

**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL  
PROCESO DE SÍNTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO**

**DIEGO MAURICIO SANDOVAL CERON**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
PROGRAMA INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2006**

**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL  
PROCESO DE SÍNTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO**

**DIEGO MAURICIO SANDOVAL CERON**

Proyecto de grado para optar  
el título de Ingeniero Físico

Directora  
**Dra. Sonia Gaona Jurado**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
PROGRAMA INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2006**

**NOTA DE ACEPTACION**

---

---

---

---

---

---

**Dra. Sonia Gaona Jurado**  
Director

---

**Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**  
Jurado

---

**Mg. Jorge Washintong Coronel García**  
Jurado

**Fecha de sustentación: Popayán, 30 de junio de 2006**

## CONTENIDO

<b>CAPITULO I. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO II. MATERIALES MAGNETICOS</b>	<b>7</b>
2.1 Conceptos básicos	8
2.1.1 Dipolos magnéticos	
2.1.2 Vectores de campo magnético	
2.1.3 Origen de los momentos magnéticos	
2.2 Diamagnetismo y Paramagnetismo	13
2.3 Ferromagnetismo	15
2.4 Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo	17
2.4.1 Antiferromagnetismo	
2.4.2 Ferrimagnetismo	
2.5 Dominio e Histéresis	21
2.6 Materiales Magnéticos Blandos y Duros	25
2.7 Materiales Magnéticos Duros	27
<b>CAPITULO III. HEXAFERRITA DE BARIO</b>	<b>30</b>
3.1 Ferritas Hexagonales	31
3.1.1 Estructura Cristalina	
3.2 Hexaferritas tipo	35
3.2.1 Estructura Cristalina	
3.3 Aplicaciones de la hexaferrita de bario.	39
<b>CAPITULO IV. METODOS DE SÍNTESIS</b>	<b>43</b>
4.1 Método del Precursor Polimérico o Pechini	44
4.2 Método de Precipitación Controlada (MPC)	45
4.3 Método de Combustión	47

4.4	Método de Mecanoquímica	48
4.5	Método Sol-Gel	51
<b>CAPITULO V. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>		<b>53</b>
5.1	Método de Precipitación Controlada	56
5.2	Método Pechini	58
5.3	Método de Combustión	61
5.4	Caracterización	65
<b>CAPITULO VI. RESULTADOS: ANALISIS y DISCUSIÓN</b>		<b>67</b>
6.1	Caracterización por Difracción de Rayos X de las Muestras de Hexaferrita de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.	68
6.1.1	Método de Precipitación Controlada, MPC	68
6.1.2	Método Pechini, MP	72
6.1.3	Método de Combustión, MC	78
6.2	Caracterización Magnética de las Muestras de Hexaferrita de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.	84
6.3	Caracterización Microestructural de la Hexaferritas de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.	92
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>94</b>
<b>REFERENCIAS</b>		<b>97</b>
<b>Anexo A:</b> Publicaciones		
<b>Anexo B:</b> Propuesta de Continuidad.		

## LISTADO DE FIGURAS

- Figura 2.1.** El momento magnético designado por la flecha.
- Figura 2.2.** Demostración del momento magnético que está asociado con **(a)** un electrón en órbita, y **(b)** un electrón que está girando alrededor de su eje.
- Figura 2.3.** **(a)** La configuración del dipolo atómico para un material diamagnético con y sin presencia de un campo magnético. En ausencia de un campo externo, no existen dipolos; en presencia de un campo externo, son inducidos dipolos que se alinean en dirección opuesta a la dirección del campo. **(b)** La configuración del dipolo atómico con o sin un campo magnético externo para un material paramagnético.
- Figura 2.4.** Ilustración de un alineamiento mutuo de dipolos atómicos para un material ferromagnético, el cual irá a existir en ausencia de un campo magnético externo.
- Figura 2.5.** Representación esquemática de la densidad de flujo,  $B$ , en función de la fuerza de campo magnético,  $H$ , para materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.
- Figura 2.6.** Representación del alineamiento antiparalelo de momentos magnéticos de *espín* para óxido de manganeso antiferromagnético.
- Figura 2.7.** Diagrama esquemático mostrando las configuraciones del momento magnético de *espín* para los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  del  $Fe_3O_4$ .
- Figura 2.8.** Apilamiento de un plano de esferas densamente compactadas (aniones). Las posiciones tetraédricas y octaédricas están designadas por T y O, respectivamente.

**Figura 2.9.** Representación esquemática de los dominios de un material ferromagnético o ferrimagnético.

**Figura 2.10.** Comportamiento de B en función de H para un material ferromagnético y ferrimagnético.

**Figura 2.11.** Densidad de flujo magnético en función de la fuerza del campo magnético para un material ferromagnético.

**Figura 2.12.** Curva de histéresis sin alcanzar la saturación.

**Figura 2.13.** Curvas esquemáticas de magnetización para un material magnético blando y otro duro.

**Figura 2.14.** Curva esquemática de magnetización que exhibe histéresis.

**Figura 3.1. (a)** Estructura cúbica centrada en las caras. **(b)** Estructura hexagonal.

**Figura 3.2.** Estructura de los bloques R y T de ferritas hexagonales.

**Figura 3.3.** Representación de los bloques S, M y Y.

**Figura 3.4.** Estructura de la ferrita hexagonal tipo M.

**Figura 3.5.** Bloque R de la hexaferrita de Bario.

**Figura 3.6.** DRX de la hexaferrita de bario.

**Figura 3.7.** Estructura magnética de la hexaferrita de bario.

**Figura 3.8.** Aplicación de la hexaferrita de bario como imán permanente en un parlante.

**Figura 3.9.** Tecnología de Rolling para producir rotores de magnetización radial para motores paso a paso.

**Figura 4.1.** Curva de valoración potenciométrica.

**Figura 4.2.** Esquematización del proceso de atricción mecánica de un polvo.

**Figura 5.1.** Curvas de valoración potenciométricas (a) Nitrato férrico (b) Nitrato de bario

**Figura 5.2.** Etapas del método de precipitación controlada para la síntesis de hexaferrita de bario.

**Figura 5.3.** Etapas para la síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método Pechini.

**Figura 5.4.** Ceniza obtenida en el proceso de síntesis de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  por Pechini.

**Figura 5.5.** Imágenes de las diferentes fases del proceso de síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método Pechini.

**Figura 5.6.** Fases para la síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método de Combustión.

**Figura 5.7.** Imágenes de las diferentes fases del proceso de síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método de Combustión.

**Figura 6.1.** DRX para M1: pH=7, Fe/Ba=12, T=1000 °C.

**Figura 6.2.** DRX de las muestras obtenidas por Fe/Ba=11,75, T=1000°C y (a) pH=7 y (b) pH=9,5.

**Figura 6.3.** DRX de (a) M4: pH=7 y (b) M5: pH=9,5.

**Figura 6.4.** DRX de las muestras obtenidas con pH=7, T=1000 °C(a) M1: Fe/Ba=12 , (b) M2: Fe/Ba=11.75 y (c) M4: Fe/Ba=11.5.



**Figura 6.5.** DRX de las muestras obtenidas con pH=9,5, T=1000 °C (a) M5: 11,5 y (b) M3:11,75

**Figura 6.6.** DRX de muestras obtenidas con pH=7, Fe/Ba=11,75 y (a) M6: 1000°C (b) M7: 900 °C (c) M8: 800 °C y (d) M9: 700 °C.

**Figura 6.7.** DRX de muestras obtenidas con pH=7, Fe/Ba=11,5 y (a) 1000°C y (b)800°C.

**Figura 6.8.** DRX de las muestras obtenidas con pH=7, T=800 °C (a)Fe/Ba=11,5 y (b) Fe/Ba=11,75.

**Figura 6.9.** DRX de las muestras obtenidas con pH=7, T=1000°C (a) Fe/Ba=11,5 y (b) Fe/Ba11,75.

**Figuras 6.10.** DRX de las muestras obtenidas con pH=9,5, T=1000°C (a)Fe/Ba=11,5 y (b) Fe/Ba=11,75.

**Figura 6.11.** DRX para Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y (a) 1000 °C (b) 900°C y (c) 800°C.

**Figura 6.12.** DRX para Fe/Ba=11,5, pH=7 y (a) 800°C (b) 900°C y (c)1000°C.

**Figura 6.13.** DRX para Fe/Ba 11,5 y 900°C (a) pH=7 y (b) pH=9,5.

**Figura 6.14.** DRX para Fe/Ba=11,5 y 1000°C (a),pH=7(b)pH=9,5.

**Figura 6.15.** DRX para Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=1000°C (a) Coprecipitación (b) Pechini (c) Combustión.

**Figura 6.16.** DRX para Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=1000°C (a) Combustión (b) Pechini.

**Figura 6.17.** M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=700°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.18.** M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=1000°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.19.** M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=800°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.20.** M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=1000°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.21.** M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=900°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.22.** M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=900°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.23.** M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=900°C. En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

**Figura 6.24.** Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a pH = 7, Fe/Ba=11.75, T=700°C.

**Figura 6.25.** Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a pH = 7, Fe/Ba=11.75, T=900°C.

**Figura 6.26.** Micrografía TEM de muestra obtenida por MC a pH = 7, Fe/Ba=11.5, T=1000°C

## LISTADO DE TABLAS

- Tabla 3.1.** Ferritas Naturales.
- Tabla 6.1.** Resultados de caracterización magnética obtenidos por el método Pechini (Figuras 6.17, 6.19 y 6.23).
- Tabla 6.2.** Resultados de caracterización magnética obtenidos por el método Combustión (MC) (Figuras 6.18, 6.20, 6.21 y 6.22).
- Tabla 6.3.** Resultados de caracterización magnética obtenidos por el método Pechini, MP, y el método Combustión, MC.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi sincera gratitud y aprecio a:

- A mi madre María del Carmen que es el motor de mis triunfos, a mi familia por estar siempre a mi lado ofreciéndome su apoyo incondicional. Gracias por dejarme vivir.
- A la mujer que me ha arrancado los sentimientos más profundos de mi corazón. Carolina, gracias por estar siempre a mi lado y ser el apoyo que se necesita en los momentos difíciles.
- A la Dra. Sonia Gaona por darme la oportunidad de demostrar que si se puede llegar a una meta fijada. Inmensa gratitud por brindarme su paciencia, su apoyo incondicional y su valiosa amistad.
- Al grupo CYTEMAC, que me ofreció sus instalaciones para lograr hacer la parte experimental de este trabajo. Especialmente al Dr. Jorge Rodríguez que me guió con sus consejos, y con los conocimientos impartidos.
- A la Mg. Claudia Villaquirán que nos ayudó con las caracterizaciones de difracción de rayos x, en su instancia de doctorado en la Universidad de San Carlos Brasil. Además de sus consejos y su amistad.
- Al Dr. Alberto Caneiro, que nos hizo las caracterizaciones magnéticas en el Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche Argentina.
- A todos mis compañeros que me brindaron, su amistad incondicional especialmente a Ana María, Alejandra, Janet, Alejandra M, Ronald, Rodrigo, Javier y José Luís. Fue una grata experiencia trabajar en un grupo que se caracteriza por su unión y sencillez.
- A mis amigos Liliana, Diana, Jesús, Felipe, por que siempre me brindaron su amistad sincera, además por que hemos compartido experiencias desde que iniciamos este camino.
- A la Universidad del Cauca, por darme las herramientas necesarias para construir el camino que elegí.

## Resumen

El paradigma de la Ciencia de los Materiales es que el procesamiento de materiales, tanto sintéticos como naturales, da origen a una microestructura que determina las propiedades y consecuentemente la funcionalidad de los materiales cerámicos. Además, es claro que en la producción de materiales sintéticos resulta fundamental contar con un polvo cerámico de buena calidad para poder desarrollar un material de prestaciones elevadas. Por tales motivos, la elección del método de síntesis apropiado es factor clave en la obtención del producto deseado. ¿Cómo conseguir polvos cerámicos de sistemas magnéticos estables y con características predeterminadas que faciliten su procesamiento posibilitando su aplicación como materia prima en dispositivos específicos?

En un trabajo anterior desarrollado en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca se consiguió sintetizar polvos de hexaferritas de bario por los métodos Pechini y Precitación Controlada. El tamaño y la morfología de las partículas de los polvos obtenidos fueron adecuados, sin embargo no se consiguió la fase pura. No obstante quedó claro que parámetros tales como los precursores, la estequiometría de formación y el tratamiento térmico deben ser seriamente considerados dentro del proceso de síntesis.

En este trabajo se detalla el proceso seguido para la obtención de resultados que permitieron concluir acerca de los parámetros de interés dentro de un proceso de optimización en la síntesis de la hexaferrita de bario, haciendo énfasis en las propiedades magnéticas que potencializan este material como punto de partida en la construcción de dispositivos de registro magnético, esto es pureza, estabilidad química, alta magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo.



## CAPITULO I

---

## INTRODUCCIÓN

Los materiales están presentes en el día tras día de nuestra cultura. Virtualmente cada momento de nuestras vidas está influenciado en mayor o en menor grado por ellos.

