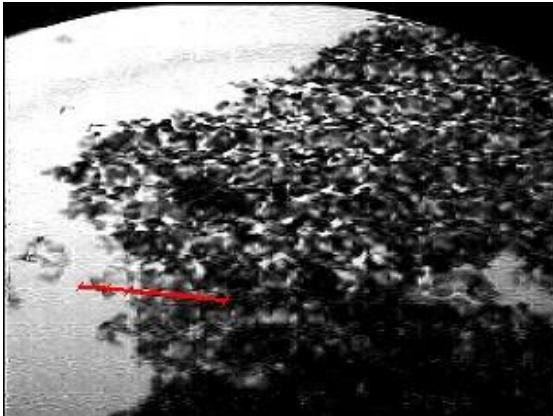
Figura 5.17 TEM del tercer lavado en etanol. Área aproximada: 1500nm²

Se observó un notable aumento en el tamaño de la partícula, aproximadamente entre 30 y 60 nm, así como también se mostraron hexágonos mucho mas definidos y una distribución mas homogénea.

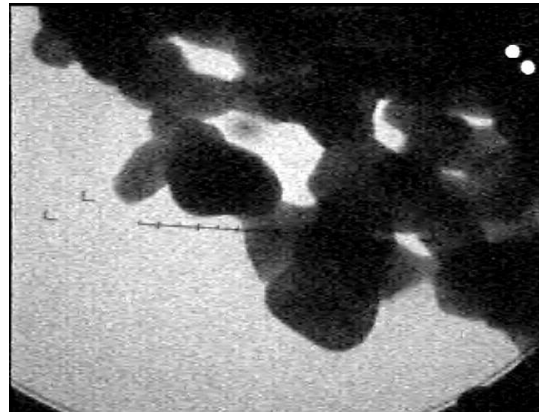
Los resultados obtenidos anteriormente son favorables, aunque podría mejorarse un poco la distribución, siendo útil obtener partículas pequeñas a bajas temperaturas (600°C), para que al realizar tratamientos térmicos superiores, los hexágonos no crezcan demasiado y se mantenga la morfología y la distribución. Tales resultados se lograron mediante el proceso Pechini.

Micrografías del material sintetizado por proceso Pechini

(a) 0.1M pH=10.02 (600°C 2h) 12 nm



(b) 0.3M pH=9.10 (900°C 2h) 5 nm



(c) 0.3M pH=9.10 (900°C 2h) 13 nm

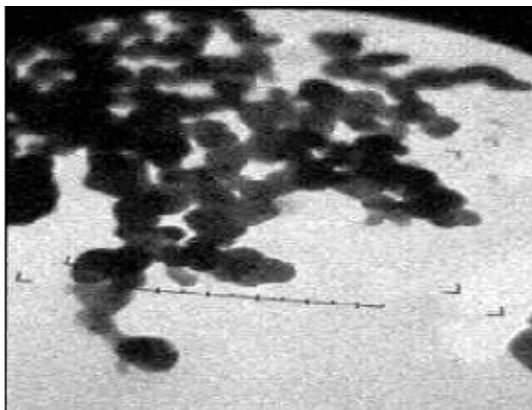


Figura 5.18 TEM Proceso Pechini

(a) 0.1M pH=10.02 (600°C 2h)

Area aproximada: 100nm²

(b) 0.3M pH=9.10 (900°C 2h)

Area aproximada: 400nm²

(c) 0.3M pH=9.10 (900°C 2h)

Area aproximada: 650nm²

El material sintetizado por proceso Pechini presenta partículas muy pequeñas (7 – 15 nm) a temperaturas suficientemente bajas y una distribución de tamaño homogénea. Cuando se realizan tratamientos térmicos mayores, aunque se mantiene la misma fase, se refina la morfología hexagonal. El tamaño, alrededor de 25 - 40 nm, es ideal para la aplicación en pigmentos magnéticos y su distribución sigue siendo adecuada: partículas sueltas que garantizan, en principio, monodominios magnéticos.

Otro aspecto importante de analizar es cómo varía la morfología con los tratamientos térmicos. Al realizar TEM a los óxidos de hierro se observó con claridad que la morfología es acicular. Luego, al adicionar la solución de bario a la solución ferrosa y manteniendo la muestra a temperatura ambiente, se observó que las agujas se ensancharon un poco dando forma de hexágonos (ver figura 5.19), pero hay que mencionar que no todas las agujas transformaron su morfología acicular a la hexagonal. Solamente se obtienen hexágonos bien definidos mediante tratamientos térmicos superiores a los 700°C.

(a) 0.1M pH=8.23 (750°C 3h) 10 nm



(b) 0.1M pH=8.23 (850°C 3h) 10 nm



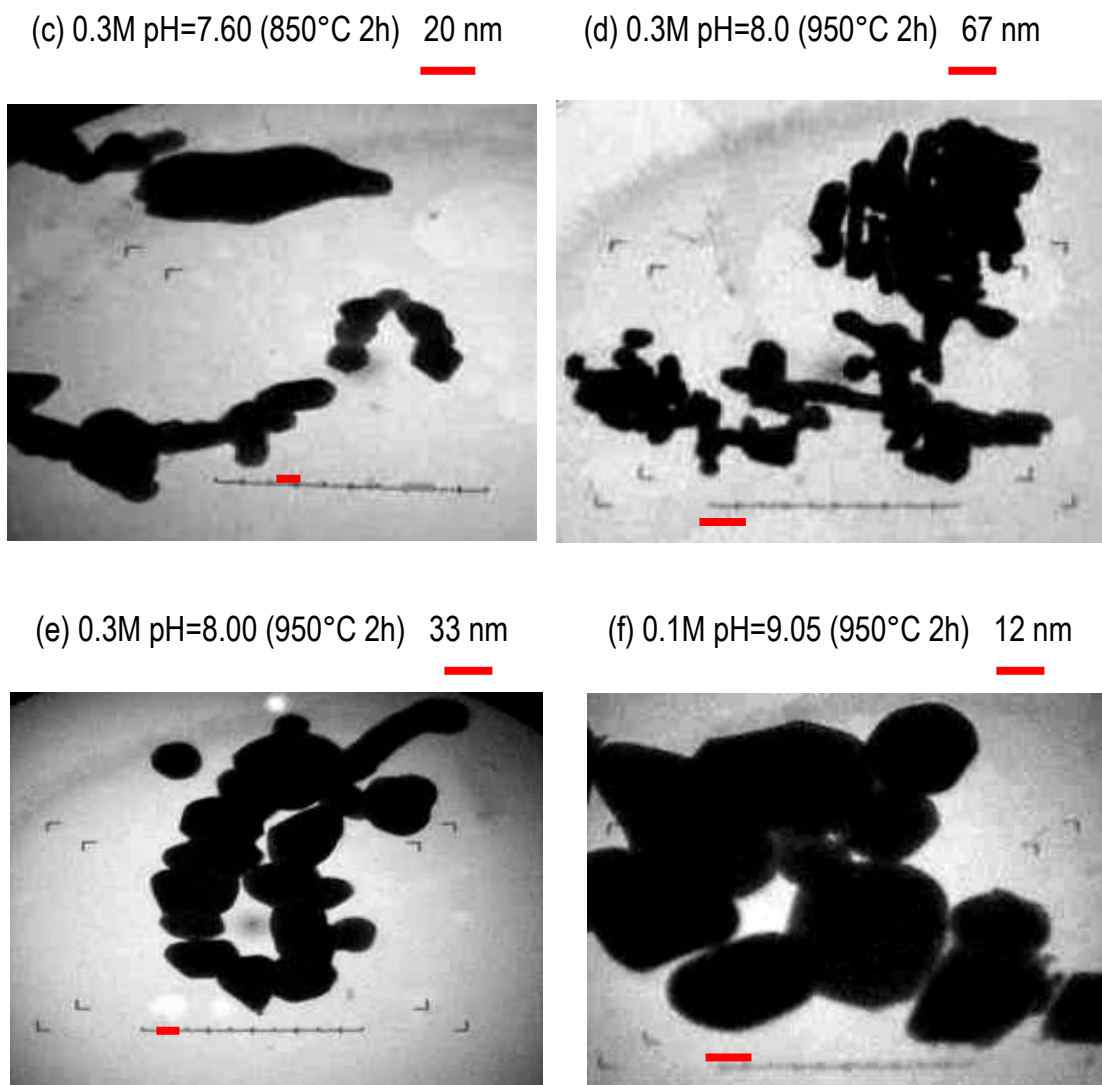


Figura 5.19 Cambio morfológico de las partículas a diferentes tratamientos térmicos.

Tratamientos térmicos a 700°C consiguen cambiar parcialmente la morfología de las partículas. Como puede observarse en la muestra 0.1M pH=8.23 a 700°C aun existen algunas partículas alargadas y ensanchadas, pero un tratamiento térmico de 850°C a la misma muestra ocasiona la formación de hexágonos bien definidos. Ahora, al observar las micrografías de muestras sometidas al mismo tratamiento térmico pero con diferente concentración, se concluye que a menores concentraciones la distribución de las partículas se aproxima a la deseada.

➤ **Sistema Nitrato Férrico – Acetato de bario**

En las siguientes figuras puede detallarse las micrografías obtenidas por TEM para el sistema Nitrato férrico – Acetato de bario. En general, las partículas son de morfología hexagonal y su tamaño es de orden nanométrico, unas mas grandes que otras dependiendo del tratamiento térmico. Se presentan uniones de partículas que podrían dar lugar a polidominios magnéticos.