Históricamente; el desarrollo de nuestra civilización ha estado ligado a las destrezas de producir y manipular los materiales disponibles en la naturaleza para satisfacer las necesidades de nuestro día a día. De hecho, los periodos en donde las antiguas civilizaciones tuvieron un grado de desarrollo con relación a los materiales que manipularon se han clasificado de acuerdo con el nombre del material predominante en el momento: la edad de piedra, la edad de bronce, la edad del hierro.

Los primeros seres humanos tuvieron un acceso limitado a los materiales, ya que solo disponían de los que tienen origen natural o elemental; como por ejemplo la madera, la piedra, la arcilla, las pieles y los metales. A medida que las necesidades aumentaban y se hacían más difíciles de cubrir, la explotación de los recursos naturales se hizo más fuerte buscando el bienestar de la vida humana. Así el hombre empezó a manipular los materiales que la naturaleza le ofrecía y con el paso del tiempo se descubrieron técnicas para la producción de nuevos materiales con propiedades superiores a la de los elementales; esto creó en el ser humano la necesidad de entender y explicar los fenómenos y ciertos atributos que presentaban cada uno de ellos.

Uno de los fenómenos más curiosos en la naturaleza tiene que ver con los materiales magnéticos. Como caso especial, **la magnetita**, material elemental que tiene la propiedad de atraer a algunos metales. Según una leyenda transmitida por *Plinio* <sup>[1]</sup>, las propiedades del imán fueron descubiertas por el pastor *Magnesos*. Del nombre del pastor deriva, según *Plinio*, la palabra “magnetita”. Pero más razonable es suponer que la palabra “magnetita” procede del nombre de Magnesia, ciudad de la antigua Lidia, hoy Turquía, cerca de la cual se hallaban grandes yacimientos de mineral de hierro imantado.

Sin duda, fueron los chinos los primeros que intentaron describir y explicar la acción del imán. En el diccionario “*Sho-veñ*” elaborado cerca del año 120 por el sabio *Jiu Chin*, se define la palabra “*tseu*” (imán) como el nombre “de una piedra por medio de la cual se da orientación a una aguja”. Otras denominaciones chinas llaman al imán “piedra que orienta”. Los chinos empezaron a usar la brújula desde tiempos remotos, primero para orientarse en las expediciones por tierra y para el trazado de planos en los terrenos de construcción, y después en la navegación marina. Pero penetrar en la naturaleza del magnetismo exigió de todo un complejo desarrollo iniciado justamente con el nacimiento del siglo XVII [1].

Solo hasta el año de 1600 cuando *Gilbert*, publica su tratado sobre magnetismo se sienta un precedente teórico sobre la evolución de los conceptos, en que el realismo ingenuo de las explicaciones anteriores pasa a ser substituido por la posición de empirismo claro y racional. La revolución científica que se dio en el siglo XVIII da un desarrollo teórico importante al magnetismo y esto abre las puertas para las primeras aplicaciones; y desde entonces se han dado descubrimientos, modelos y teorías que afirman la existencia de las propiedades magnéticas en los materiales.

Actualmente, mucha de la tecnología usada y desarrollada por la humanidad se basa en las propiedades magnéticas de los materiales. Esto ha provocado el auge de la investigación de nuevos materiales con propiedades cada vez más interesantes, ya que la exigencia de los sistemas actuales ha superado las posibilidades que ofrecen los materiales elementales. De esta manera, en los últimos años la evolución de las técnicas de preparación para nuevos materiales ha traído consigo el desarrollo de estos con propiedades magnéticas que cubren los requerimientos de la tecnología reinante, y los proyecta para nuevas aplicaciones.

En la producción de materiales sintéticos resulta fundamental contar con un polvo cerámico de buena calidad para poder desarrollar un material de prestaciones elevadas. Por tales motivos, la elección del método de síntesis apropiado es factor clave en la obtención del producto deseado.



¿Cómo conseguir polvos cerámicos de sistemas magnéticos, estables y con características predeterminadas que faciliten su procesamiento posibilitando su aplicación como materia prima en dispositivos específicos?

La hexaferrita de bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , (BF6) es un material ferrimagnético de amplio uso tecnológico. El método clásico para su síntesis es el método conocido como mezcla de óxidos, el cual consiste en la mezcla homogénea y posterior calcinación de precursores de bario y precursores de hierro III, implicando una serie de etapas que impiden alcanzar el grado de pureza y homogeneidad que requieren muchas de las aplicaciones actuales, además de resultar imposible la síntesis como una única fase por esta vía.

Con el estudio que se propuso en este proyecto se esperaba adquirir conocimiento acerca de las rutas de síntesis empleadas y la influencia de los parámetros involucrados sobre las características de los polvos de hexaferrita de bario obtenidos. Aun si es incipiente la producción de dispositivos magnéticos en la industria colombiana, la obtención de polvos de alta calidad puede permitir incentivar su producción y uso a nivel industrial, además de permitir la adquisición de una metodología propia del proceso de síntesis.

Por otro lado, con el desarrollo de este proyecto, los investigadores involucrados afianzaron y ampliaron sus conocimientos en la línea de materiales, una de las tres líneas de énfasis del programa de Ingeniería Física.

El objetivo general del proyecto fue el determinar los parámetros más importantes a considerar en la obtención del sistema hexaferrita de bario, tales como el método de síntesis, la estequiometría de formación, el tratamiento térmico, y pH, y analizar su respuesta magnética de modo que se obtengan los valores deseados para su potencial aplicación como materia prima para dispositivos de registro magnético. Con este objetivo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

Sintetizar polvos cerámicos de hexaferrita de bario analizando parámetros tales como pH, razón estequiométrica y tratamientos térmicos por los métodos coprecipitación, Pechini y Combustión

- Caracterizar los polvos cerámicos obtenidos por difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Comparar uno a uno los resultados obtenidos a partir de cada método, así como los reportados en la literatura y en trabajos anteriores realizados en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca, con el fin de optimizar los procesos de síntesis.

La elección de los parámetros se basó tanto en lo reportado por la literatura como en experiencias anteriores desarrolladas en el laboratorio CYTEMAC, siendo, que en un trabajo de investigación anterior [2] se consiguió sintetizar polvos de hexaferritas de bario por los métodos Pechini y precipitación controlada. El tamaño y la morfología de las partículas de los polvos obtenidos fueron adecuados, sin embargo no se consiguió la fase pura. No obstante quedó claro que parámetros tales como los precursores, la estequiometría de formación y el tratamiento térmico deben ser seriamente considerados dentro del proceso de síntesis.

El presente documento contiene VII capítulos. En el capítulo II se hace un recuento de la teoría que describe el comportamiento magnético de los materiales. El capítulo III se enfoca en los detalles estructurales y caracterización teórica de la hexaferrita de bario.

En el capítulo IV se describen los métodos comúnmente utilizados en la síntesis de la hexaferrita de bario, haciendo énfasis en los tres métodos utilizados en este trabajo, es decir: método de Precipitación Controlada, Pechini y Combustión.

El capítulo V hace una descripción del método experimental seguido en este trabajo, detallando los parámetros a utilizar y las características particulares de los métodos utilizados.

En el capítulo VI se presentan los resultados obtenidos siguiendo cada método de síntesis y la variación de los tres parámetros de interés: pH, razón Fe/Ba y temperatura de calcinación. Con la evolución de los resultados, tanto caracterización estructural a base de difracción de rayos X, DRX, como caracterización magnética, a base del loop magnetización vs campo magnético crítico, y el análisis respectivo, se va siguiendo el camino que conduce a la optimización del proceso de síntesis dentro de lo realizado en el laboratorio.

Finalmente en el capítulo VII se registran las conclusiones.

En el anexo A, se encuentran los dos artículos que se presentaron en el XIV congreso Colombiano de Química y anexo B, con la propuesta de continuación del trabajo de investigación.

## CAPITULO II

---

## MATERIALES MAGNETICOS

*“Un rayo cayó en la casa de un hombre de negocios golpeando una caja llena de tenedores y cuchillos que se diseminaron por toda la habitación pero lo más sorprendente fue que todos quedaron fuertemente imantados ”*

*Phylosophical Transactions of the Royal Society of London, (1975).*

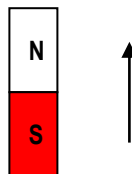
El magnetismo, fenómeno por el cual los materiales imponen una fuerza o influencia atractiva o repulsiva sobre otros materiales, es conocida desde hace miles de años. No obstante, los principios y los mecanismos subyacentes que explican el fenómeno magnético son complejos y sutiles. Su comprensión relativamente es reciente. Muchos de nuestros dispositivos tecnológicos modernos dependen del magnetismo y de los materiales magnéticos; esos dispositivos incluyen los generadores y transformadores de energía eléctrica, los motores eléctricos, los radios, la televisión, los teléfonos, los computadores, y los componentes de los sistemas de reproducción de sonido y video.

Metales como el hierro, algunos aceros y la magnetita, de origen natural, son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas. No en tanto, es un hecho que todas las sustancias están influenciadas, en mayor o menor grado, por la presencia de un campo magnético.

## 2.1 Conceptos básicos

### 2.1.1 Dipolos magnéticos

Microscópicamente, los materiales magnéticos están constituidos por dipolos, los cuales son pensados como pequeños imanes de barra compuestos por polos norte y sur, en vez de una carga eléctrica positiva y otra negativa. Didácticamente los dipolos usualmente se representan, como se muestra en la *figura 2.1*.



**Figura 2.1.** El momento magnético designado por la flecha

En presencia de un campo magnético los pequeños imanes (dipolos magnéticos) tienden a orientarse, tal como una brújula se orienta bajo la influencia del campo magnético terrestre.

### 2.1.2 Vectores de campo magnético

El campo magnético aplicado externamente se designa por  $H$ . Si el campo magnético es generado a través de un solenoide (bobina cilíndrica) que consista de  $N$  vueltas con pequeña separación, de longitud  $\ell$ , y que lleven una corriente  $I$ , entonces

$$H = \frac{NI}{\ell} \quad (1)$$

Las unidades de  $H$  son ampere-volta por metro, o simplemente ampere por metro, en este caso las unidades de  $H$  son Oersted (Oe).

La inducción magnética o densidad de flujo magnético, indicado por  $B$ , representa una magnitud de fuerza de campo en el interior de una sustancia que está sometida a un campo  $H$ . Las unidades para  $B$  son tesla (o webers por metro cuadrado). Tanto  $B$  como  $H$  son vectores de campo, estando caracterizados no solamente por su magnitud, sino también por su dirección en el espacio.

La fuerza de campo magnético y la densidad de flujo están relacionadas de acuerdo con

$$B = \mu H \quad (2)$$

El parámetro  $\mu$  es llamado **permeabilidad**, que es una propiedad del medio específico a través del cual el campo  $H$  pasa y donde  $B$  es medido. La permeabilidad posee dimensiones de webers por ampere-metro (Wb/A-m) o henries por metro (H/m).

En el vacío

$$B_0 = \mu_0 H \quad (3)$$

Donde  $\mu_0$  representa la **permeabilidad del vacío**, una constante universal con un valor de  $4\pi \times 10^{-7}$  ( $1,257 \times 10^{-6}$ ) H/m.

Varios parámetros pueden ser usados para describir las propiedades magnéticas de los sólidos. Uno de esos parámetros es la razón entre la permeabilidad en un material y la permeabilidad en el vacío, o sea

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (4)$$

donde  $\mu_r$  es conocido como **permeabilidad relativa**, parámetro adicional. La permeabilidad o permeabilidad relativa de un material es una medida del grado en que el material puede ser magnetizado, o de la facilidad con la cual un campo **B** puede ser inducido en la presencia de un campo **H** externo.

Otra medida de la respuesta de un material al campo magnético externo es **M**, llamada **magnetización** del sólido. Para materiales con respuesta lineal en un rango de valores de H, M está definida por la expresión

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (5)$$

En la presencia de un campo **H**, los momentos magnéticos en el interior de un material tienden a presentar una contribución (positiva o negativa) a **H**; el término  $\mu_0 M$  en la ecuación (5) es una medida de esa contribución.

La magnitud de **M** es proporcional al campo aplicado de la siguiente manera

$$M = \chi_m H \quad (6)$$

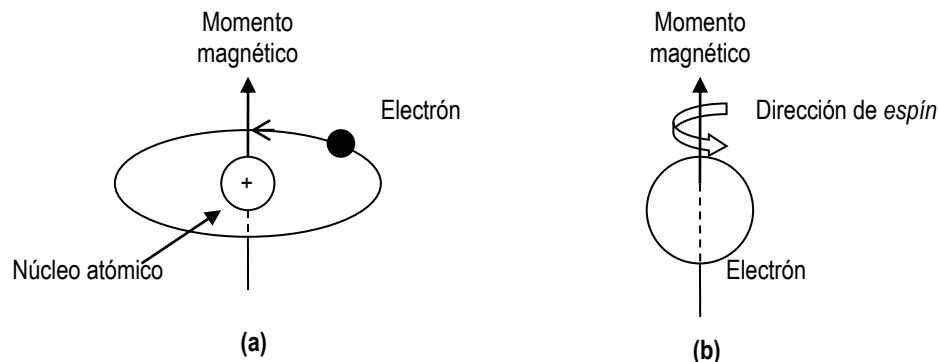
Y  $\chi_m$  es llamada **susceptibilidad magnética**, adimensional. La susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa están relacionadas de la siguiente forma

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (7)$$

Existe un análogo dieléctrico para cada uno de los parámetros magnéticos anteriores. Los campos  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  son, respectivamente, análogos al desplazamiento eléctrico,  $\mathbf{D}$ , y al campo eléctrico,  $\mathbf{E}$ , mientras que la permeabilidad,  $\mu$ , es paralela a la permisividad,  $\epsilon$ . Adicionalmente la magnetización,  $\mathbf{M}$ , y la polarización,  $\mathbf{P}$ , son equivalentes.

### 2.1.3 Origen de los momentos magnéticos

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son una consecuencia de los *momentos magnéticos* que están asociados a los electrones individuales. Algunos de esos conceptos son relativamente complejos y envuelven principios mecanocuánticos, no obstante puede hacerse una discusión “simplificada”. Cada electrón en un átomo posee momentos magnéticos que tienen su origen a partir de dos fuentes. La primera está relacionada con su movimiento orbital alrededor del núcleo, siendo una carga en movimiento, un electrón puede ser considerado como un circuito de corriente que genera un campo magnético muy pequeño y que posee un momento magnético a lo largo de su eje de rotación, (momento magnético orbital) como está ilustrado en la *figura 2.2a*.





**Figura 2.2.** Esquematación del momento magnético que está asociado con (a) un electrón en “órbita”, y (b) un electrón que está girando alrededor de su eje.

Cada electrón puede ser considerado como si estuviera girando alrededor de un eje; el otro momento magnético tiene su origen en esa rotación del electrón (momento magnético de espín) y está direccionado a lo largo del eje de rotación, como se ilustra en la *figura 2.2b*. Los momentos magnéticos de espín pueden estar apenas en una dirección “hacia arriba o up” o en su dirección antiparalela, “hacia abajo o down”. De esta forma, cada electrón en un átomo es considerado como un pequeño imán que posee momentos magnéticos permanentes orbital y de espín.

El momento magnético fundamental es el **magnetón de Bohr**,  $\mu_B$ , que posee una magnitud de  $9,27 \times 10^{-24}$  A·m<sup>2</sup>. Para cada electrón en un átomo, el momento magnético de espín es de  $\pm \mu_B$  (signo positivo para el espín up y negativo para el down). Además, la contribución del momento magnético orbital es igual a  $m_l \mu_B$ , con  $m_l$  representando el número cuántico magnético del electrón.

En cada átomo individual, los momentos orbitales de algunos pares electrónicos se cancelan mutuamente; eso también es válido para los momentos de espín. Por ejemplo, el momento de espín de un electrón con un espín up se cancelará con el de un electrón con espín down. El momento magnético neto o global de un átomo es, entonces, simplemente la suma de los momentos magnéticos de cada uno de sus electrones constituyentes, incluyendo las contribuciones tanto orbitales como de espín y llevando en cuenta consideraciones de cancelamiento de momento.

Para un átomo que posea capas y subcapas electrónicas completamente llenas con electrones, cuando todos los electrones son considerados, existe una cancelada total tanto del momento orbital como del momento de espín. De esa forma, los materiales que están compuestos por átomos que poseen capas electrónicas totalmente llenas no pueden ser

magnetizados permanentemente. Esa categoría incluye los gases inertes (He, Ne, Ar, etc.), y algunos materiales iónicos.

Existen diferentes “tipos” de magnetismo, de acuerdo con la relación entre M y H. A saber: diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo. Además de estos están el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo que son considerados subclases del ferromagnetismo. Todos los materiales exhiben por lo menos uno de estos tipos, y el comportamiento depende de la respuesta del electrón y de los dipolos magnéticos atómicos a la aplicación de un campo magnético aplicado externamente.

## 2.2 Diamagnetismo y Paramagnetismo

La característica fundamental de este tipo de magnetismo es la de manifestarse solamente como respuesta a un campo externo aplicado.

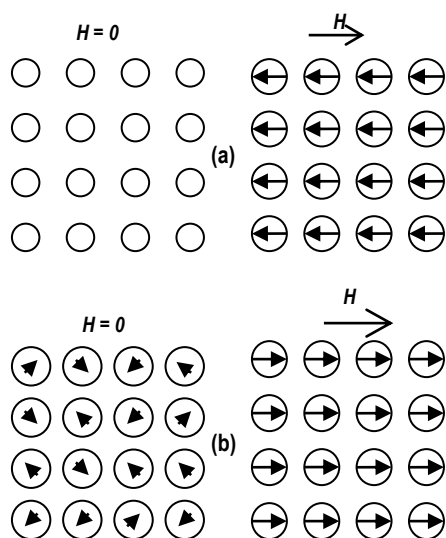
Este fenómeno se presenta a través de una alteración en el movimiento orbital de electrones debido a la aplicación de un campo magnético. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña, y en una dirección opuesta a la del campo aplicado. De esa forma, la permeabilidad relativa,  $\mu_r$ , es menor que uno (solo un poco menor), y la susceptibilidad magnética es negativa; es decir, la magnitud del campo B en el interior de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad volumétrica,  $\chi_m$ , para materiales sólidos diamagnéticos es del orden de  $-10^{-5}$ .

La *figura 2.3a* ilustra esquemáticamente las configuraciones de dipolo magnético para un material diamagnético, con y sin la aplicación de un campo externo. En la figura, las flechas representan solamente, los momentos magnéticos. La dependencia de B con relación al campo externo H para un material que exhibe un comportamiento diamagnético se presenta en la *figura 2.5*. El diamagnetismo está presente en todos los materiales. Pero,

como su manifestación es tan débil, solo puede ser observado cuando otros tipos de magnetismo están totalmente ausentes.

Para algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento de dipolo permanente en virtud de la cancelación incompleta de los momentos magnéticos del espín del electrón y/o orbital. En ausencia de un campo magnético externo, las orientaciones de esos momentos magnéticos son aleatorias, de tal modo que una pieza del material no posee magnetización espontánea macroscópica neta o global. Esos dipolos atómicos están libres para girar, y el **paramagnetismo** resulta cuando ellos se alinean preferencialmente, a través de rotación con el campo externo, como se muestra en la *figura 2.3b*. Esos dipolos no tienen interacción mutua entre dipolos adyacentes. Ya que los dipolos se alinean con el campo externo, lo aumentan, dando origen a una permeabilidad relativa,  $\mu_r$ , mayor que la unidad, además de una susceptibilidad magnética que, a pesar de ser muy pequeña, es positiva. Las susceptibilidades para los materiales paramagnéticos varían entre aproximadamente  $10^{-5}$  y  $10^{-2}$ . Una curva esquemática de  $B$  en función de  $H$  para un material paramagnético se presenta en la *figura 2.5*.

Tanto los materiales diamagnéticos como los paramagnéticos son considerados no-magnéticos, pues exhiben magnetización solamente cuando se encuentran en la presencia de un campo magnético externo e intenso. Para ambos tipos de materiales, la densidad de flujo  $B$  en el interior es casi la misma que sería en el vacío. Otra situación se da en los materiales ferromagnéticos.



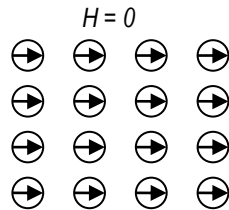
**Figura 2.3.** (a) La configuración del dipolo atómico para un material diamagnético (perfecto) con y sin presencia de un campo magnético. En ausencia de un campo externo, no existen dipolos; en presencia de un campo externo, son inducidos dipolos que se alinean en dirección opuesta a la dirección del campo. (b) La configuración del dipolo atómico con o sin un campo magnético externo para un material paramagnético.

## 2.3 Ferromagnetismo

Algunos materiales metálicos poseen un momento magnético permanente en la ausencia de un campo externo y manifiestan magnetizaciones muy grandes y permanentes en presencia de un campo externo. Esas son las características del **ferromagnetismo**, y son exhibidas por los metales de transición: hierro, cobalto, níquel y algunos de los metales tierras raras, como el gadolinio. Susceptibilidades magnéticas elevadas tanto como  $10^6$  son posibles para los materiales ferromagnéticos.

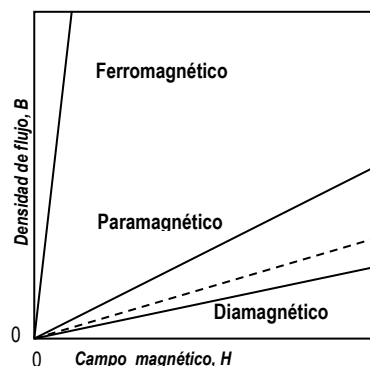
Los momentos magnéticos permanentes en los materiales ferromagnéticos resultan de los momentos magnéticos atómicos debidos a los espines de los electrones (espines de electrones no cancelados como consecuencia de la estructura electrónica). Existe también una contribución del momento magnético orbital, la cual es pequeña en comparación al momento de espín. Además, en un material ferromagnético, el apareamiento de interacción hacen que los momentos magnéticos de espines netos o globales de átomos adyacentes se alineen unos con otros aun en la ausencia de un campo externo. Esto se ilustra esquemáticamente en la *figura 2.4*. El origen de esas fuerzas de apareamiento no está

completamente comprendido, pero se cree que tienen su origen en la estructura electrónica del metal. Esos alineamientos mutuos de espín existen a lo largo de regiones volumétricas relativamente grandes del cristal, conocidas como **dominios**.



**Figura 2.4.** Ilustración de un alineamiento mutuo de dipolos atómicos para un material ferromagnético puro, el cual irá a existir en ausencia de un campo magnético externo.

La máxima magnetización posible, o **magnetización de saturación**,  $M_s$ , de un material ferromagnético representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida están mutuamente alineados con el campo externo; existe también una densidad de flujo de saturación,  $B_s$ , correspondiente. La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto para cada átomo por el número de átomos presentes. Para el hierro, el cobalto y el níquel, los momentos magnéticos netos para cada átomo es de 2.22, 1.72 y 0.60 magnetones de Bohr, respectivamente. El comportamiento de  $B$  contra  $H$  difiere de la relación dada por (5), presentándose para estos materiales un comportamiento tipo "histéresis". Debido a la importancia de la histéresis magnética, este tópico será analizado separadamente.

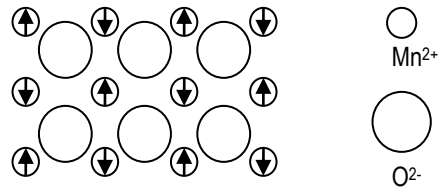


**Figura 2.5.** Representación esquemática de la densidad de flujo,  $B$ , en función de la fuerza de campo magnético,  $H$ , para materiales diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

## 2.4 Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo

### 2.4.1 Antiferromagnetismo

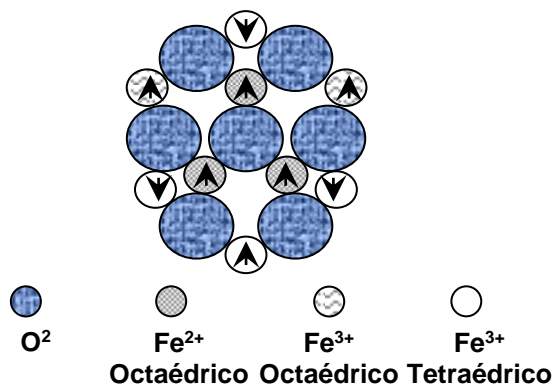
Este fenómeno de apareamiento del momento magnético entre átomos de iones adyacentes ocurre en materiales que no son ferromagnéticos. En uno de esos grupos este apareamiento resulta en un alineamiento antiparalelo, el alineamiento de dos momentos de espín de átomos o iones vecinos en direcciones exactamente opuestas es denominado **antiferromagnetismo**. El óxido de manganeso ( $MnO$ ) es un material que exhibe este comportamiento. Es un material cerámico de naturaleza iónica, que posee tanto iones de  $Mn^{+2}$  como iones de  $O^{-2}$ . Ningún momento magnético neto está asociado a los iones  $O^{-2}$ , una vez que existe el cancelamiento total tanto de momento de espín como de momento orbital. Entretanto, los iones  $Mn^{+2}$  poseen un momento magnético neto que es de origen predominantemente de *espín*. Esos iones  $Mn^{+2}$  están alojados en la estructura cristalina de modo tal que los momentos de iones adyacentes son antiparalelos. Esa posición está representada en la *figura 2.6*. Obviamente los momentos magnéticos opuestos se cancelan unos a otros, y como consecuencia el sólido como un todo no posee cualquier momento magnético neto.



**Figura 2.6.** Representación del alineamiento antiparalelo de momentos magnéticos de espín para óxido de manganeso antiferromagnético.