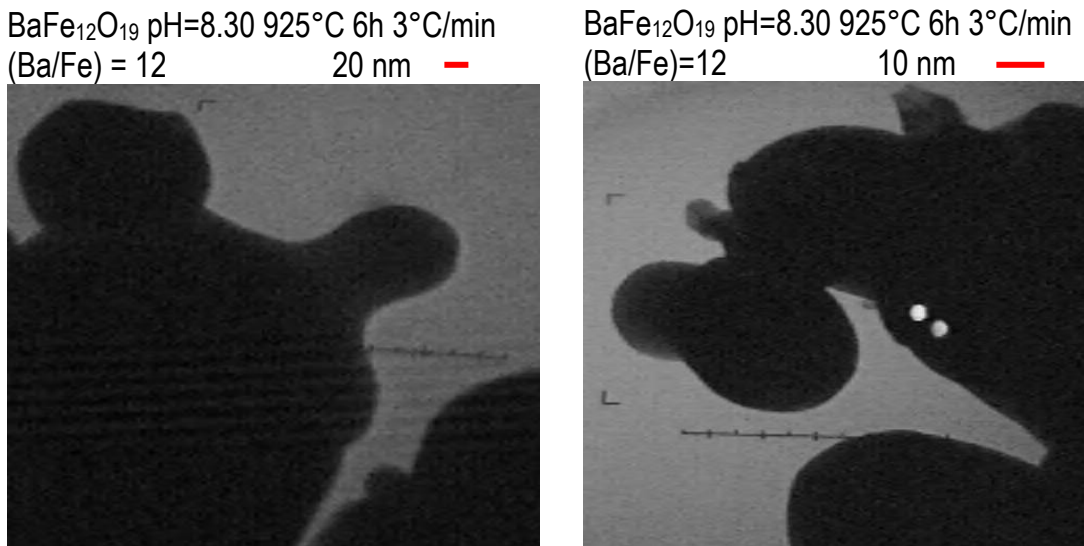


Figura 5.20 Micrografía por TEM del sistema Nitrato férrico – Acetato de bario con relación Ba/Fe = 12, pH=8.30 925°C durante 6 horas.

Las partículas en cuestión poseen morfología hexagonal, aunque en la figura no se pueda observar con detalle, debido a que se pierde definición de borde al acercarse a ellas con el microscopio electrónico. El tamaño está en el rango permitido, pero hay una distribución no adecuada de tamaño, lo que puede haberse originado por el exceso de tiempo de tratamiento térmico (6 horas). Es importante mencionar que a partir de los resultados de DRX se encontraron dos fases presentes en esta muestra. La primera y la mas abundante es hexaferrita de bario (BaFe₁₂O₁₉), pero también existe hematita romboedral (Fe₂O₃) en una proporción considerable, lo que se debe al uso estequiométrico de una razón bario-hierro de 12 (Ba/Fe=12). Así, esto puede

haber originado polidominios magnéticos causados por las dos estructuras presentes. Por tanto, es probable que la distribución incorrecta de las partículas pueda deberse a este factor o al prolongado tiempo de tratamiento.

En la figura 5.21 se observa la micrografía obtenida para una muestra preparada con una razón Ba/Fe=11.75 y menor tiempo de tratamiento, pero una temperatura mayor. Las partículas obtenidas son tan pequeñas (10-20 nm) que difícilmente se distingue su morfología y aunque su distribución de tamaño mejoró un poco en comparación con las anteriores, se pueden observar partículas mas grandes que otras.

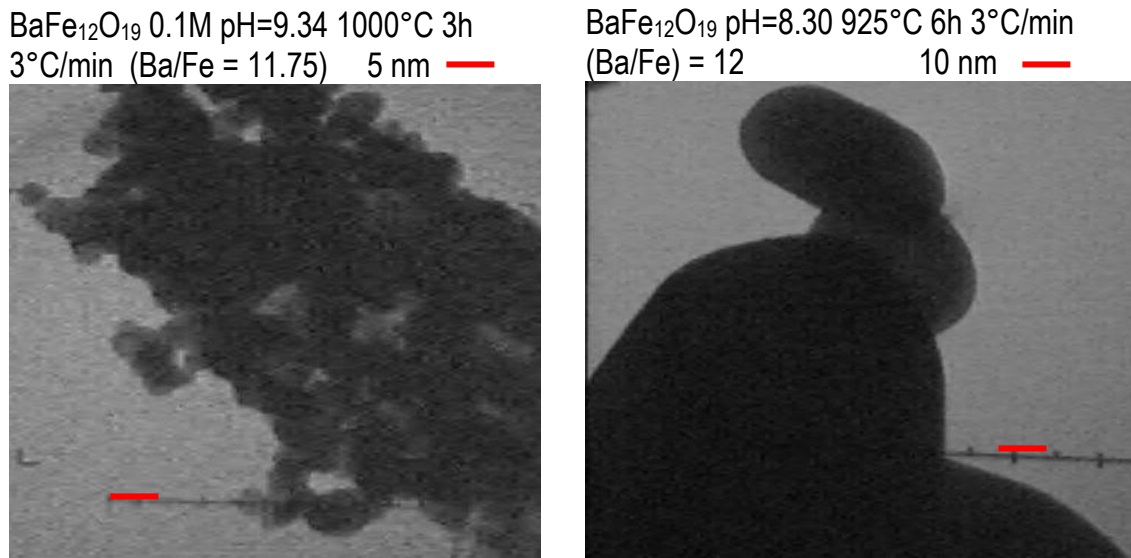


Figura 5.21 TEM de las partículas de hexaferrita de bario.

A partir del estudio de fases por DRX se concluyó que las partículas de la muestra 0.1M pH=9.34 preparadas bajo una relación estequiométrica bario/hierro de 11.75, es decir, BaFe_{11.75}O₁₉, tratadas a 1000°C durante 3 horas, posee dos fases, una mayoritaria de hexaferrita de bario y una fase parásito de hematita romboedral (poca abundancia). Como se explicó, la presencia de doble fase puede originar polidominios magnéticos.

Cuando se realiza un tratamiento térmico prolongado (6 horas) pueden observarse partículas más unidas que a tratamientos térmicos de menor tiempo. Por tanto, para favorecer la existencia de monodominios magnéticos, lo mejor será hacer tratamientos a bajas temperaturas (entre 800 y 900°C) ya que se evitan los procesos de difusión de materia entre partículas como también se favorece el tamaño pequeño de las mismas, útil para el uso en medios de registro magnético.

Igualmente por DRX se planteó la posibilidad de enriquecer el sistema en bario o disminuir la proporción de hierro usando diferentes relaciones estequiométricas como ($\text{Ba}_{1+x}\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $0.25 < x < 0.75$) para garantizar así la presencia monofásica de hexaferrita de bario, además de disminuir el valor de temperatura, por lo menos a 900°C, con el fin obtener partículas sueltas, del tamaño ideal y morfología adecuada impidiendo que se unan por procesos de sinterización.

5.4 Espectroscopia Mössbauer.

La espectroscopia Mössbauer está basada en el Efecto Mössbauer, que consiste en la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos atómicos sin pérdida de energía por retroceso.

Aun cuando el efecto Mössbauer ha sido observado en unas 109 transiciones nucleares de 89 isótopos pertenecientes a 45 elementos diferentes, a efectos prácticos fundamentalmente limitados por la energía involucrada, abundancia isotópica y periodo de semidesintegración, solamente unos pocos tienen interés práctico en lo que al estudio de superficies y estructurales se refiere (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb , ^{125}Te). La transición de ^{57}Fe es la más indicada de todas las posibles y además al ser el hierro un elemento tecnológico, no es extraño que la inmensa mayoría de la investigación por espectroscopia Mössbauer esté centrada en este elemento.

Un espectro Mössbauer puede dar información química y estructural contenida esencialmente en tres parámetros, conocidos como parámetros *hiperfinos* o parámetros Mössbauer:

1. El desplazamiento isomérico (IS) que se puede relacionar con el estado de oxidación y número de coordinación del átomo Mössbauer.
2. El desdoblamiento cuadrupolar (QS) se relaciona con el entorno atómico, fundamentalmente, coordinación, simetría y distorsión de la misma.
3. El campo hiperfino (H_{hf} ó HC) que puede dar cuenta de las interacciones magnéticas en el sólido.

La variación de todos o alguno de los parámetros hiperfinos con variables externas tales como presión, temperatura, campos magnéticos suele dar importante información sobre el sólido que alberga el núcleo absorbente. Es igualmente importante el hecho de que cada compuesto exhibe un conjunto único de parámetros que los caracteriza, por medio del proceso de “huella digital” para identificar y cuantificar los compuestos férricos en un material.

La espectroscopia Mössbauer tiene una serie de peculiaridades que la convierten en una poderosa herramienta en muchos campos de investigación ^[61]. Entre sus principales ventajas se pueden enumerar:

- Es una técnica no destructiva.
- Tiene una selectividad del 100% para el elemento en cuestión (Fe) sin interferencia alguna de otros elementos. Ello permite utilizar el hierro como sustituyente convirtiéndolo así en un elemento “sonda”.
- Se puede estudiar tanto materiales cristalinos como amorfos.
- Permite la identificación por “huella digital” y hacer estudios “in-situ”.

En la figura 5.22a se observa un espectro típico de una muestra cuyo ordenamiento magnético es predominante (ferro o ferrimagnético). En la figura 5.22b se muestra un espectro de un material cuyo ordenamiento sea paramagnético. Los parámetros hiperfinos son medidos en diferencias de velocidad (mm/s) entre picos simétricos.