### 2.4.2 Ferrimagnetismo

Algunas cerámicas también exhiben una magnetización permanente, conocida por **ferrimagnetismo**. Las características microscópicas de los ferromagnéticos y de los ferrimagnéticos son semejantes, la diferencia está en la fuente de los momentos magnéticos netos. El principio del ferrimagnetismo es ilustrado con las ferritas cúbicas. Esos materiales iónicos pueden ser representado por la formula química  $MFe_2O_4$ , donde M representa cualquier de los elementos metálicos. La ferrita prototipo es el  $Fe_3O_4$ , magnetita mineral, algunas veces llamada piedra imán.



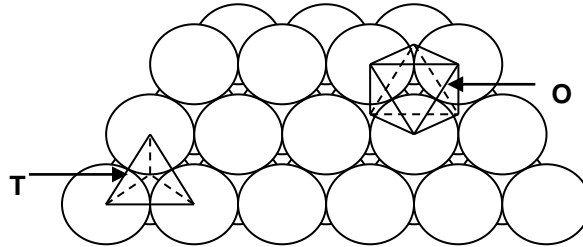
**Figura 2.7.** Diagrama esquemático mostrando las configuraciones del momento magnético de espín para los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  del  $Fe_3O_4$ .

La fórmula para el  $Fe_3O_4$  también puede ser escrita como  $Fe^{2+}O^{2-} (Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$ , donde los iones  $Fe$  (hierro) existen en estados de valencia +2 y +3 a razón de 1:2. Existe un momento magnético de espín neto para cada ion de  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , el cual le corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr, respectivamente, para los dos tipos de iones. Además los iones  $O^{2-}$  son magnéticamente neutros. Existen interacciones de apareamiento de espín antiparalelos entre los iones  $Fe$ , semejantes en naturaleza al antiferromagnetismo. Entre tanto, el momento ferrimagnético neto tiene su origen en el cancelamiento incompleto de los momentos de espín.

Las ferritas cúbicas poseen una estructura cristalina semejante a la espinela inversa, que presenta simetría cúbica. Ella puede ser generada por el apilamiento de planos compactos de iones  $O^{2-}$ . Existen dos tipos de posiciones que pueden ser ocupadas por los cationes de hierro, como está ilustrado en la *figura 2.8*. Para uno de ellos, el número de coordinación es 4 (coordinación tetraédrica); esto es, cada ion hierro ( $Fe$ ) está rodeado por cuatro átomos de oxígeno como vecinos más próximos. Para otro tipo de posiciones, el número de coordinación es 6 (coordinación octaédrica). Con esa estructura de espinela inversa, mitad de los iones trivalentes ( $Fe^{3+}$ ) está situada en posiciones octaédricas, mientras que la otra mitad se encuentra en posiciones tetraédricas. Los iones  $Fe^{2+}$ , divalentes, están todos localizados en posiciones octaédricas (*figura 2.7*). Los momentos de espín de todos los iones  $Fe^{3+}$  localizados en las posiciones octaédricas están alineados paralelamente unos a otros; y a su vez, están posicionados en dirección opuesta a los dos iones  $Fe^{3+}$  localizados en las posiciones tetraédricas, los cuales también están alineados. Esto da como resultado del apareamiento antiparalelo de iones adyacentes de hierro. De esta forma los momentos de espín de todos los iones  $Fe^{3+}$  se cancelan unos a otros, dando una contribución neta nula para la magnetización del sólido. Todos los iones  $Fe^{2+}$  poseen los momentos alineados en la misma dirección, cuyo momento total es responsable por la magnetización neta del sólido. De esta forma, la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada a partir del producto del momento magnético de espín neto para cada ion  $Fe^{2+}$  y el



numero de iones  $Fe^{2+}$ ; esto correspondería al alineamiento mutuo de todos los momentos magnéticos de los iones  $Fe^{2+}$ , en la muestra de  $Fe_3O_4$ .



**Figura 2.8.** Apilamiento de un plano de esferas densamente compactadas (aniones). Las posiciones tetraédricas y octaédricas están designadas por T y O, respectivamente.

Las ferritas cúbicas con otras composiciones pueden ser producidas por la adición de iones metálicos que substituyen algunos de los iones hierro de la estructura cristalina. Por ejemplo, la ferrita de níquel tiene la formula  $NiFe_2O_4$ . También pueden ser producidos otros compuestos que contienen mezclas de dos iones metálicos divalentes, tales como el  $(Mn, Mg)Fe_2O_4$ , para el cual la razón  $Mn^{2+}:Mg^{2+}$  puede ser variada; esos materiales son conocidos como ferritas mixtas.

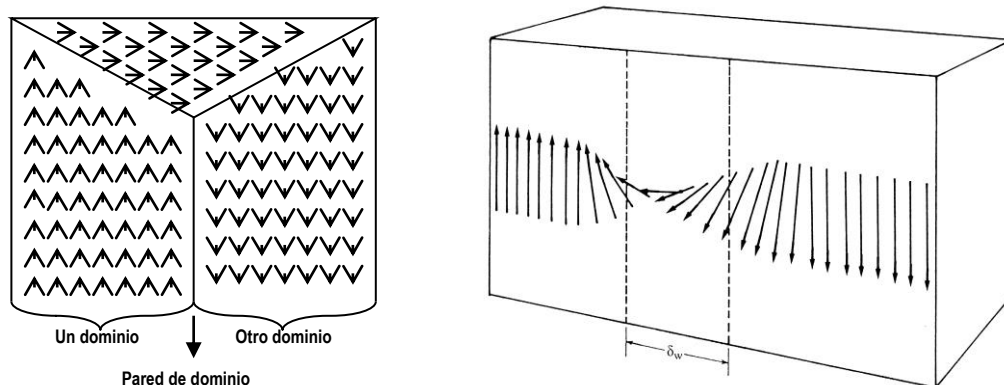
Existen también materiales cerámicos ferrimagnéticos que no son ferritas cubicas; esos materiales incluyen las ferritas hexagonales y las granadas. Las ferritas hexagonales poseen una estructura cristalina semejante a la estructura de espinela inversa, con simetría hexagonal y no cúbica. La fórmula química para esos materiales pueden ser representados por  $AB_{12}O_{19}$ , donde A es un metal divalente como el bario, plomo o estroncio, y B es un metal trivalente tal como el aluminio, galio, cromo o el hierro. Los tres ejemplos más comunes de ferritas hexagonales el  $PbFe_{12}O_{19}$ ,  $SrFe_{12}O_{19}$  y el  $BaFe_{12}O_{19}$ .

Las granadas poseen una estructura más complicada que puede ser representada por la fórmula general  $M_3Fe_5O_{12}$ ; aquí, M representa un ion de las tierras raras tal como el samario, el europio, el gadolinio o el itrio. La granada de hierro de itrio ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ), algunas veces representada por YIG, es el material más común de ese tipo.

Las magnetizaciones de saturación para los materiales ferrimagnéticos no son tan elevadas como para los materiales ferromagnéticos. Por otro lado, las ferritas, siendo materiales cerámicos, son buenos aislantes eléctricos. Para algunas aplicaciones magnéticas como en transformadores de alta frecuencia, es más deseable una baja conductividad eléctrica [3].

## 2.5 Dominios e Histéresis

Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético está compuesto por regiones de pequeño volumen donde existe un alineamiento mutuo de todos los momentos de dipolo magnético en la misma dirección, como está ilustrado en la *figura 2.9*. Tal región es llamada dominio, y cada una de ellas está magnetizada hasta su magnetización de saturación. Los dominios adyacentes están separados por contornos de dominio o paredes, a través de las cuales la dirección de magnetización varía gradualmente. (*figura 2.9*). Normalmente, los dominios poseen dimensiones microscópicas, y para una muestra policristalina, cada grano puede consistir en más de un único dominio. De esa forma, en un material con dimensiones macroscópicas, existirá un gran número de dominios, y todos pueden estar en diferentes orientaciones de magnetización. La magnitud de la magnetización M para el sólido como un todo es la suma vectorial de las magnetizaciones de todos los dominios. En el caso de una muestra no magnetizada, la suma vectorial apropiadamente ponderada de las magnetizaciones de todos los dominios es igual a cero.

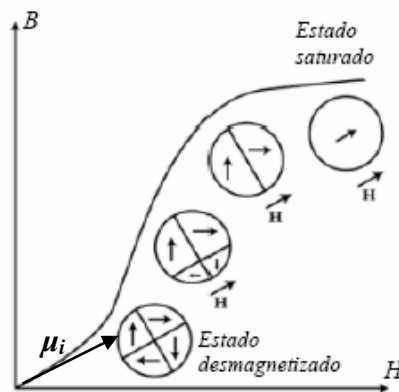


**Figura 2.9.** Representación esquemática de los dominios de un material ferromagnético o ferrimagnético.

Como ya fue mencionado, la densidad de flujo,  $B$ , y la intensidad de campo,  $H$ , no son proporcionales para los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Si el material está inicialmente no magnetizado, entonces  $B$  varía como una función de  $H$ , como se muestra en la *figura 2.10*. La curva comienza en el origen, a medida que el valor de  $H$  aumenta, el campo  $B$  comienza a aumentar lentamente, en seguida más rápidamente, finalmente se va nivelando y se va tornando independiente del valor de  $H$ . Ese valor máximo de  $B$  es la densidad de flujo de saturación,  $B_s$ , y la magnetización correspondiente es la magnetización de saturación,  $M_s$ , mencionada anteriormente. Una vez que la permeabilidad,  $\mu$ , dada en la ecuación 2 es la inclinación de la curva de  $B$  en función de  $H$ , se puede observar a partir de la *figura 2.10* que la permeabilidad varía dependiendo del valor de  $H$ . Ocasionalmente, la inclinación de la curva de  $B$  en función de  $H$  en  $H=0$  está especificada como una propiedad del material, conocida por *permeabilidad inicial*,  $\mu_i$ , como está indicado en la *figura 2.10*.

A medida que un campo  $H$  es aplicado, los dominios cambian de forma y de tamaño mediante el movimiento de los contornos del dominio. En la *figura 2.10* están representadas las estructuras esquemáticas de los dominios en varios puntos a lo largo de la curva de  $B$  en función de  $H$ . Inicialmente, los momentos de los dominios constituyentes están orientados

aleatoriamente de tal modo que no existe cualquier campo  $B$  ( o  $M$ ) neto. A medida que el campo externo es aplicado, los dominios que están orientados en direcciones favorables (o que están prácticamente alineados) en relación al campo aplicado crecen a costa de los que están orientados desfavorablemente. Ese proceso continúa con el aumento de la fuerza del campo, hasta que la muestra macroscópica se torne en un único dominio, el cual se encuentra prácticamente alineado con el campo. La saturación es alcanzada cuando ese dominio, por medio de rotación, queda orientado con el campo  $H$ .



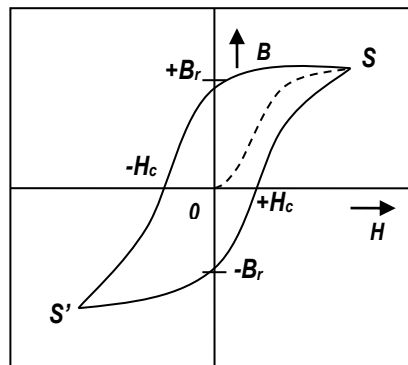
**Figura 2.10.** Comportamiento de  $B$  en función de  $H$  para un material ferromagnético y ferrimagnético

A partir de la saturación, punto  $S$  figura 2.11, a medida que el campo  $H$  se reduce por la reversión de la dirección del campo, la curva no retorna siguiendo su trayecto original. Produciéndose un efecto de histéresis, donde el campo  $B$  se desfasa en relación al campo  $H$  aplicado, o disminuye a una tasa más baja. Para un campo  $H$  de cero (punto  $B_r$  sobre la gráfica) existe un campo  $B$  residual que es llamado de **remanencia**, o densidad de flujo de remanente o residual,  $B_r$ ; el material permanece magnetizado en ausencia de un campo  $H$  externo [3].

El comportamiento de histéresis y la magnetización permanente pueden ser explicados a través de los movimientos de las paredes de los dominios. Con la reversión de la dirección

del campo de saturación (punto S figura 2.11), se invierte el proceso según el cual la estructura del dominio se altera. En primer lugar, existe una rotación del único dominio con el campo invertido. Luego se forman y crecen, los dominios que poseen momentos magnéticos alineados con el nuevo campo a costa de los dominios originales. Cuando el campo aplicado se hace cero, existe aun una fracción volumétrica neta de dominios que está orientada en la dirección original, la que explica la existencia de  $B_r$ .

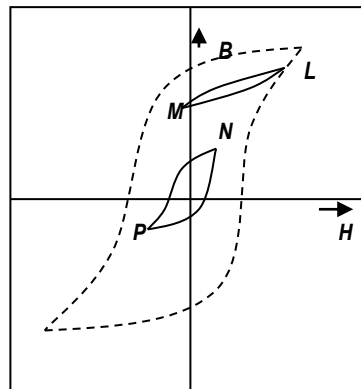
Para reducir el campo B en el interior de la muestra a cero (punto  $H_c$  de la figura 2.11), debe ser aplicado un campo H de magnitud  $-H_c$  en una dirección opuesta al campo original;  $H_c$  es llamado de coercitividad, campo coercitivo. Con la continuación del campo aplicado en esa dirección inversa, como está indicado en la figura 2.11, la saturación es finalmente alcanzada en el sentido opuesto correspondiente al punto S'. Una segunda inversión del campo hasta el punto de saturación inicial (punto S) completa el ciclo simétrico de histéresis y también produce tanto una remanencia negativa ( $-B_r$ ), con una coercitividad positiva ( $+H_c$ ).



**Figura 2.11.** Densidad de flujo magnético en función de la fuerza del campo magnético para un material ferromagnético.

La curva de B en función de H en la figura 2.11 representa un ciclo de histéresis que es llevado a saturación. Obviamente no es necesario aumentar el campo H hasta la saturación antes de invertir la dirección del campo; en la figura 2.12, o ciclo NP muestra una curva de

histéresis que corresponde a menos que la saturación. Además, es posible invertir la dirección del campo en cualquier punto de la curva y generar otros ciclos de histéresis. Uno de esos ciclos está indicado en la curva de saturación de la *figura 2.12*: para el ciclo *LM*, el campo *H* es invertido hasta cero. Un método para desmagnetizar un material ferromagnético o ferrimagnético consiste en recorrer el ciclo repetidamente sobre él material en cuestión, con un campo *H* que alterna la dirección y va disminuyendo.



**Figura 2.12.** Curva de histéresis sin alcanzar la saturación

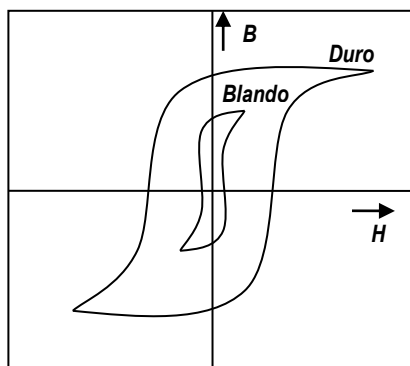
## 2.6 Materiales Magnéticos Blandos y Duros

El tamaño y la forma de la curva de histéresis para materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son de considerable importancia práctica. El área interior de un ciclo representa una pérdida de energía magnética por unidad de volumen del material por ciclo de magnetización-desmagnetización; esa pérdida de energía se manifiesta en forma de calor, que es generado en el interior de la muestra magnética y es capaz de aumentar su temperatura.

Tanto los materiales ferromagnéticos como los materiales ferrimagnéticos son clasificados como *blandos* y *duros*, con base en sus características de histéresis. Los **materiales magnéticos blandos** son usados en dispositivos que son sometidos a campos

magnéticos alternados en donde las pérdidas de energía tienen que ser bajas; un ejemplo familiar consiste en los núcleos de transformadores. Por este motivo, el área relativa en el interior del ciclo de histéresis debe ser pequeña; es característicamente fina y estrecha, como se ve en la *figura 2.13*. Consecuentemente, un material magnético blando debe poseer una elevada permeabilidad inicial, además de una baja coercitividad. Un material que posee esas propiedades puede conseguir su magnetización de saturación con la aplicación de un campo relativamente pequeño (esto es, fácilmente magnetizado y desmagnetizado) y aun así posee bajas pérdidas de energía por histéresis.

El campo de saturación o magnetización es determinado solamente por la composición del material. Por ejemplo, en ferritas cúbicas, la sustitución de un ion metálico divalente tal como el  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  en el  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$  alterará la magnetización de saturación, mientras que la susceptibilidad y la coercitividad ( $H_c$ ), que también influyen la forma de la curva de histéresis son sensibles a variaciones estructurales y no a la composición. Por ejemplo, un bajo valor de coercitividad corresponde al movimiento fácil de las paredes de dominio a medida que el campo magnético cambia de magnitud y/o de dirección. Los defectos estructurales, tales como partículas de una fase no magnética en vacíos del material magnético, tienden a restringir el movimiento de las paredes del dominio, y de esa forma aumentar la coercitividad. Consecuentemente, un material magnético blando debe estar exento de tales defectos estructurales [3].



**Figura 2.13.** Curvas esquemáticas de magnetización para un material magnético blando y otro duro.

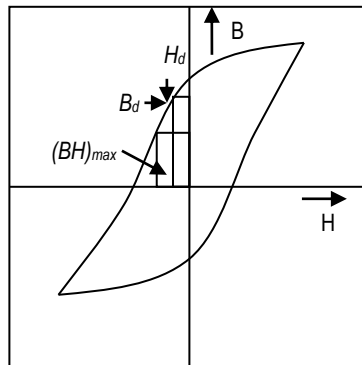
Las características de histéresis de materiales magnéticos blandos pueden ser mejoradas para algunas aplicaciones a través de un tratamiento térmico apropiado en presencia de un campo magnético. Empleando esta técnica, se puede producir un ciclo de histéresis cuadrado, lo que es deseable en algunas aplicaciones que envuelven amplificadores magnéticos y transformadores de pulso. Además de eso, los materiales magnéticos blandos son usados en generadores, motores, dínamos y circuitos de conmutación.

## 2.7 Materiales Magnéticos Duros

Los materiales magnéticos duros son utilizados en imanes permanentes, que deben poseer una alta resistencia a la desmagnetización. En términos de comportamiento de histéresis, un material magnético duro posee remanencia, coercitividad y flujo de densidad de saturación elevados, así como una baja permeabilidad inicial y grandes pérdidas de energía por histéresis. Las dos características más importantes en relaciones a las aplicaciones para esos materiales son la coercitividad y lo que es conocido como producto de energía, designado por  $(BH)_{max}$ . Ese término  $(BH)_{max}$  corresponde al área del mayor rectángulo B-H (o M-H) que puede ser construido en el interior del segundo cuadrante de la



curva de histéresis, *figura 2.14* y sus unidades son  $\text{KJ/m}^3$  (MGOe). El valor del producto de la energía representa la energía exigida para desmagnetizar un imán permanente; esto es, cuanto mayor sea el valor de  $(BH)_{max}$ , mas duro será el material en términos de sus características magnéticas.



**Figura 2.14.** Curva esquemática de magnetización que exhibe histéresis.

Nuevamente, el comportamiento de histéresis está relacionado con la facilidad con la cual las fronteras de los dominios magnéticos se mueven por lo que por el impedimento del movimiento de las paredes de dominio, una coercitividad y una susceptibilidad son mejoradas, de tal modo que se necesita un gran campo externo para que ocurra la desmagnetización. Además, estas características están interrelacionadas a la microestructura del material.

Los materiales magnéticos duros se clasifican dentro de dos categorías principales: convencionales de alta energía. Los materiales convencionales poseen valores de  $(BH)_{max}$  que varían aproximadamente entre  $2$  y  $80 \text{ KJ/m}^3$  ( $0.25$  y  $10 \text{ MGOe}$ ). Esos materiales incluyen los materiales ferromagnéticos [aceros imán, aleaciones cunife(Cu-Ni-Fe), aleaciones alnico (Al-Ni-Co)], las ferritas hexagonales ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).

Los materiales magnéticos permanentes con productos de energía superiores a aproximadamente  $80\text{KJ/m}^3$  (10 MGOe) son considerados del tipo de alta energía. Estos son compuestos intermetálicos recientemente desarrollados que poseen una variedad de composiciones; los dos más conocidos comercialmente son el  $\text{SmCo}_5$  y el  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .



## **CAPITULO III**

---

### **LA HEXAFERRITA DE BARIO**

El término ferrita se ha utilizado ampliamente con diferentes sentidos. En química se refiere a las sales de la forma estequiométrica  $MFeO_2$  o  $MFe_2O_4$ , siendo M un metal mono o divalente, en las que el hierro presenta un estado de oxidación +3; no obstante, en la nomenclatura química reciben el nombre de ferratos. El concepto más común se refiere a los óxidos magnéticos que contienen hierro como componente mayoritario, en este sentido se incluyen óxidos con diferentes estructuras cristalinas: espinela, hexagonal, perovskitas y granates, y su aplicación principal se encuentra como materias primas para componentes de gran variedad de instrumentos electrónicos, imanes permanentes y como medio de registro magnético.

En la naturaleza se encuentran ciertos tipos de ferritas, que se muestra en la tabla 3.1, pero son de baja calidad y de poca aplicabilidad excepción de la magnetita que presenta numerosos usos en diversos campos [4].

COMPUESTO	COLOR
Magnetita $Fe_3O_4$	Negro
Maghemita $\gamma Fe_2O_3$	Negro
Jacobsita $(Fe, Mn)_3O_4$	Gris - Negro
Franklinita $(Fe, Mn, Zn)Fe_2O_4$	Gris - Negro
Magnesioferrita $MgFe_2O_4$	Naranja - Marrón
Magnetoplumbita $PbMn_{3.5}Fe_{7.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$	Gris - Negro

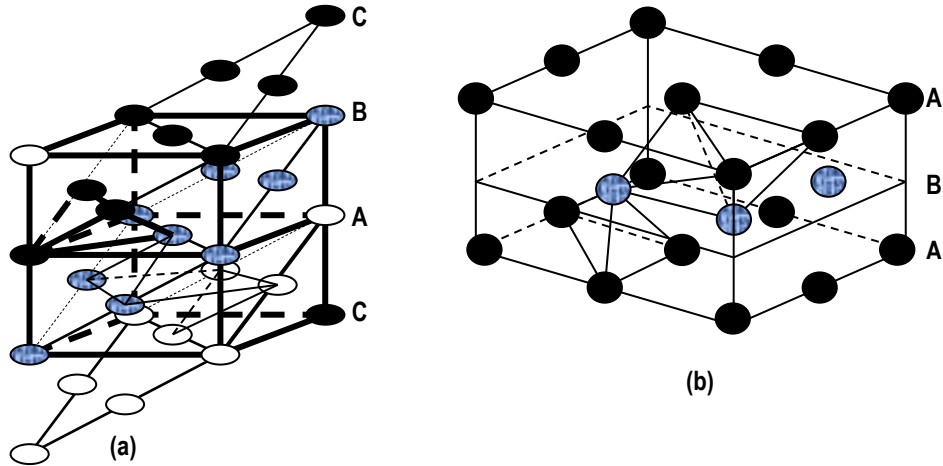
**Tabla 3.1.** Ferritas Naturales

### 3.1 Ferritas Hexagonales

#### 3.1.1 Estructura Cristalina

La base común de todas las estructuras de los óxidos magnéticos, con la excepción de los granates, es la subestructura formada por un empaquetamiento de aniones oxígeno. Existen dos posibilidades fundamentales de disposición de estos aniones, el tipo ABCABC que conduce a una estructura centrada en las caras y el tipo ABAB que produce una

estructura hexagonal, como se muestra en la *figura 3.1*. La estructura está definida de tal forma que los cationes entran en el entramado del oxígeno. Existen tres posibilidades: ocupación de las vacantes tetraédricas con coordinación tetraédrica de los iones oxígeno vecinos, ocupación de las posiciones octaédricas de coordinación hexaédrica y el desplazamiento de aniones por cationes con coordinación dodecaédrica. Así, los cationes se ven influenciados por fuerzas electrostáticas, que combinadas con el principio de Pauli, producen el aumento de las interacciones de intercambio que determinan la orientación mutua de los momentos magnéticos de los iones individuales, lo que se refleja en las propiedades magnéticas.



**Figura 3.1. (a)** Estructura cúbica centrada en las caras. **(b)** Estructura hexagonal.

Las ferritas hexagonales tienen una estructura de aniones oxígeno parcialmente substituidas por aniones pesados del tamaño adecuado. Así se pueden distinguir dos clases de capas, una puramente aniónica y la otra mezclada con una razón 3:1 de aniones y cationes. Una secuencia definida de estos dos tipos de capas es una formación estructural denominada bloque <sup>[4]</sup>. Según el número y la disposición de estas capas se forman tres tipos de bloque:

### **BLOQUE S:**

Comprende tres capas empaquetadas de aniones oxígeno con dos posiciones tetraédricas ocupadas de las 16 posibles y 4 octaédricas de las 8 existentes. Se trata de un corte [111] de la estructura espinela cúbica. Dependiendo de los cationes presentes pueden distinguirse dos variantes del bloque S, el  $S^0$  de estequiometría  $Me_2Fe_4O_8$ , sin carga neta; y el  $S^{2+}$  de composición de  $Fe_6O_8$ , sin carga aniónica neta.

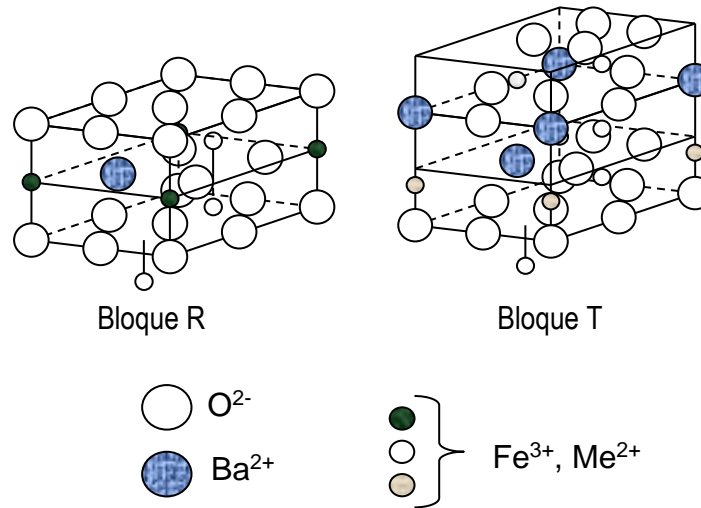
### **BLOQUE R:**

Consta de tres capas, las dos externas puramente aniónicas y la intermedia conteniendo un catión pesado. Debido a la tendencia de minimizar energía de Coulomb no es posible la secuencia cúbica de las placas y los cationes pequeños tienen que redistribuirse. Consecuentemente, una de las cuatro direcciones [111], equivalentes originalmente, es preferente, convirtiéndose la estructura en hexagonal.