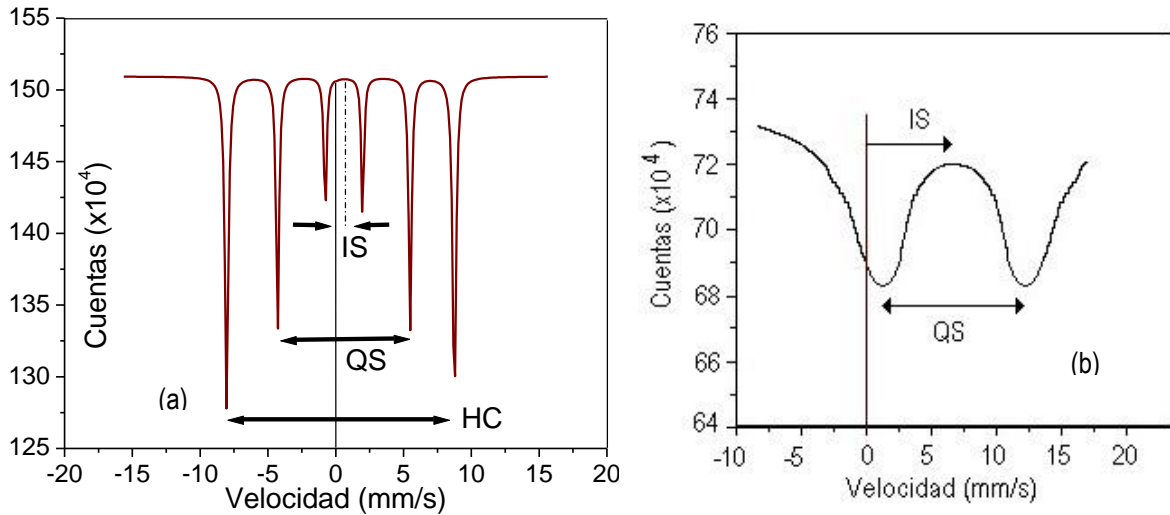


Figura 5.22 (a) Espectro Mössbauer de un material ferro o ferrimagnético. (b) Espectro Mössbauer de un paramagnético. Medición de los parámetros hiperfinos.

Se utilizó Espectroscopia Mössbauer para la caracterización magnética de las muestras. Como complemento a DRX se usó esta técnica para diferenciar las pequeñas cantidades de magnetita o maghemita que pudieran quedar después de los tratamientos térmicos. El equipo usado fue un espectrómetro Mössbauer de Transmisión a temperatura ambiente con una fuente de Fe^{57} de 30 mC (mili Curies) y los ajustes de refinamiento se realizaron con un programa de cálculo conocido como Mosfit.

➤ **Sistema Sulfato Ferroso – Nitrato de bario.**

El uso de la espectroscopia Mössbauer para este sistema fue la herramienta que concluyó la determinación de fases existentes en el material. Por ejemplo, la muestra presentada en la figura 5.6 fue preparada en el punto de transición entre compuestos férricos y ferrosos (pH=8.27): por difracción de rayos X es muy difícil determinar cual de los dos posibles óxidos está presente, magnetita o maghemita, fue necesario el uso de esta técnica para determinar con exactitud el tipo de óxido de hierro. Otro factor importante es la verificación del tamaño requerido para la aplicación en registros magnéticos, ya que la espectroscopia Mössbauer puede determinar fenómenos superparamagnéticos que suelen aparecer cuando el tamaño es críticamente pequeño (inferior a los 4 nm). Si es este el caso, el comportamiento no corresponderá al de un material ferrimagnético, como lo debe ser la hexaferrita de bario y la hematita romboedral.

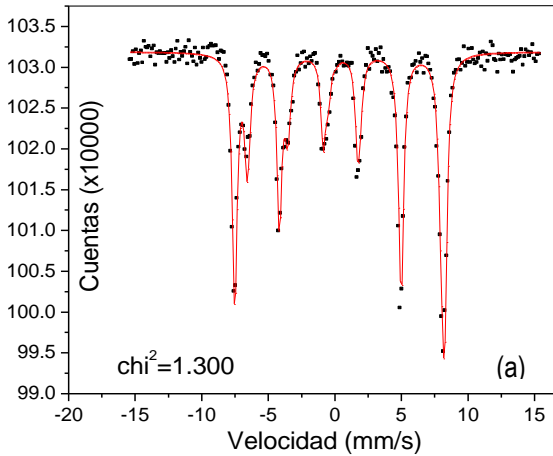
Con base a los difractogramas de rayos X y teniendo en cuenta las características de síntesis (concentración, pH, tratamiento térmico), las fases de estudio son: maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$); aclarando que la fase hematita romboedral obtenida por DRX es el mismo compuesto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pero con una estructura distorsionada. Los parámetros hiperfinos de las anteriores fases se muestran en la siguiente tabla:

Mineral	IS Desvió Isomérico (mm/s)	QS Desdoblamiento Cuadripolar (mm/s)	CH Campo Magnético (kOe)
Maghemita ^[62] ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.3800 ± 0.05	0.0200 ± 0.05	494.00 ± 10.00
Hematita ^[62] ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.3900 ± 0.07	-0.1800 ± 0.04	514.00 ± 16.00
Magnetita ^[62] (Fe_3O_4)	0.3500 ± 0.05	-0.0400 ± 0.05	489.00 ± 5.00
	0.6200 ± 0.05	0.1200 ± 0.05	451.00 ± 5.00
Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ^{[62] [63]}	0.3800 ± 0.05	-0.2600 ± 0.05	347.00 ± 5.00

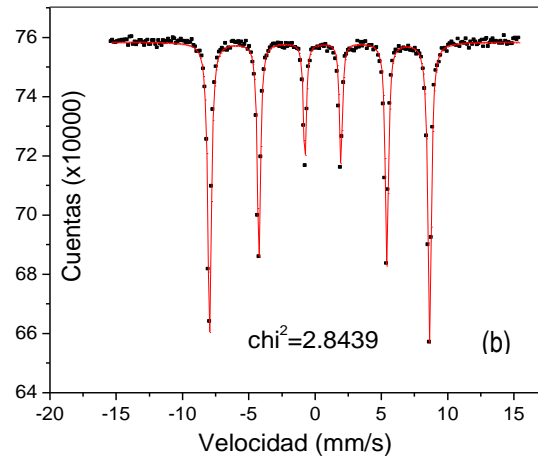
Tabla 5.1 Parámetros hiperfinos de los compuestos obtenidos por DRX.

En las siguientes gráficas se observa la evolución de los espectros Mössbauer de una muestra preparada por encima del segundo punto de equivalencia (pH=8.34) a temperatura ambiente y tratamientos térmicos de 700°C y 1000°C. Se espera obtener magnetita a temperatura ambiente según estudios de óxido de hierro previamente realizados.

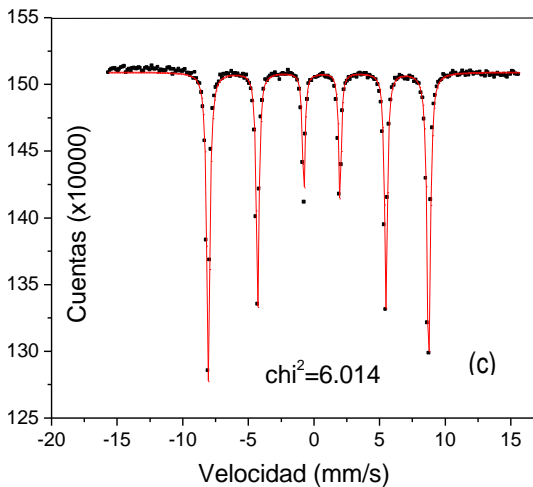
- 0.05M pH=8.7 temp. ambiente



- 0.05M pH=8.7 (700°C 1h 10°C/min)



- 0.05M pH=8.7 (1000°C 1h 5°C/min)



T (°C)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)
25°C	0.304	-0.060	485.66
	0.614	0.004	448.15
700°C	0.382	-0.251	511.58
1000°C	0.369	-0.255	517.92

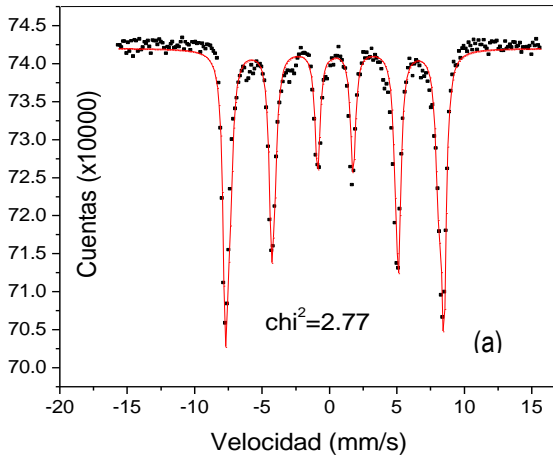
Figura 5.23 Evolución de los espectros Mössbauer de la muestra 0.05M pH=8.7 a distintos valores de temperatura. (a) 25°C. (b) 700°C. (c) 1000°C.

La distorsión que aparece en el primero de los espectros puede ser interpretada como la superposición de dos sextetos. La existencia de un sexteto ya es indicio de un comportamiento magnético predominante, ahora, específicamente la existencia de dos sextetos empezando en distintos canales y terminando en el mismo canal es producto de dos estados de oxidación diferentes de hierro presentes en la muestra, posiblemente hierro II y hierro III. Con base a este análisis cualitativo el espectro que aparece en la figura 5.23a corresponde al de la magnetita (Fe_3O_4), siendo un óxido ferrimagnético con doble estado de oxidación, $(\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2})(\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_3^{-2})$. Un análisis cualitativo no es suficiente, razón por la cual se ajustaron los espectros, que corresponde a la línea roja, obteniendo dos campos magnéticos, uno para cada sexteto, con valor de 485 kOe y 448 kOe respectivamente. Según los parámetros de ajuste (desvío isomérico, campo magnético) se pudo determinar que efectivamente el compuesto presente es magnetita con lo cual se concluye que la gran mayoría de los grupos sulfatos se han unido a la esfera de coordinación del bario dejando libres los óxidos de hierro.

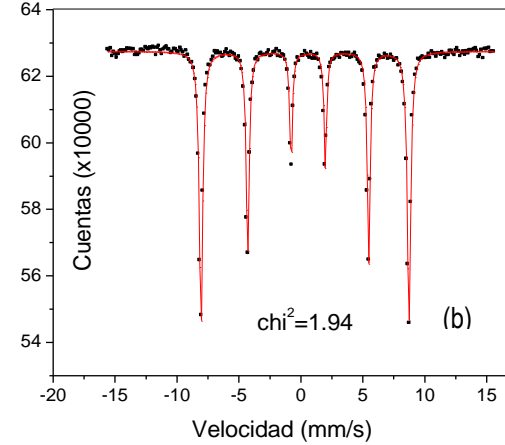
Los espectros a 700 y 1000°C no tienen mucha diferencia, los parámetros hiperfinos son prácticamente iguales y el único sexteto presente garantiza la presencia de hierro en estado de oxidación III. Comparando tales valores con la base de datos de Mössbauer se pudo establecer que la fase presente es realmente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

En los siguientes espectros se muestran los cambios obtenidos en la muestra 0.1M pH=8.27 (por debajo del segundo punto de equivalencia) a diferentes tratamientos térmicos.

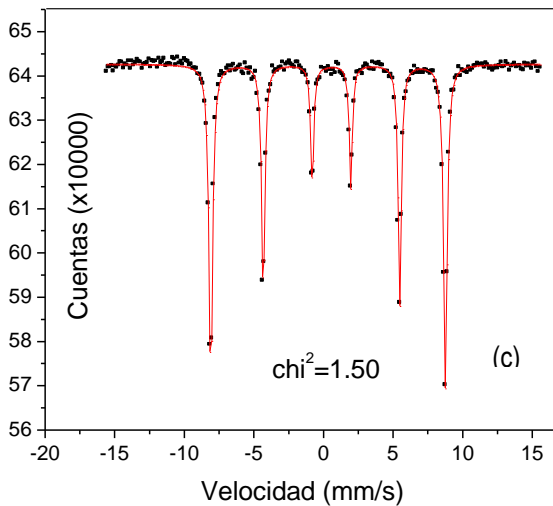
- 0.1M pH=8.27 temp. ambiente



- 0.1M pH=8.27 (700°C 1h 10°C/min)



- 0.1M pH=8.27 (1000°C 1h 5°C/min)



T (°C)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)
25°C	0.297	-0.035	499.28
	0.300	-0.092	476.67
700°C	0.378	-0.259	517.83
1000°C	0.370	-0.246	519.80

Figura 5.24 Espectros Mössbauer de la muestra 0.1M pH=8.27 a diferentes tratamientos térmicos. (a) 25°C. (b) 700°C. (c) 1000°C.

Por difracción de rayos X se determinó que en esta muestra (0.1M pH=8.27 sin tratamiento térmico), debido a que el pH es cercano al segundo punto de equivalencia, coexisten dos fases: magnetita y maghemita, ver figura 5.6. Sin embargo DRX es una técnica incapaz de distinguir entre dichos compuestos pues sus valores de ángulo de difracción son muy cercanos. Después de realizar espectroscopia Mössbauer es muy sencillo aclarar este aspecto. Como se observa solo hay un sexteto, por tanto, de entrada se elimina la posibilidad de encontrar magnetita y ahora solo basta con comparar los valores de campo, desdoblamiento cuadrupolar y desvío isomérico para

tomar una decisión. Para evitar confusiones se dejaron libres los parámetros de ajuste de forma tal que pudiera realizar los cálculos para dos sitios (dos sextetos), que aunque no existen pueden confirmar con mas certeza la anterior hipótesis. Efectivamente, al contrario de lo que se pensaría por DRX, la fase encontrada es maghemita cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para el sistema sulfato ferroso – nitrato de bario, por difracción de rayos X se encontró que tratamientos térmicos superiores a 700°C no consiguen la fase de hexaferrita deseada, sino que el único compuesto férrico es la hematita romboedral ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - distorsionada), mientras que los grupos sulfatos se unían al bario, impidiendo su difusión dentro de la estructura de la hematita. Si se observan los espectros Mössbauer a 700°C y 1000°C se puede corroborar lo anterior; desvíos isomérico del orden de 0.37, valores negativos cercanos a 0.244 para desdoblamiento cuadrupolar y campos entre 510 y 520 kOe corresponden a los parámetros hiperfinos de la hematita.

Usando el otro método de síntesis elegido, proceso Pechini, se obtuvieron iguales resultados, ver figura 5.11. En la siguiente gráfica se observa un espectro Mössbauer para la misma muestra, 0.1M pH=10.02 600°C durante 2 horas a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Evidentemente la existencia de un solo sexteto y los valores hiperfinos corroboran los análisis realizados por difracción de rayos X.

- 0.1M pH=10.02 (600°C 2h $5^\circ\text{C}/\text{min}$) PECHINI

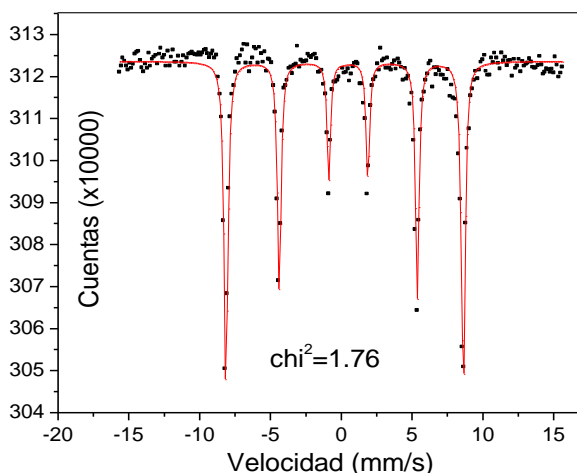


Figura 5.25 Espectros Mössbauer de obtenido por Proceso Pechini. 0.1M 600°C 2horas

➤ **Sistema Nitrato Férrico – Acetato de bario**

El espectro Mössbauer obtenido para este sistema se muestra en la figura 5.26a. A primera vista, el espectro aparece formado por 3 sextetos (indicio de ordenamiento magnético), lo que posibilitaría un fácil análisis. Sin embargo, detalles de la estructura cristalina y la estructura magnética, anticipan que la hexaferrita de bario no posee un espectro sencillo. Como se mencionó anteriormente, la fase BaM se forma por la superposición de los bloques estructurales RSR*S*, con el catión Fe^{3+} ocupa cinco posibles posiciones intersticiales. Algunos de estos lugares difieren de los otros en coordinación, en consecuencia se espera que aparezcan cinco subredes magnéticas con diferentes características. Por otro lado, dentro de la estructura de la hexaferrita existen doce cationes Fe^{3+} ocho de ellos tienen sus espines alineados en dirección cristalográfica y los cuatro restantes en dirección antiparalela (ver figuras 2.14 y 2.15). En la tabla 5.2 se resumen las características de los sitios intersticiales que puede ocupar el hierro en la BaM.

Subred	12k	4f₁	4f₂	2a	2b
Lugar	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Octaédrico	bipiramidal
Coordinación	6	4	6	6	5
No de Fe^{3+} por unidad	6	2	2	1	1
Espín	1	1	1	1	1

Tabla 5.2 Características de los cinco sitios intersticiales.

Los ajustes de parámetros hiperfinos fueron hechos mediante un software de ajuste conocido como Mosfit. En la figura 5.26b puede observarse el proceso de ajuste para el espectro de la hexaferrita de bario sintetizada.

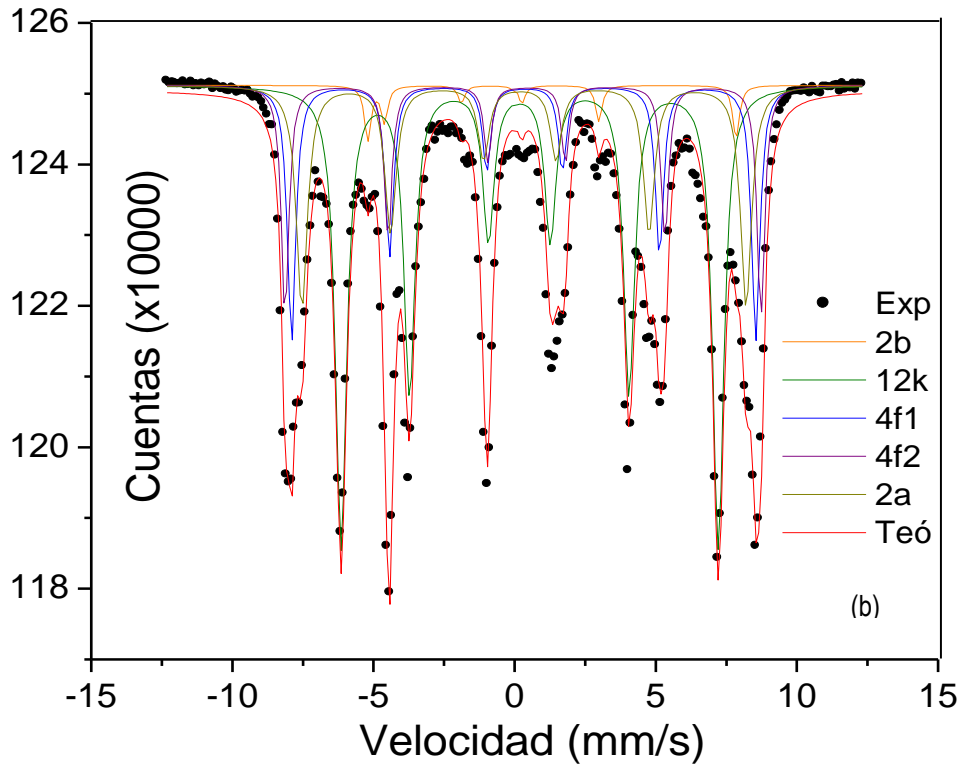
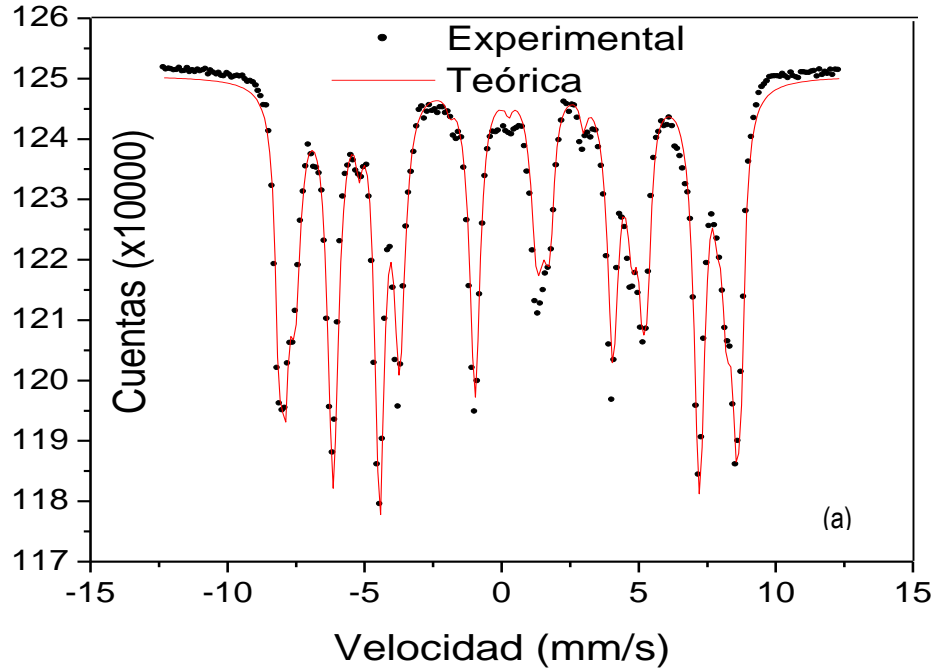