Los bloques R tienen la estructura de la composición  $MeFe_6O_{11}$  presentado una carga aniónica neta de  $-2$  (*figura 3.2*).

### **BLOQUE T:**

Está compuesto por cuatro capas de oxígeno, en cada capa externa un cuarto de los aniones oxígeno está substituido por un catión pesado. Los cationes pequeños se distribuyen en tres posiciones, una tetraédrica y dos octaédricas, la composición resultante,  $Me_2Fe_8O_{14}$ , no presenta carga neta (*figura 3.2*).



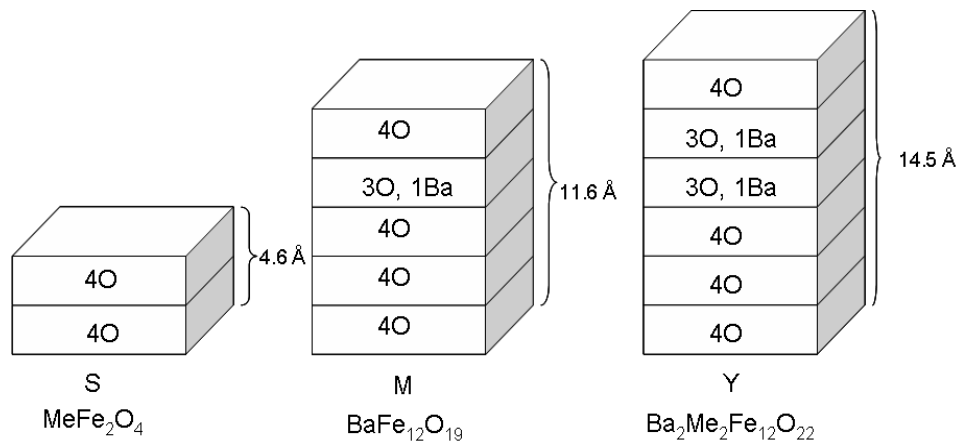
**Figura 3.2.** Estructura de los bloques R, T y S de ferritas hexagonales

Los bloques  $R^{-2}$ , debido a su carga aniónica, deben combinarse con los bloques  $S^{+2}$  dando lugar a unidades M. Por su parte los bloques  $T^0$  pueden combinarse con bloques  $S^0$  para dar la unidad neutra TS, unidad Y, con una composición total de  $Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$  [4].

En la bibliografía se recogen referencias sobre el apilamiento de bloques R para formar la fase R. Su celda elemental está formada por dos bloques R adyacentes rotados mutuamente  $180^\circ$  a lo largo del eje c hexagonal, aunque realmente se conoce un número muy limitado de compuestos que respondan a esta estructura. Como por ejemplo  $BaFe_4Ti_2O_{11}$  [5].

El apilamiento de dos bloques T es muy improbable por la gran repulsión electrostática que se genera entre las dos unidades debido a la presencia de cationes pesados en dos capas superpuestas de cada bloque.

Así tres bloques neutros ( $S^0$ , M e Y), pueden, en principio, intercrecer coherentemente. Cada bloque se puede distinguir por su distinta longitud en la dirección del eje hexagonal, ya que el bloque bicapa S mide 0,48 nm, los bloques tetracapa M 1,16 nm y los bloques Y hexacapa 1,45 nm. (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Representación de los bloques S, M y Y.

A pesar de que no hay impedimentos para la existencia de otras combinaciones, solo se han conseguido sintetizar series M-S y M-Y. Ambas derivan de la inserción de unidades estructurales extrañas en la cadena M o Y lo que provoca un reordenamiento de la estructura, ya que las unidades M e Y y el bloque S poseen diferente número de capas. Esto origina que las secuencias básicas periódicas sean más complicadas.

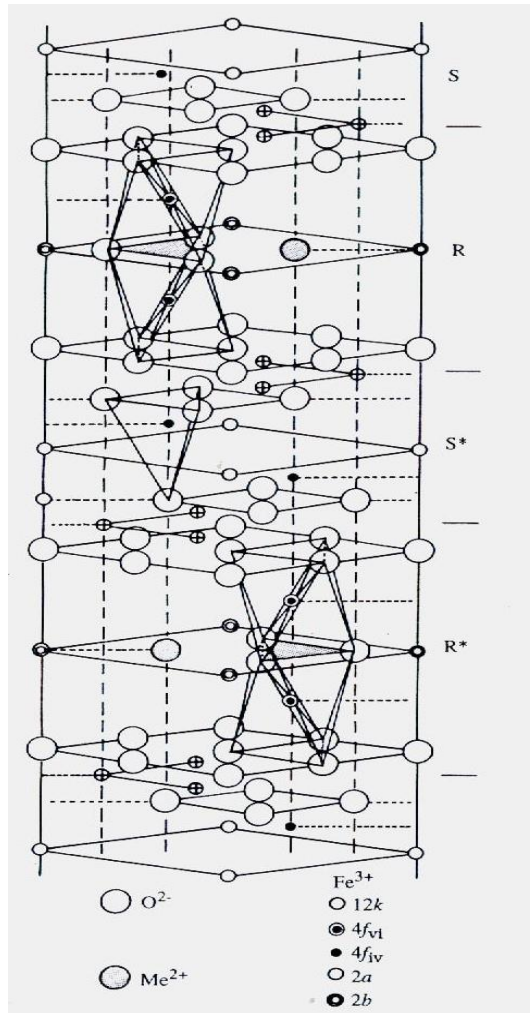
## 3.2 Hexaferritas tipo M

### 3.2.1 Estructura Cristalina

Las hexaferritas tipo M presentan la fórmula  $MFe_{12}O_{19}$ , en la que M es uno de los elementos Ba, Sr o Pb (II), para el caso de este trabajo  $M=Ba$ . Poseen la estructura cristalina de la magnetoplumbita. Está formada por un par de unidades M rotadas  $180^\circ$  sobre el eje c, teniendo, por lo tanto 10 capas.

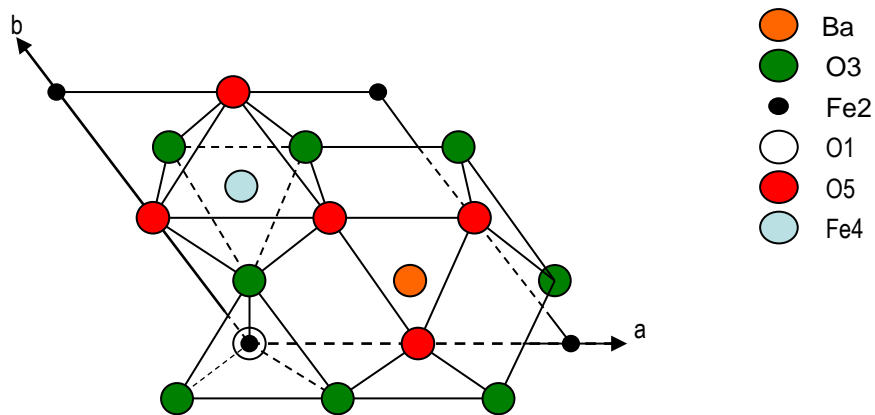
Se trata de un empaquetamiento compacto cerrado de iones oxígeno y bario con cationes férricos en las cinco posiciones intersticiales posibles:  $4f_{IV}$  y  $4f_{VI}$  (tetraédricas), 2a y 12k (octaédricas) y 2b bipiramidal. En la *figura 3.4* se muestra la estructura y la posición de los cationes Fe(III) [6].





**Figura 3.4.** Estructura de la ferrita hexagonal tipo M

Si se observan los bloques correspondientes, la estructura de la Hexaferrita de Bario corresponde al esquema: RSR\*S\* (el asterisco significa que el bloque señalado está rotado 180° según el eje c hexagonal). El bloque R contiene dos capas oxígeno limitando una capa de estequiometría BaO<sub>3</sub>, como ya se vio, y las posiciones Fe<sub>2</sub> y Fe<sub>4</sub>, como se ve en la *figura 3.5*. Las posiciones octaédricas Fe<sub>5</sub>, compartidas en el bloque S, son los límites del bloque.



**Figura 3.5.** Bloque R de la hexaferrita de Bario.

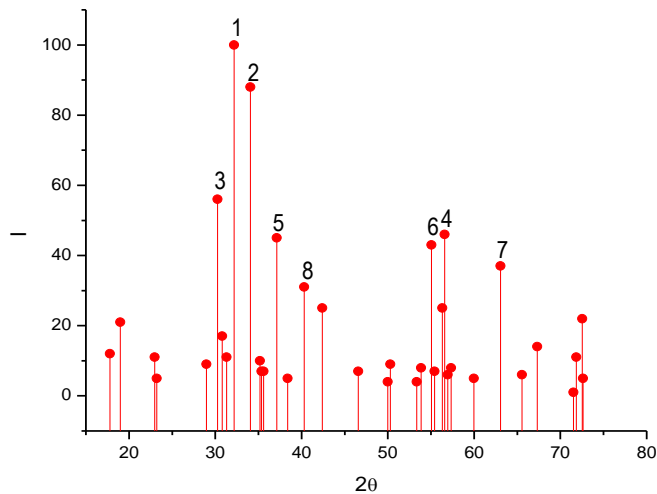
Para la hexaferrita de Bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , la posición del ion Ba posee coordinación 12 con dos tipos de distancias Ba-O: seis más largas formando un hexágono irregular en el plano especular y seis distancias más cortas con los vecinos en las capas vecinas, produciendo un poliedro ligeramente comprimido axialmente.

Tras el poliedro del Ba, los cationes en la posición Fe4 forman un grupo ( $\text{Fe}_2\text{O}_9$ ) de dos octaedros compartiendo una cara en el plano especular a  $z=1/4$ . Además cada octaedro comparte tres caras con diferentes poliedros del Ba. En esta configuración la repulsión electrostática entre los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  los separa y distorsiona el octaedro.

Finalmente, el bloque R contiene la posición bipiramidal trigonal Fe2, que puede representarse como dos tetraedros compartiendo una cara en el plano especular. En esta posición el ion Fe se encuentra oscilando a lo largo del eje c o estadísticamente distribuido entre dos posiciones desplazado  $0.16\text{Å}$  de la posición central [5]. Para explicar este fenómeno existen dos modelos [7]: un desorden estadístico de dos cationes Fe dentro de las posiciones tetraédricas equivalentes o un desorden dinámico con rápidos saltos de estos cationes entre las posiciones triangulares.

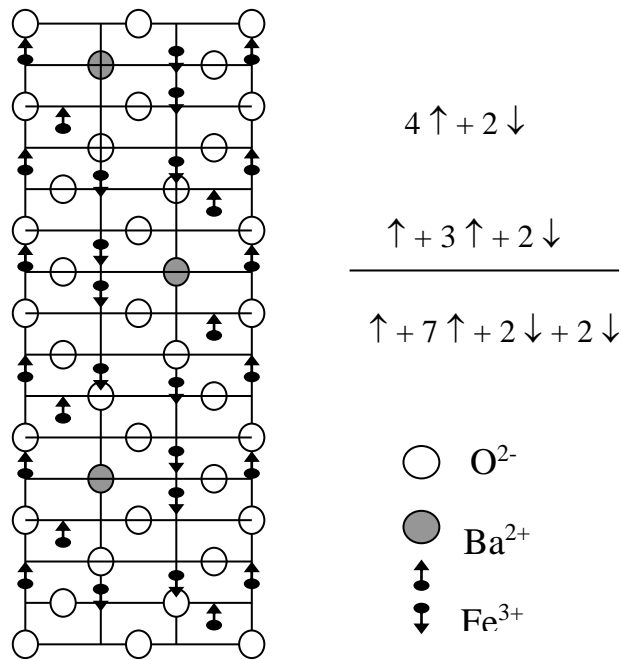
El bloque S consisten de dos capas de oxígeno apiladas en una estructura cúbica cerrada con las capas adyacentes pertenecientes a bloques R. Estas dos capas interiores poseen dos posiciones octaédricas (Fe3) y una octaédrica (Fe1) mientras que en los límites del bloque se hallan tres posiciones octaédricas (Fe5) [5].

El difractograma de Rayos X reportado en la base de datos y en la literatura, es respectivamente como se ve, los picos mas representativos corresponden a los valores  $2\theta$  de: (1) 32.173, (2) 34.062, (3) 30.273, (4) 56.593, (5) 37.121, (6) 55.044, (7) 63.060, (8) 40.302. (Figura 3.6).