Figura 5.26 Espectro Mössbauer de la hexaferrita de bario sintetizada.
 (a) Ajuste teórico (b) Separación de los cinco sextetos encontrados

En las figuras 5.27a y 5.27b pueden diferenciarse claramente los cinco sitios que se deben encontrar para la hexaferrita de bario. El área bajo la curva de cada sexteto es proporcional al número de iones de hierro correspondientes a cada subred.

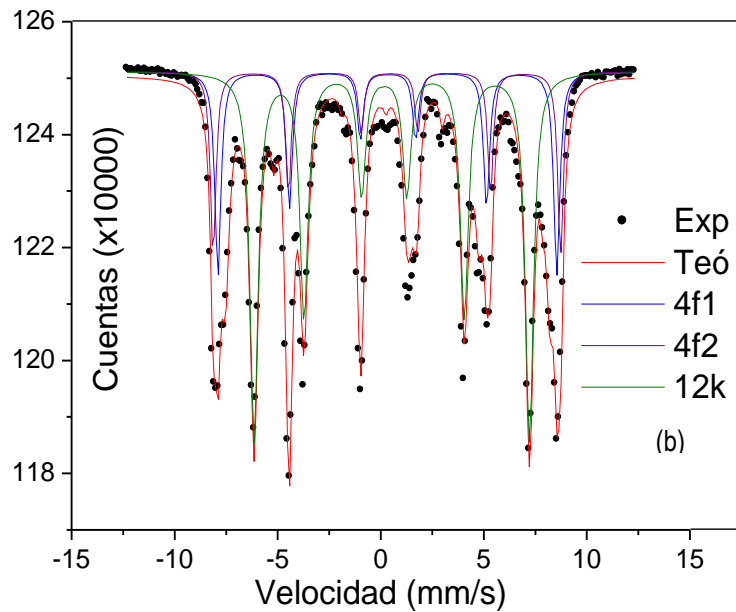
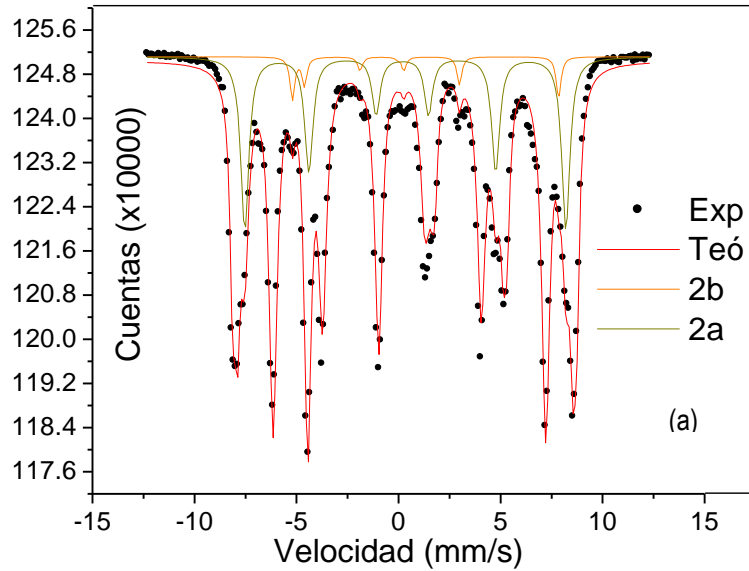


Figura 5.27 Espectro Mössbauer de la hexaferrita de bario sintetizada.
(c) 2 subredes magnéticas de menor cantidad de iones hierro.
(d) 3 subredes magnéticas de mayor intensidad.

Los parámetros de ajuste encontrados para cada uno de los sitios (sextetos), son referenciados en la tabla 5.3. El error de ajuste es pequeño ($\chi^2=3.046$). Este hecho puede corroborarse comparando los datos experimentales y la curva teórica que envuelve cada uno de los sextetos (figura 5.26a).

Parámetro	12k	4f ₂	2a	4f ₁	2b
(H _{hf} ± 8) / kOe	412	521	486	508	402
(I.S. ± 0.008)/ mms ⁻¹	0.351	0.361	0.257	0.337	0.253
(Q.S ± 0.05)/ mm s ⁻¹	0.367	-0.028	-0.127	0.150	2.136

Tabla 5.3 Ajuste de los parámetros Mössbauer para cada sitio ó red magnética de la estructura de la hexaferrita de bario BaFe₁₂O₁₉ . $\chi^2 = 3.046$

CONCLUSIONES

En el capítulo VI se hizo un análisis detallado de las muestras obtenidas en el laboratorio a partir de las diferentes caracterizaciones realizadas. Después de cada análisis fue posible sacar conclusiones particulares y determinantes para el proceso de síntesis. A continuación se enuncian y clasifican dichas conclusiones.

1. Los óxidos de hierro obtenidos por el método de precipitación controlada presentan cambios composicionales dependientes del valor de pH y de la concentración:
 - a. Por encima del segundo punto de equivalencia ($\text{pH}=8.34$) y concentraciones pequeñas se manifiesta la existencia de magnetita (Fe_3O_4), mientras que a concentraciones mas grandes hay coexistencia de magnetita y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
 - b. En el punto de equivalencia, se presenta una transición de compuestos férricos a ferrosos. A concentraciones pequeñas y pH mayor al punto de equivalencia se obtiene magnetita y a pH menores del punto de equivalencia existe maghemita cúbica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
 - c. El análisis morfométrico manifestó agujas delgadas de tamaño entre 100nm y 300nm y mediante lavados en etanol se eliminó la distribución heterogénea de tamaño.
 - d. Debido a que el proceso de síntesis es reproducible se puede obtener maghemita o magnetita controladamente según la aplicación deseada.

2. La síntesis por precipitación controlada de la hexaferrita de bario mostró diferencias estructurales que dependen de los precursores de partida:
 - a. Partiendo de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), fueron necesarios tratamientos térmicos elevados, 1100°C , lo que ocasionó fenómenos de sinterización entre partículas impidiendo una adecuada morfología y distribución en las mismas. Los grupos sulfatos, inicialmente coordinados al hierro, pasaron a ser parte de la esfera de coordinación del bario formando sulfato de bario (BaSO_4), un compuesto estable a altas temperaturas, lo que dificultó que el bario difundiera en la estructura del óxido de hierro.
 - b. Partiendo de precursores diferentes a los sulfatos, se garantiza la formación de hexaferrita de bario (BaM) a tratamientos térmicos normales (900°C). Se sintetizaron partículas de hexaferrita de bario con morfología y tamaño adecuado para la aplicación como medio de registro magnético perpendicular.
 - c. Los mejores resultados estructurales se obtuvieron realizando la síntesis bajo una relación estequiométrica bario / hierro de 11.75. Se espera que se pueda obtener una monofase de hexaferrita de bario al trabajar con una relación entre 11.25 y 11.5 moléculas de hierro por una de bario. ($\text{BaFe}_{1-x}\text{O}_{19}$ con $x=0.5, 0.75$).
 - d. Son necesarias temperaturas entre 900 y 950°C para obtener algunas partículas sueltas mas o menos bien distribuidas, sin embargo, al subir de dicha temperatura por procesos de sinterización se soldan las partículas originando polidominios magnéticos. Debido a la forma acicular inicial de los óxidos de hierro, se observó un crecimiento del tamaño de partícula y un cambio morfológico de hexágonos

alargados a morfología hexagonal definida a medida que aumenta el valor de la temperatura.

3. La síntesis por Método Pechini logró disminuir la temperatura significativamente en comparación con el método de precipitación controlada (MPC), obteniendo las mejores características morfométricas:
 - a. Las partículas obtenidas por proceso Pechini son hexágonos bien definidos, cuyo tamaño está entre 15 y 30 nm. Se muestran partículas sueltas con buena distribución. Este hecho garantiza, en principio, la existencia de monodominio magnéticos, útil para la aplicación como registro magnético.

4. Por medio de espectroscopia Mössbauer fue posible identificar las fases que no se evidenciaron a partir de DRX.
 - a. La presencia de sextetos en todos los espectros de las muestras analizadas por Mössbauer es una evidencia del carácter magnético predominante.

 - b. Fue posible confirmar la existencia de los óxidos de hierro existentes además, de la hexaferrita de bario, logrando distinguir los cinco sitios que representan las cinco posiciones intersticiales de los cationes Fe^{3+} en la estructura de la hexaferrita de bario.