**Figura 3.6.** DRX de la hexaferrita de bario

Las propiedades magnéticas de la hexaferrita de bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), se deben a los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ; los cuales son portadores de  $5\mu_B$  (magnetotes de Bohr). Existen cinco posibles posiciones para los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red, pero ocho de los  $\text{Fe}^{3+}$  tienen sus espines orientados en dirección cristalográfica y los cuatro restantes en dirección antiparalela a los ocho, dando como resultado cuatro iones  $\text{Fe}^{3+}$  con un momento magnético igual a  $20\mu_B$  (magnetotes de Bohr) [2]. Esto se muestra en la figura 3.7.



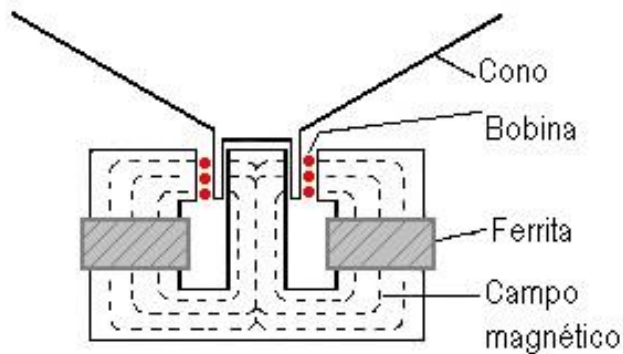
**Figura 3.7.** Estructura magnética de la hexaferrita de bario

### 3.3 Aplicaciones de la hexaferrita de bario.

A lo largo de los últimos años, los materiales magnéticos se tornaron cada vez más importantes en el área de almacenamiento de información; de hecho, el almacenamiento magnético se tornó una tecnología virtualmente universal para el acopio de información electrónica. Eso está evidenciado por el predominio de cintas de audio, videocasetes, discos duros de computadoras, discos flexibles (*floppy disks*), tarjetas de crédito etc. En cuanto a los microcomputadores, mientras que elementos semiconductores sirven como memoria principal, los discos magnéticos son usados como memorias secundarias, pues estos son capaces de almacenar grandes cantidades de información a un costo menor. Además de esto, las industrias de grabación en la televisión dependen en gran escala de cintas magnéticas para el almacenamiento y la reproducción de secuencias de audio y video.

Dependiendo del comportamiento de la magnetización  $M$  y del campo  $H$ , información que se obtiene de la curva de histéresis, un material ferrimagnético tiene una aplicación

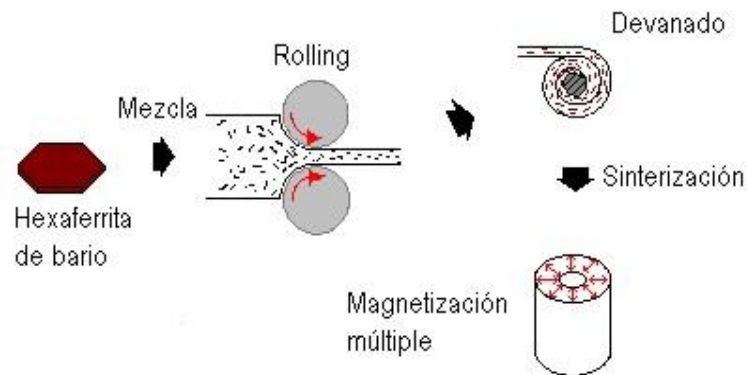
específica. Gracias a estas propiedades la hexaferrita de bario ha sido usada en la fabricación de imanes permanentes, debido a su alto campo coercitivo y a una gran magnetización remanente. Aunque se pueden lograr campos magnéticos altos a partir de dispositivos electromagnéticos, en otras aplicaciones es mucho más económico y conveniente el uso de magnetos permanentes, ya que proporciona un campo constante sin el consumo de energía. Por esto las hexaferritas son usadas en la construcción de parlantes, pues en este caso la ferrita es un anillo anisotrópico uniaxialmente magnetizado. La señal a ser transformada en sonido, fluye a través de una bobina dispuesta al final del parlante, como se muestra en la *figura 3.8*. De tal manera que la interacción entre el flujo producido por el elemento de ferrita y la corriente produce una fuerza axial en el parlante el cual vibra de acuerdo a la señal eléctrica. Por lo tanto la ferrita actúa como una fuerza de restitución en la bobina [2].



**Figura 3.8.** Aplicación de la hexaferrita de bario 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 innumerables aplicaciones como impresoras, periféricos del computador entre otros, se utilizan motores paso-paso debido a que poseen alta precisión y alto torque. Los motores paso-paso son dispositivos que rotan una fracción de revolución según la aplicación de un pulso eléctrico, su precisión es alta y se logra con un rotor magnetizado radialmente.

Para tal efecto se han desarrollado métodos de procesamiento de hexaferrita de bario [8], tal como muestra la *figura 3.9*.



**Figura 3.9.** Tecnología de Rolling para producir rotores de magnetización radial para motores paso a paso.

Partículas magnéticas óptimas para registro magnético deben cumplir con las características apropiadas para tal fin [9]:

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  $0.1\mu\text{m}$ ) para impedir la formación de multidominios [10].
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 1500 a 3000 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<sup>[11]</sup>.

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<sup>[12]</sup>.



## CAPITULO IV

---

## MÉTODOS DE SÍNTESIS



Como ya fue mencionado dentro de los procesos de síntesis, parámetros tales como el tipo de precursor, razón estequiométrica, pH y tratamiento térmico, son determinantes en la obtención tanto de una fase pura del material deseado como de las propiedades magnéticas del material, en el caso la hexaferrita de bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).

Por otro lado, la magnetización de saturación depende solamente de la composición del material mientras que el campo coercitivo es sensible a variaciones estructurales. Por lo anterior en lo que respecta a la síntesis de los materiales, debe controlarse ciertas variables que intervienen en la consecución de una aplicación tecnológica del material sintetizado. Estas variables, específicamente en los materiales magnéticos, son: la morfología y el tamaño de partícula; las cuales influyen en el uso tecnológico deseado para estos materiales.

La síntesis de materiales cerámicos se puede hacer por diferentes rutas, la más común y utilizada es la mezcla de óxidos o método cerámico. En la actualidad, aparte de este método, se utilizan diferentes rutas químicas para la síntesis de estos materiales entre los cuales están: el método Pechini [2,14], Precipitación controlada [2,14], el método de Combustión [13], Mecanoquímica [2,14], el método de Sol-Gel [2,14]. En el trabajo que se reporta en este documento se experimentó con tres métodos de síntesis: Pechini, Coprecipitación Controlada y Combustión.

A continuación se exponen las bases de los métodos mencionados. En el capítulo V se amplía la información de los tres métodos estudiados.

#### **4.1 Método del Precursor Polimérico o Pechini**

Este método requiere la formación de una resina polimérica a través de la poliesterificación de un quelato metálico, partiendo de ácidos  $\alpha$ -hidrocarboxílicos como el ácido cítrico y alcoholes polihidroxicos como el etilenglicol. En general, se obtiene una resina tipo poliéster constituidas por cadenas macromoleculares, enrolladas al azar, en las cuales varios iones se incorporan de manera

más o menos uniforme. 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, de los cationes deseados, en la proporción estequiométrica deseada sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol, en una relación molar 1:4 respectivamente. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se formen 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.

Este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores en el sistema garantizando la estequiometría del mismo. La estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal hace que el catión metálico permanezca sin ningún problema en la red polimérica; lo enunciado es de gran importancia en la síntesis de óxidos multicomponentes.

#### **4.2 Método de Precipitación Controlada (MPC).**

El método de precipitación controlada se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas. Tales soluciones contienen los precursores elegidos en las cantidades estequiométricas establecidas con anterioridad. La elección de la sal depende, entre otros parámetros, del agente precipitante que se esté usando. Por citar 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 evaporan fácilmente, evitando que el nitrógeno entre en la red elegida.

En este método inicialmente se disuelve una sal soluble en un medio acuoso, acidificado o no para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se procede a la adición controlada del agente precipitante manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), se registran 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, así:

- ✓ Al inicio de la precipitación, la solución es óptimamente 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.

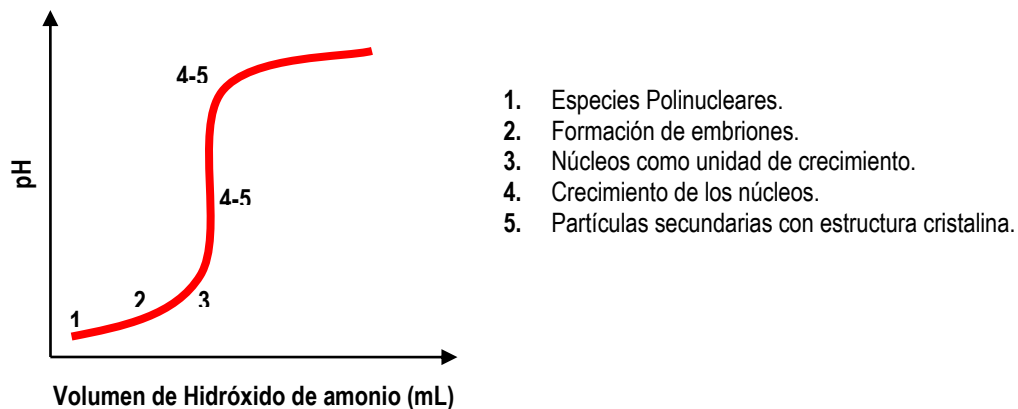
- ✓ Una vez el sistema empieza a saturarse de dichas especies se crean embriones, (agregados de especies químicas) cuya estructura no es estable y por tanto, muy compleja.

- ✓ Posteriormente se da lugar a la consolidación de los núcleos como unidad de crecimiento. Empezaran a crecer medida que se adiciona más 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 superficie de los núcleos, así, las partículas primarias poseen una capa difusa de iones que atraen a las demás especies dando paso a la conformación de partículas secundarias.

- ✓ La última fase de la precipitación es la conformación de partículas secundarias, partículas suficientemente grandes y estables, las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas. En este punto se observan precipitados que presentan micro y macro estructuras y es muy posible que existan agregados de partículas.

Dentro del proceso de síntesis por precipitación controlada es necesario obtener las curvas de valoración potenciométrica, las cuales muestran la variación del pH de la solución en función del volumen adicionado de precipitante, en el caso hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y permiten determinar el pH o los pHs de equivalencia de cada uno de los precursores de interés.



**Figura 4.1.** Curva de valoración potenciométrica.

La coprecipitación produce, en comparación con el método cerámico, partículas finamente divididas y con morfología controlable. 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. Finalmente, el polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento controlada.

### 4.3 Método de Combustión

En 1967, con el descubrimiento del fenómeno de la llama sólida o proceso de combustión en estado sólido, este método comenzó a implantarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos y vidrios <sup>[14]</sup>.

El método de Combustión es un proceso muy simple a base de una reacción química rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es aportado por ella misma y no por una fuente externa.

En las reacciones de combustión los precursores utilizados son normalmente nitratos o carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor (urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ ), Glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), TFTA ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ), ODH

(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Debido a que las sales nitradas y carbonadas poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y además funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de descomposición del combustible es conveniente usarlas en este método. Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como por ejemplo la temperatura de la llama, como de la morfología y composición (porosidad, sinterización prematura, estructuras más o menos cristalinas) de los productos obtenidos.

A partir de una fuente externa de calor, los nitratos metálicos, fuente de cationes para formación de óxidos metálicos, reaccionan con un combustible reductor de manera rápida, exotérmica y auto-sustentada. Por simple calcinación, los nitratos metálicos pueden, de este modo, decomponerse en óxidos metálicos bajo calentamiento sobre la temperatura de transformación de fase. El calor externo constante es necesario para mantener el sistema a alta temperatura, lo que da lugar a la formación de la fase apropiada (autocombustión).

En 1981, Jain y col. <sup>[15]</sup> propusieron un método muy sencillo para calcular la cantidad de combustible necesario para preparar una mezcla estequiométrica ( $\phi_e=1$ ):

$$\sum(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) + \sum(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) = 0 \quad (8)$$

Considerando la valencia que presentan los elementos en los gases desprendidos como productos de la combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>), es decir, C<sup>+4</sup>, H<sup>+1</sup>, O<sup>-2</sup> y N<sup>0</sup>.