REFERENCIAS

1. Enciclopedia Microsoft Encarta 2002. Versión 11.0.0.0816
2. Innovación y Ciencia, Volumen VII–No1-(1998).
3. Cullity, B. D, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley (1972).
4. Hawking S. W., "Historia del Tiempo", Editorial Crítica (1989).
5. Smart L., Moore E., "Química del Estado Sólido", Addison Wesley (1995).
6. Serway R., "Física Tomo II", McGraw-Hill (1997).
7. Valenzuela R., "Magnetics Ceramics", Cambridge University (1994).
8. Hetch E., "Física en Perspectiva", Addison Wesley (1987).
9. Pavlov P.V., "Física del Estado Sólido", Editorial MIR (1987).
10. Kittel C., "Introducción a la Física del Estado Sólido", 2da edición, Reverté (1984).
11. Matutes J., et al. Mater. Scien. Forum Vols 302-303 pp 329-333 (1999).
12. Willard M., Nakamura, Y., J. Am. Ceram. Soc., 82 (12) 3342-46 (1999).
13. S. Iwasaki y Y. Nakamura, IEEE Trans. Magn. MAG-13.5, p. 1272 (1977).
14. Pardavi-Horvath M., J. Magn Magn. Mater. 215-216, 171-183 (2000).
15. Braun P. B., Philips Res. Rep. 12, 491 (1957).
16. Obradors X., et al. J. Solid. State Chem., 56, 171-81 (1985).
17. Albanese G., et al. Nuovo Cimento, 15B, 147-58 (1973).
18. Kreisel J., et al. J. Magn. Magn. Mater. 224, 17-29 (2001).
19. Gorter E. W., Proc. IEEE B 104, 255 (1957).
20. Marcatoma J., et al. Hyperfine Interactions 134: 207-212 (2001).
21. HIBST H., J. Magn. Magn. Mater. 74, 193-202 (1988).
22. Matutes J., et al. Materials Science Forum, 302-303, pp 455-459 (1999).
23. Rosensweig R., Magnetics Fluids
24. Sugimoto M., J. Am. Ceram. Soc., 82 (2) 269-280 (1999).
25. Pfeiffer H., et al. J. Magn. Magn. Mater. 125, 373-376 (1993).
26. Sugimoto M. Hiratsuka N., J. Magn. Magn. Mater. 31-34, 1533-1534 (1983).

27. Luborzky F., J. Applied Physics, 32, 171S-83S (1961).
28. Zhang H., et al. Ceramics International 28, 917-923 (2002).
29. Sankaranarayanan V.K., et al. J. Magn. Magn. Mater. 130, 288-292 (1994).
30. Labeyrie M., et al. IEEE, Trans. Magn. Vol Mag-20 (1984).
31. Matutes J., et al. Polymer Composites, Vol. 21, No. 5 (2000).
32. Mee C. D., Jeschke J. C., J. Appl. Phys. 34, 1271-2 (1963).
33. Torii M., et al. Procedimientos de la Tercera Conferencia Internacional de Ferritas, Kyoto, Japón (1980).
34. Geoffrey B., J. Magn. Magn. Mater. 100, 413-424 (1991).
35. Hernández M. T., Memoria de Tesis, Universidad Complutense, Madrid (1986).
36. Kubo, O., et al, IEEE Trans. Magn. Vol 18, No. 6 (1982).
37. Haneda K. Morís A., IEEE Trans. Magn. Vol 25, No. 3 (1989).
38. Zato J. G., U.P.M Madrid, España, Congreso Internacional de Ferritas.
39. Shun Iwasaki. IEEE Trans Mag, MAG 16 , No 1 (1980).
40. Matsuoka M., Congreso Internacional de Ferritas.
41. Abe. M. and Tamaura Y., J. Appl. Phys. 55 (6), 15 (1984).
42. Hoagland A. S., Congreso Internacional de Ferritas.
43. Séller-Hanns P., et al. J. mater. Res., Vol. 14, No. 9 (1999).
44. Hong Y. K., J. Appl. Phys. 61 (8) (1987).
45. Vargas P., Escuela Latinoamericana de Física (2002).
46. Morales M.P., et al. J. Magn. Magn. Mater. 234, 65-72 (2001).
47. Lechavallier L., et al. Physica B 327, 135-139 (2003).
48. Livage J. Prog. Solid St. Chem. Vol. 18 pp. 259-341 (1988).
49. Edelstein A.S, et al. "*Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*", Bristol (1996).
50. Huang J., et al. Mater. Res. Bol. 38, 149-159 (2003).
51. Matijevic E., Progr. Colloid & Polymer Sci. 61, 24-35 (1976).
52. Matijevic E., Chem. & Eng. News, 70, 18, (1992).

53. Tezak B., Disc. Faraday Soc. 42, 175 (1966).
54. J. E. Rodríguez-Páez, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 40 (3) 173-184 (2001).
55. Matijevic E. Acc. Chem. Res. 14, 22-29 (1981).
56. Palla B.J., et al. J. Nanoparticle Research 1: 215-221 (1999).
57. Morales M.P., et al., Materials Letters 43, 97-101 (2000).
58. N. G. Eror, Jr. y T. M. Loehr, J. Sol. State Chem. 12, 319-323 (1975).
59. Yamada H., et al. Congreso internacional de ferritas (1996).
60. Sócrates G., "Infrared Characteristic Group Frecuencias", John Wiley (1994).
61. Gancedo J. R., Curso de Espectroscopia Mössbauer, Universidad del Valle, Colombia (1996).
62. Stevens J. G., et al. "Handbook Mössbauer", U.S. (1983).
63. Morup. S., et al. J. Magn. Magn. Mater. 40, 163-164 (1983).
64. <http://www.cs.uiowa.edu/~jones/step/types.html>
65. <http://www.eio.com/jasstep.html>
66. Séller H., et al. J. Mater. Res., 14, 9 (1999).
67. Popov O., J. Magn. Magn. Mater. 99, 119 (1991).
68. Matutes-Aquino J., et al. J. Magn. Magn. Mater. 000, 000-000 (2000).
69. Medina-Boudri A., et al. J. Appl. Phys. 87 (9) (2000).

ANEXO A. Construcción de un Dosificador Automático Empleado en el Método de Precipitación Controlada (MPC).

Uno de los métodos de síntesis de materia prima mostrado en este trabajo es la Precipitación Controlada (MPC). La precipitación controlada consiste en diluir homogéneamente una sal o precursor de partida y **adicionar controladamente** un agente precipitante para lograr formar complejos y núcleos de partículas que empezarán a crecer hasta formar el material deseado (Ver capítulo III.3.3 y Capítulo IV). Dicho agente precipitante es una base, bien sea fuerte o débil, como por ejemplo, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, entre otras.

Por lo general esta adición se realiza en un intervalo de tiempo, entre 10 y 60 segundos, intervalo determinado por el usuario, además la adición debe ser en cantidades muy pequeñas, del orden de las centésimas de mililitros y perfectamente controlables, es decir que a juicio del usuario se pueda adicionar mas o menos cantidad de precipitante lo que se traducirá en la velocidad de reacción en el momento del crecimiento de los materiales en solución.

Hoy en día existen equipos que realizan tales tareas con una precisión del orden de 0.0002 mL, que con el tiempo presentan problemas de adición de burbujas y además de ser costosos no son versátiles, pues el usuario debe presionar cada intervalo de tiempo un switch para la adición, otro para la succión y también estar anotando los datos de volumen, siendo entonces engorroso el proceso de precipitación controlada. Por otro lado en el laboratorio del grupo CYTEMAC, dada la demanda del uso del dosificador ya existente, se hizo necesario la construcción de este equipo.

La construcción del dosificador automático se hizo sobre una unidad antigua de lectura de CD cuyos componentes estaban dañados. Se retiró el láser y los demás

componentes que no fueran útiles para nuestro objetivo. El motor DC que posiciona la cabeza de lectura del CD fue cambiado por un motor paso a paso, que ofrece precisión y exactitud en su movimiento, lo que se traduce en un movimiento adecuado para el émbolo de una jeringa veterinaria que fue ubicada en el extremo inferior de la bandeja donde se coloca los CD's. Además se usaron el juego de piñones que trae la unida de lectura para realizar una caja reductora de pasos y obtener una precisión aun mayor.

Una característica importante de los motores paso a paso es su precisión de movimiento, encontrando en el mercado distintos tipos de motores, algunos de 90° por paso hasta de 1.8° por paso. Unipolares y Bipolares.

Básicamente estos motores están constituidos por un rotor sobre el cual se han dispuesto algunos imanes permanentes, tal como se muestra en la siguiente figura. Así, el rotor (un magneto), reaccionará a la excitación de las bobinas que están en el estator y que son conmutadas externamente por un controlador.



Rotor



Estator de 4 bobinas

Figura A1
Componentes de un motor
paso a paso.

Para el movimiento del émbolo de la jeringa se eligió un motor de fotocopiadora, motor de que se es de 1.8° por paso, unipolar y se empleó una **secuencia tipo wave drive**. En esta secuencia se activa solo una bobina a la vez. En algunos motores esto brinda un funcionamiento mas suave. La contrapartida es que al estar solo una bobina activada, el torque de paso y retención es menor. Tal secuencia se explica en la siguiente tabla.

A. Construcción de un Dosificador Automático Para MPC

También es necesario tener en cuenta que un motor paso a paso, como dispositivo mecánico debe vencer ciertas inercias, un tiempo de duración y una frecuencia de pulsos aplicados. Estos son parámetros que se deben controlar adecuadamente. Cuando la frecuencia sea muy alta, el rotor no alcanzará el paso antes que el próximo pulso comience, entonces el comportamiento del motor será erróneo y por lo general empezará a vibrar pero sin girar.

PASO	Bobina A	Bobina B	Bobina C	Bobina D	
1	ON	OFF	OFF	OFF	
2	OFF	ON	OFF	OFF	
3	OFF	OFF	ON	OFF	
4	OFF	OFF	OFF	ON	

Figura A2 Secuencia tipo wave drive para un motor paso a paso.

Para obtener un movimiento en sentido contrario simplemente se deben ejecutar las secuencia en modo inverso [64] [65]. Para controlar la potencia de los pulsos que excitan las bobinas del estator, se construyó una tarjeta de conexión por puerto paralelo, mediante puentes H que básicamente son un arreglo de transistores Darlington de alta potencia. De esta forma se hace posible que una interfaz sea la encargada de controlar el movimiento del motor, al mismo tiempo que se almacenan los datos de

volumen adicionado. Dicha interfaz se realizó en LabView bajo los siguientes requerimientos.

1. Se desea usar el puerto paralelo de la impresora para envío de datos.
2. Grabación de datos.

Control sobre:

3. Elección entre succión o adición.
4. Velocidad de adición o de succión.
5. Tiempo entre adición.
6. Detención automática del dispositivo al alcanzar una cantidad de agente precipitante predeterminada.

El principio de funcionamiento es sencillo. Se envía al puerto paralelo el siguiente arreglo de números binarios, en el orden mostrado:

0010 – 0100 – 0001 – 1000, es decir 2-4-1-8 en base decimal.

Cada una con un tiempo de interrupción de 0.1 sec para evitar enviar pulsos de alta frecuencia al motor. De esta forma se asegura la polarización adecuada en las bobinas. Mediante un ciclo “FOR” y una función “dividir por” se toma el residuo de la división del índice i entre 4 ($i / 4$) y se envía al “Index Array” quien se encarga de mandar los códigos binarios en el orden establecido al puerto paralelo, cuya dirección es 378_{16} .

Índice	Residuo	binario	Pos	
0	÷4	0	0010	↑
1	÷4	1	0100	←
2	÷4	2	0001	↓
3	÷4	3	1000	→
4	÷4	0	0010	↑
5	÷4	1	0100	←
6	÷4	2	0001	↓
7	÷4	3	1000	→

En la siguiente figura se detallan los aspectos para el caso de adición de precipitante.

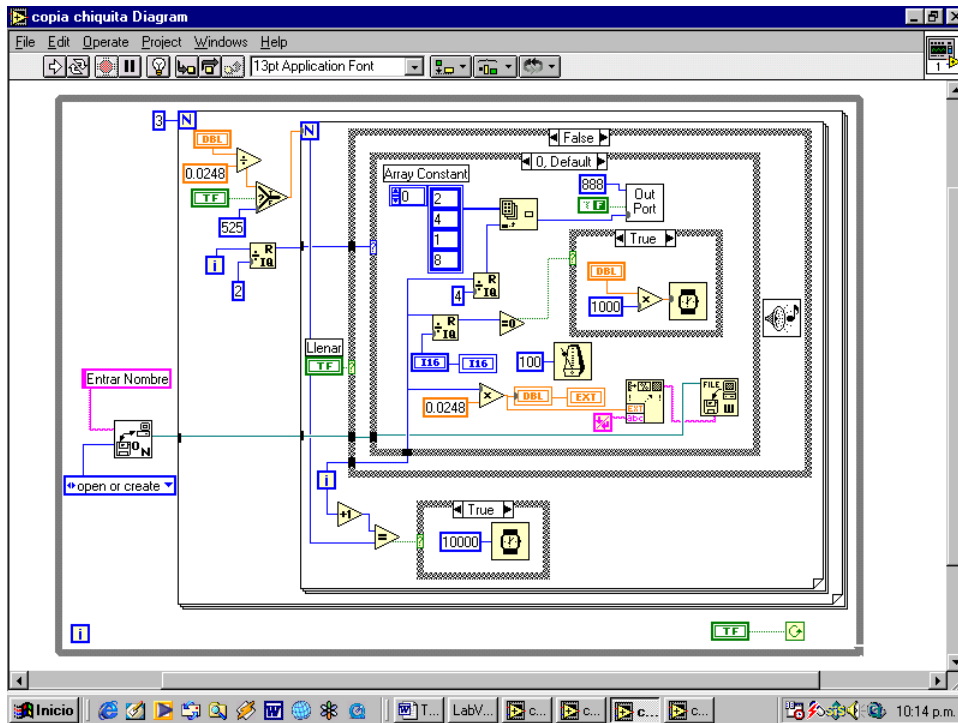


Figura A3 Diagrama de programación para el caso: Adición de Precipitante

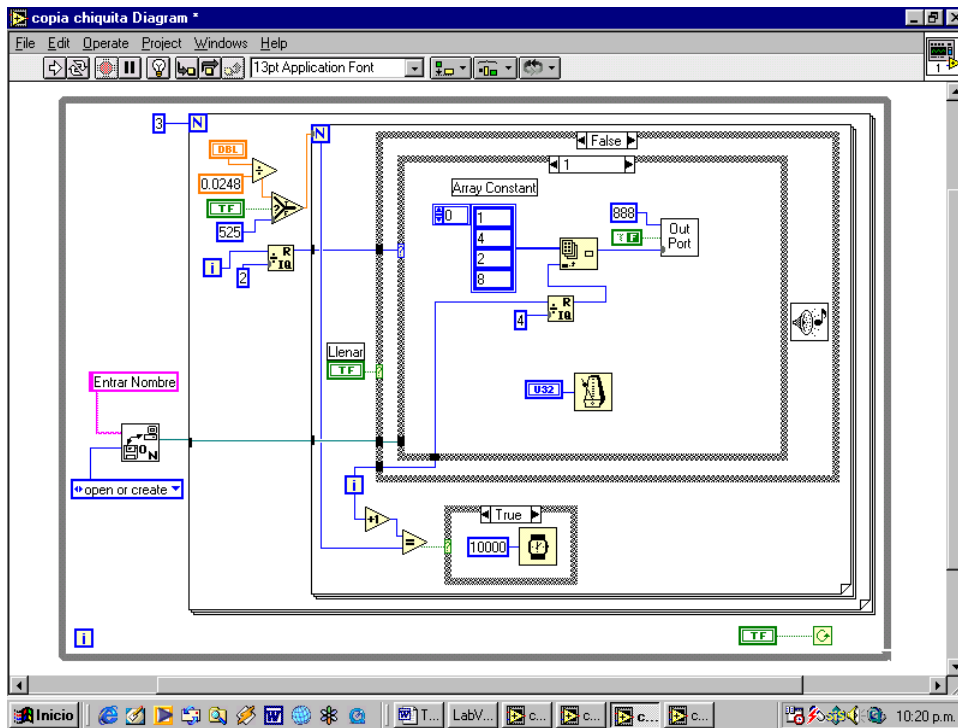


Figura A4 Diagrama de programación para el caso: Succión de Precipitante

A. Construcción de un Dosificador Automático Para MPC

Ahora, para el caso inverso, al succionar precipitante (movimiento contrario del émbolo) se observa en el diagrama un arreglo con el código binario en orden invertido. Se emplea un “CASE” para el caso de adición (CASE “0”) y otro para el de succión (CASE “1”), en este último caso no se desea almacenamiento de datos por tanto no hay funciones de apertura y creación de archivos, tal como muestra la figura A4.

El panel de control se construyó solo con los elementos básicos para que un usuario manipule el equipo de forma adecuada, pero sin acceso al diagrama para evitar daños de calibración. Ver figura A5.

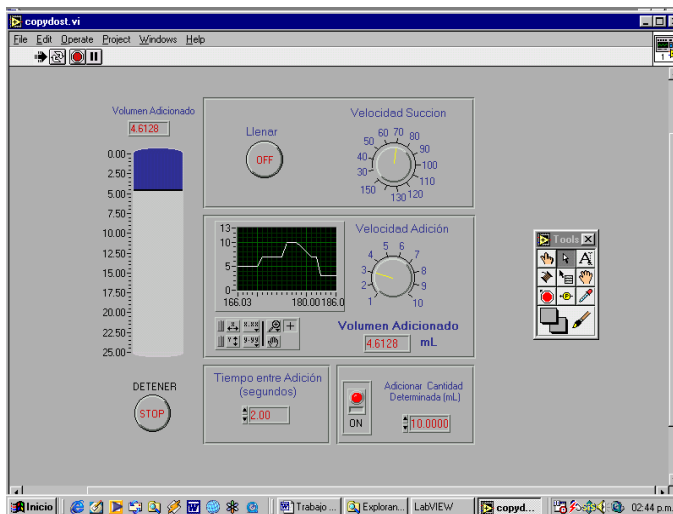


Figura A5 Izquierda: panel de control. Derecha: Dosificador automático construido.

Anexo B. Pigmentos de Oxido de Hierro.

La primera aplicación que se le dio a los óxidos de hierro, antes que la invención de la brújula por parte de China, fueron los pigmentos. Hoy en día pueden visitarse algunas formaciones líticas adornadas desde tiempos remotos (alto paleolítico – 15000 a 10000 a. de C.) a base de magnetita, una de ellas son las cuevas de Altamira al norte de España. Fueron declaradas patrimonio cultural de la humanidad, ya que contienen representaciones faunísticas, ejecutadas con un hábil estilo naturalista dominador del trazo y de la utilización de los colores. Las industrias dedicadas a la fabricación de pigmentos textiles, construcciones o cerámica utilizan distintos óxidos para la obtención del color. Por ejemplo, el óxido de titanio ofrece un color blanco, el óxido de praseodimio un color verde intenso. Entre otros, los óxidos de hierro ofrecen una cantidad considerable de tonos ocres y marrones. Conociendo que en la región este campo industrial es escaso, se planteó como posible función de los óxidos de hierro obtenidos en el laboratorio del grupo CYTEMAC, la fabricación de pigmentos. En las siguientes figuras se muestran algunos ejemplos de la aplicación de los óxidos obtenidos, bajo diferentes condiciones, en la industria cerámica y en la aplicación como barnices de color para recubrimientos. Igualmente podría pensarse en fabricar pinturas a base de agua o aceite para recubrir paredes ó textiles.



Figura B1 Vista general de los pigmentos obtenidos a partir de óxidos de hierro

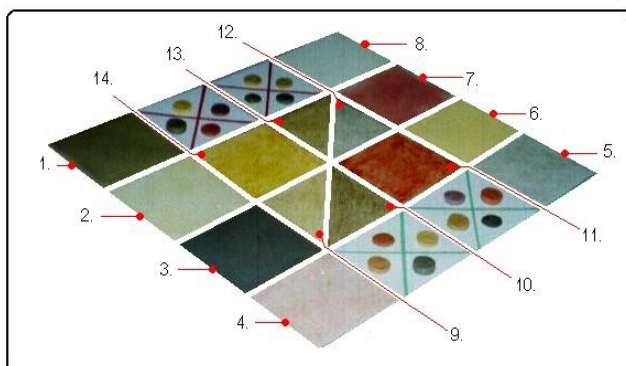


Figura B2

Colores obtenidos a partir de óxido de hierro. No. 1 al 8 son los tonos de óxido usados directamente sobre papel.

No. 9 al 14 son los pigmentos obtenidos disueltos en barniz.

Los círculos son los resultados de los pigmentos sobre cerámica.

Los óxidos de hierro obtenidos fueron preparados a partir del método de precipitación controlada (MPC) (Ver capítulo III.3.7). Cada color obtenido y sus respectivos tonos pueden ser controlados y perfectamente reproducidos si se mantienen las condiciones de síntesis, en otras palabras, si se altera uno o más de los parámetros de síntesis puede dar origen a un color o tono diferente. La relación de los colores obtenidos es la siguiente:

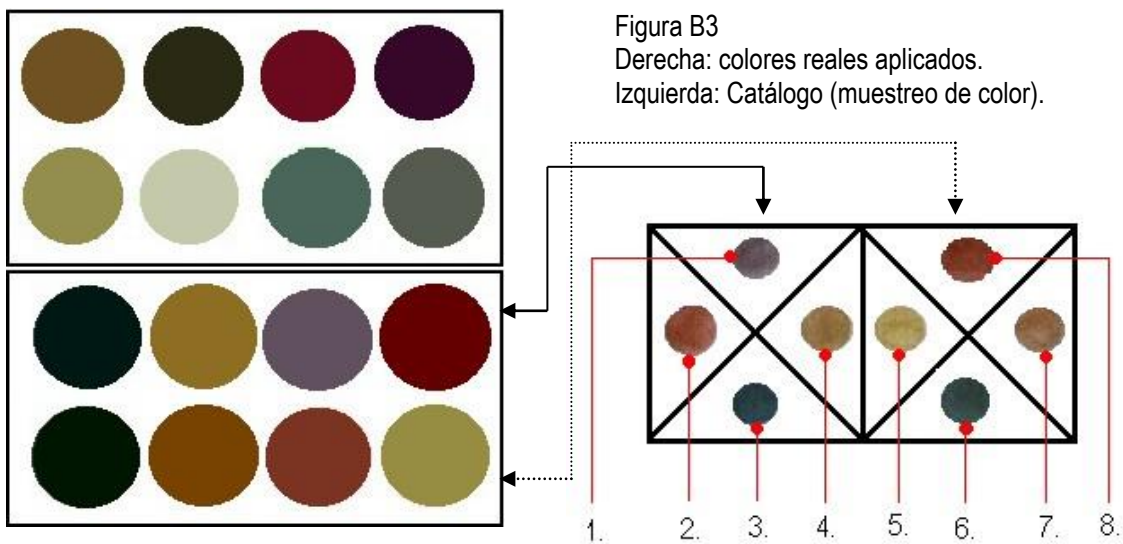
Oxidos aplicados directamente sobre papel

1. FeSO_4 0.1M pH=9.98 envejecimiento 18 días.
2. FeSO_4 0.3M pH=7.34 $|\text{HNO}_3|=0.25\text{N}$.
3. FeSO_4 0.3M pH=10.01 $|\text{HNO}_3|=0.25\text{N}$.
4. FeSO_4 0.3M pH=8.69 700°C 2 horas.
5. FeSO_4 0.02M pH=9.85 envejecimiento 18 días.
6. FeSO_4 0.3M pH=8.15 envejecimiento 10 días
7. FeSO_4 0.05M pH=8.70 1000°C 8 horas 3°C/min.
8. FeSO_4 0.1M pH=6.40

Oxidos de hierro usados en barniz como matriz.

9. FeSO_4 0.1M pH=6.40
10. FeSO_4 0.3M pH=8.00
11. FeSO_4 0.3M pH=8.69 700°C 2 horas.
12. FeSO_4 0.3M pH=10.01 $|\text{HNO}_3|=0.25\text{N}$.
13. FeSO_4 0.2M pH=9.70 envejecimiento 18 días
14. FeSO_4 0.3M pH=8.15 envejecimiento 10 días

En las siguientes figuras se pueden observar los diferentes tonos que ofrecen los óxidos de hierro aplicados a la cerámica. Para este caso se hizo una prueba de mezcla de colores, que se referencia abajo. En la figura de la derecha se encuentran los colores reales aplicados y a la izquierda un catálogo de los mismos colores realizado a partir de una toma de color por computador de la cerámica correspondiente. Es importante tener en cuenta que el tono de cada color puede hacerse mas tenue si es usado mayor o menor cantidad del mismo en determinada medida de cerámica blanca.



La relación de colores es la siguiente:

1. FeSO_4 0.05M pH=8.70 1000°C 8 horas 3°C/min.
2. Combinación entre 8 y 3
3. FeSO_4 0.3M pH=10.01 $|\text{HNO}_3|=0.25\text{N}$.
4. FeSO_4 0.3M pH=8.15 envejecimiento 10 días
5. FeSO_4 0.1M pH=6.40
6. FeSO_4 0.2M pH=9.70 envejecimiento 18 días
7. FeSO_4 0.05M pH=9.34
8. FeSO_4 0.3M pH=8.69 700°C 2 horas.

ANEXO D. Estrategias de Proyección y Continuación.

Durante la ejecución del presente proyecto se presentaron algunas dificultades técnicas, y económicas que no fueron tanto un impedimento para cumplir con los objetivos planteados, sino mas bien, un ejercicio para proyectar un trabajo de investigación futuro. Una de las mayores dificultades fue la caracterización de histéresis magnética con objeto de ampliar el panorama de aplicación de las hexaferritas de bario como material para registro magnético. Igualmente se podría pensar en realizar una serie de técnicas de caracterización que proporcionarían mayor información del estado de las partículas. Así, a nivel de caracterización, se plantea como proyección y continuación del presente trabajo la caracterización de magnetización remanente, para observar el comportamiento como memoria magnética, como también la realización de medidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar tridimensionalmente la morfología de las partículas y poder estimar un valor para el espesor de los hexágonos formados, por último la caracterización por espectroscopia Mössbauer con campo magnético externo aplicado, con el fin de diferenciar entre diferentes sitios intersticiales para el hierro.

Quizá la mejor proyección que se le puede dar al proyecto es la elaboración de recubrimientos de hexaferrita de bario sobre diferentes sustratos y su correspondiente caracterización estructural y magnética con miras a un mayor acercamiento de aplicación industrial en la fabricación de discos duros y memorias magnéticas. A pesar de que en las últimas encuestas realizadas entre consumidores, las personas, hoy en día, prefieren almacenar información en computadoras portátiles cuyo disco duro sea de alta capacidad, en ves de los tradicionales discos portátiles (floppy, CD o DVD), el comercio informático donde se puedan almacenar datos, música y video seguirá siendo de potente impacto económico e industrial y del fácil transporte de la información dependerá que este campo siga teniendo futuro. Así pues, como se

explicó, la hexaferrita de bario es un candidato potencial para su uso en memorias magneto-ópticas ^[66], ^[67] como CD's y DVD's. Es posible dopar la hexaferrita de bario para disminuir su valor de anisotropía y lograr aprovechar las características magnetoópticas del material resultante. El mejor candidato para dopar la hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) es el cobalto (Co) ^[68], ^[69] o el titanio (Ti) ^[18] y se podría pensar en sustituir parcialmente el bario por el cobalto ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$) aprovechando las excelentes propiedades magnetoópticas de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y las propiedades magnéticas de la hexaferrita para la aplicación planteada.

ANEXO C. Publicaciones realizadas.

II Congreso Internacional de Materiales y VII Congreso Nacional de Corrosión – Bucaramanga – Colombia - Agosto de 2003.
Participación como ponencia y artículo publicado.

**FORMACION DE OXIDOS Y OXIDROXIDOS DE HIERRO UTILIZANDO EL
METODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

Daniel Muñoz, Sonia Gaona, Jorge Enrique Rodríguez

Grupo CYTEMAC. Departamento de Física
Universidad del Cauca
Calle 5ª. No. 4-70-Popayán-Cauca

RESUMEN

Los óxidos de hierro son un punto de partida para la fabricación de cerámicos magnéticos usados en registros magnéticos o dispositivos de hiperfrecuencia e imanes permanentes.

Por otro lado, la síntesis de materiales cerámicos magnéticos y una buena caracterización de ellos es hoy en día un área fuerte de investigación tanto a nivel de ciencia básica, por la diversidad de fenómenos físicos que presentan, como a nivel de ciencia aplicada, por la amplia gama de posibilidades de aplicación tecnológica. En la síntesis de materiales, parámetros tales como la naturaleza, el conformado final, tamaño de partícula y morfología, entre otras, determinan la aplicación tecnológica del material sintetizado.

Existen diversos métodos de síntesis que favorecen una u otra de las características exigidas para un aplicación particular, entre ellos: proceso Sol Gel, Proceso Pechini, Síntesis Hidrotermal, Mecanoquímica y Precipitación Controlada. Algunos de estos métodos son mas complejos y presentan ventajas e inconvenientes haciendo necesario hacer un estudios sistemáticos sobre la conveniencia de un método particular de síntesis tanto desde el punto de vista económico como de los resultados que ofrece.

En este trabajo se reporta la síntesis de óxidos de hierro mediante el método de coprecipitación a partir de sulfato ferroso. Se determinaron los complejos intermedios, las fases que existen después de realizar tratamientos térmicos y la morfología de las partículas cerámicas. Las caracterizaciones realizadas fueron Difracción de Rayos x, Microscopia Electrónica y Espectroscopia Infrarroja.