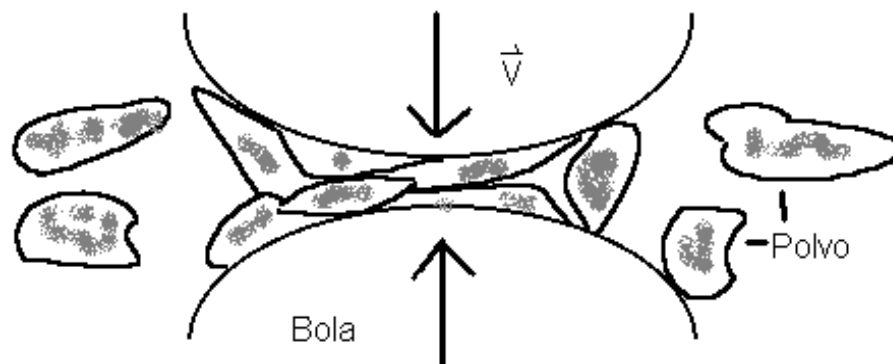
#### 4.4 Método de Mecanoquímica

Los procesos mecanoquímicos (PMQ) utilizan energía mecánica para activar reacciones químicas y cambios estructurales. Estos procesos, aunque considerados nuevos, datan de la historia temprana de la humanidad (ej, los procesos de maceración). Después de estas tempranas aplicaciones, el campo de la mecanoquímica ha tenido una historia cada vez más rica, adquiriendo

interés en mineralogía, procesamiento cerámico, y la industria metalúrgica. Los objetivos típicos de este proceso de síntesis son: reducción del tamaño de partícula, aleación en estado sólido y cambios morfológicos de partícula [16].

La producción de nanopartículas empleando el proceso mecanoquímico requiere del uso de los precursores adecuados; muy a menudo se emplean como material precursor reactivos tales como óxidos, carbonatos, sulfatos, cloruros, fluoruros e hidróxidos.

La acción de molienda induce la cinética de reacción entre los precursores, lo que da como resultado una mezcla íntima y un refinamiento de la estructura del grano a escala nanométrica, permitiendo que la reacción ocurra durante el periodo de molienda (*Figura 4.2*). Las reacciones químicas, que requieren normalmente altas temperaturas, se pueden activar durante la molienda a temperatura ambiente. Posteriormente se forma el producto que resulta en granos individuales de tamaño nanométrico en una matriz del subproducto, en tiempo relativamente corto. En algunos procesos es útil acompañar la molienda con un tratamiento térmico a baja temperatura para asegurar que la reacción sea completa antes de que el subproducto se quite, obteniéndose nanoaglomerados puros del nanopolvo.



**Figura 4.2. Esquemmatización del proceso de atricción mecánica de un polvo.**

El proceso mecanoquímico tiene las siguientes ventajas:

- ✓ Metales refinados.
- ✓ No hay reacciones de combustión.
- ✓ Producción del polvo ultrafino (Tamaño de grano nanométrico).
- ✓ Extensión de límites de solubilidad.
- ✓ Refinamiento de la matriz microestructural.
- ✓ Síntesis de fases cristalinas nuevas.
- ✓ Posibilidad de alear elementos de difícil aleación.
- ✓ Reacciones de estado sólido a escala apta.

Una característica importante del PMQ es el refinamiento de la microestructura (es decir, tamaño de grano y tamaño de partícula) asociado a la deformación de la partícula, a la fractura, y a procesos de soldadura durante la colisión de los polvos contra las bolas. La energía que se transmite a los polvos cristalinos durante la molienda da como resultado una estructura de celda dislocada que se convierte en granos nanoestructurados al azar con el aumento de tiempo de molienda. Mientras que los tamaños de grano nanométrico se desarrollan durante el PMQ, los tamaños de la partícula de polvo disminuyen generalmente, hasta niveles micrométricos.

Se ha demostrado que la activación mecánica aumenta sustancialmente la cinética de reacciones químicas de estado sólido, tales como reacciones de oxidación-reducción. Durante la molienda las zonas de reacción aumentan con la disminución de los tamaños de partícula y de grano y con los acontecimientos repetidos de fractura y de soldadura de la partícula. Por consiguiente, las reacciones que se requieren para la separación de fases hasta la obtención del producto final, que con otros métodos requerirían altas temperaturas, en un molino de bolas ocurrirán a bajas temperaturas sin necesidad de calentamiento externo. Así, el molino de bolas

puede llegar a ser considerado como un reactor químico, en el cual una amplia gama de reacciones químicas pueden ser iniciadas mecánicamente.

Para este fin, una gran variedad de molinos han sido desarrollados para diferentes propósitos como: el molino planetario, molino vibratorio, el molino de atricción entre otros [15].

#### 4.5 Método Sol-Gel

El método sol-gel da un nuevo enfoque a la preparación de vidrios y cerámicos; a partir de precursores moleculares se pueden obtener óxidos debido a reacciones de hidrólisis y policondensación que ocurren en el sistema. Estas reacciones ocurren en la solución y el término “proceso sol-gel” frecuentemente se refiere a la síntesis inorgánica de óxidos. El proceso ofrece muchas ventajas frente a los métodos convencionales que se utilizan en la obtención de polvos cerámicos, como la posibilidad de controlar el tamaño, la distribución y la forma de la partícula.

El proceso consiste en la preparación de un sol, el cual es una dispersión de partículas en un medio dispersivo. Al menos una de las dimensiones de las partículas que han sido dispersadas está entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ . El sol es preparado por mezclas de soluciones concentradas conteniendo los cationes de interés con un solvente orgánico como medio dispersante. Luego el sol es desestabilizado generalmente por adición de agua lo cual modifica el pH y reduce la repulsión entre las partículas. El resultado es un incremento de la viscosidad del sistema conduciendo a la formación del gel.

Dependiendo de la cantidad de agua y su velocidad de captación, se pueden obtener dos tipos de geles como resultado de la desestabilización del sol. Si se usa un exceso de agua, el gel es una red continua de agregados formados por partículas, esto se conoce como **gel coloidal** o **acuagel**. Si se adiciona agua lentamente y en pequeñas cantidades las partículas de sol incrementan su tamaño por una reacción de condensación–polimerización, se obtiene entonces un gel polimérico conocido como **alcogel**. El paso siguiente es retirar el medio dispersante, lo cual se hace pasando



gotas finas de gel a través de una columna de alcohol. El cerámico final se obtiene por compactación (prensado) y sinterizado de los polvos obtenidos [2].

La técnica sol-gel ofrece muchas ventajas entre las que se pueden mencionar: elevada pureza, control preciso de la estequiometría, homogeneidad molecular, facilidad para conformar diferentes volúmenes (por ejemplo, capas delgadas y fibras) y bajas temperaturas de síntesis. Pero el proceso es sofisticado y aún se necesitan optimizar muchos parámetros, mejorar la reproducibilidad y el costo de cara a su uso comercial<sup>[15]</sup>.

## **CAPITULO V**

---

### **MÉTODO EXPERIMENTAL**

El método convencional de síntesis de la hexaferrita de bario,  $BaFe_{12}O_{19}$ , conocido como mezcla de óxidos, difícilmente permite controlar el tamaño y principalmente la morfología de las partículas, características muy importantes en la determinación del tipo de aplicación que se le quiera dar al material sintetizado.

Como ya fue mencionado en la introducción de este documento, en la búsqueda de la optimización del proceso de síntesis de la hexaferrita de bario tanto con las características estructurales y morfológicas como con la respuesta magnética requerida, se hace necesario determinar el efecto de una serie de parámetros tales como: métodos de síntesis, razón Fe/Ba, pH y tratamiento térmico, entre otros.

Una breve descripción de los aspectos generales de cada uno de los parámetros elegidos en el desarrollo de este trabajo puede ser resumida como sigue:

- **Métodos de síntesis.**

Se trabajó con tres métodos químicos: Coprecipitación Controlada, Pechini y Combustión. Estos métodos dan como resultado partículas de tamaño nanométrico y morfología definida, además de posibilitar un buen control del proceso.

Los dos primeros métodos han sido ampliamente trabajados en el laboratorio CYTEMAC. El método combustión ha sido muy reportado en los últimos tiempos en la literatura referente a la obtención de hexaferritas <sup>[17]</sup>. El punto común de estos métodos es que hacen uso de un medio líquido para mezclar íntimamente los constituyentes metálicos requeridos a nivel iónico, lo que posibilita la obtención de la fase óxida a temperaturas relativamente bajas con pequeños tamaños de partícula y composición y distribución uniforme <sup>[17]</sup>.

- **Razón Fe:Ba**

Aunque en la estequiometría de formación de la hexaferrita de bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , está claro que la razón Fe/Ba debe ser 12, ha sido notado que es necesario un exceso de bario frente al hierro para asegurar la formación de la hexaferrita [17,18]. Janasi et al. [19] obtuvieron polvos de ferritas de bario por el método de coprecipitación con una relación Fe/Ba=11. Por otro lado, Carp et al.[20] obtuvieron hexaferrita pura con un relación Fe/Ba=10,5. Ellos encontraron que si se trabaja con una razón molar Fe/Ba=12, permanecerán pequeñas cantidades de la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en el producto final. Affleck et al. [19] prepararon polvos de ferritas de bario usando el método SHS con Fe/Ba=9.6 en la reacción. Ellos sugieren que pequeñas cantidades de bario se volatilizan durante los procesos de combustión y calcinación siendo esta volatilización la responsable del “off stoichiometry” explicación que no es soportada por otra literatura ni coherente con el comportamiento y características químicas del bario. Finalmente, Huang et al. [21] reportaron un trabajo sobre el efecto de la razón Fe/Ba variándola entre 10 y 12.5. En el trabajo que aquí se reporta, se utilizaron dos estequiometrías de formación: Fe/Ba=11.75 y Fe/Ba=11.5, basados tanto en lo obtenido en un trabajo anterior [2], como en lo reportado por la literatura [17], aunque se reporta un resultado para Fe/Ba=12

- **pH.**

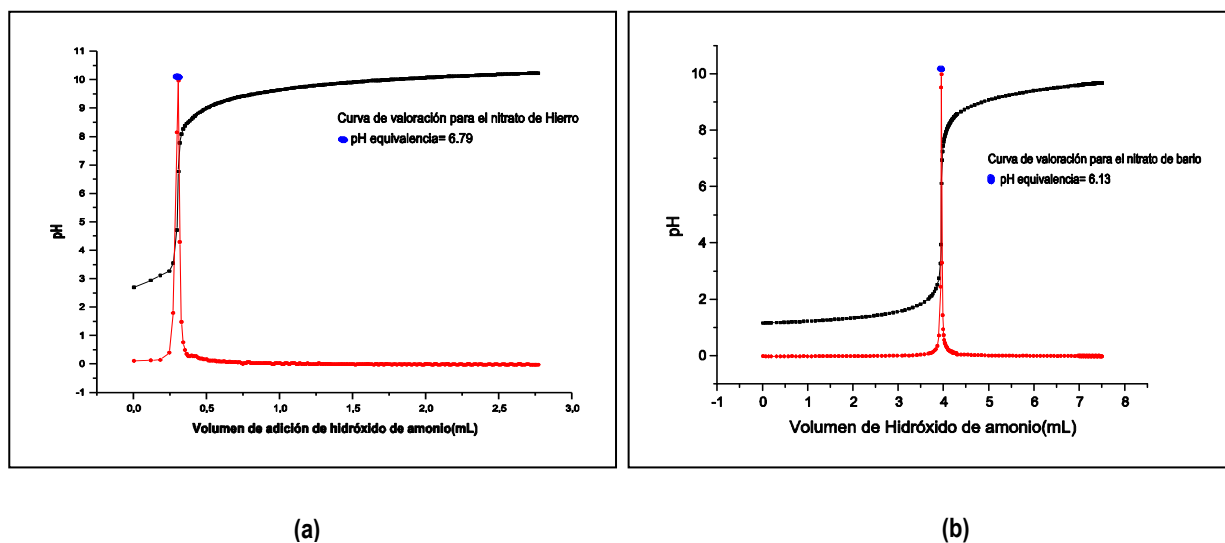
En la literatura [17], se reporta la influencia del pH tanto para la obtención de la fase pura como en las propiedades magnéticas de la hexaferrita de bario. Debido a esto, en este trabajo se realizaron dos variaciones para el valor de pH: 7 y 9.5 de tal manera que se pudiera concluir sobre su influencia tanto en la obtención de una fase pura como de buenas propiedades magnéticas para la hexaferritas de bario. La elección de estos pHs se basó en los reportes de literatura.

- **Tratamiento térmico.**

Para la obtención de la hexaferrita se reportan diferentes temperaturas, desde 800 °C [17] hasta 1200 °C. Como ya se mencionó, en un trabajo anterior en el CYTEMAC se obtuvo hexaferrita de bario desde 900 °C, sin embargo no se logró sintetizar la fase pura aun a 1050 °C. En este trabajo se reportarán resultados de síntesis de hexaferrita de bario para diferentes tratamientos térmicos entre 700 y 1000 °C.

## 5.1 MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA, MPC.

Como se vio en el capítulo IV, referente a los métodos de síntesis, un aspecto importante en el MPC son las curvas de valoración potenciométrica, las cuales se realizaron tanto para el nitrato férrico como para el nitrato de bario. Estas gráficas se muestran en la *figura 5.1*.



**Figura 5.1.** Curvas de valoración potenciométricas (a) Nitrato férrico y (b) Nitrato de bario

El pH de partida, en la curva del nitrato férrico, es 2.72 y para la curva del nitrato de bario 1.18.

Para el nitrato férrico, se observa en la parte inicial un comportamiento lineal que representa la formación de complejos polinucleares en la disolución saturada hasta formar embriones. Cuando el pH alcanza un valor de 3.57 ya se han establecido núcleos que han

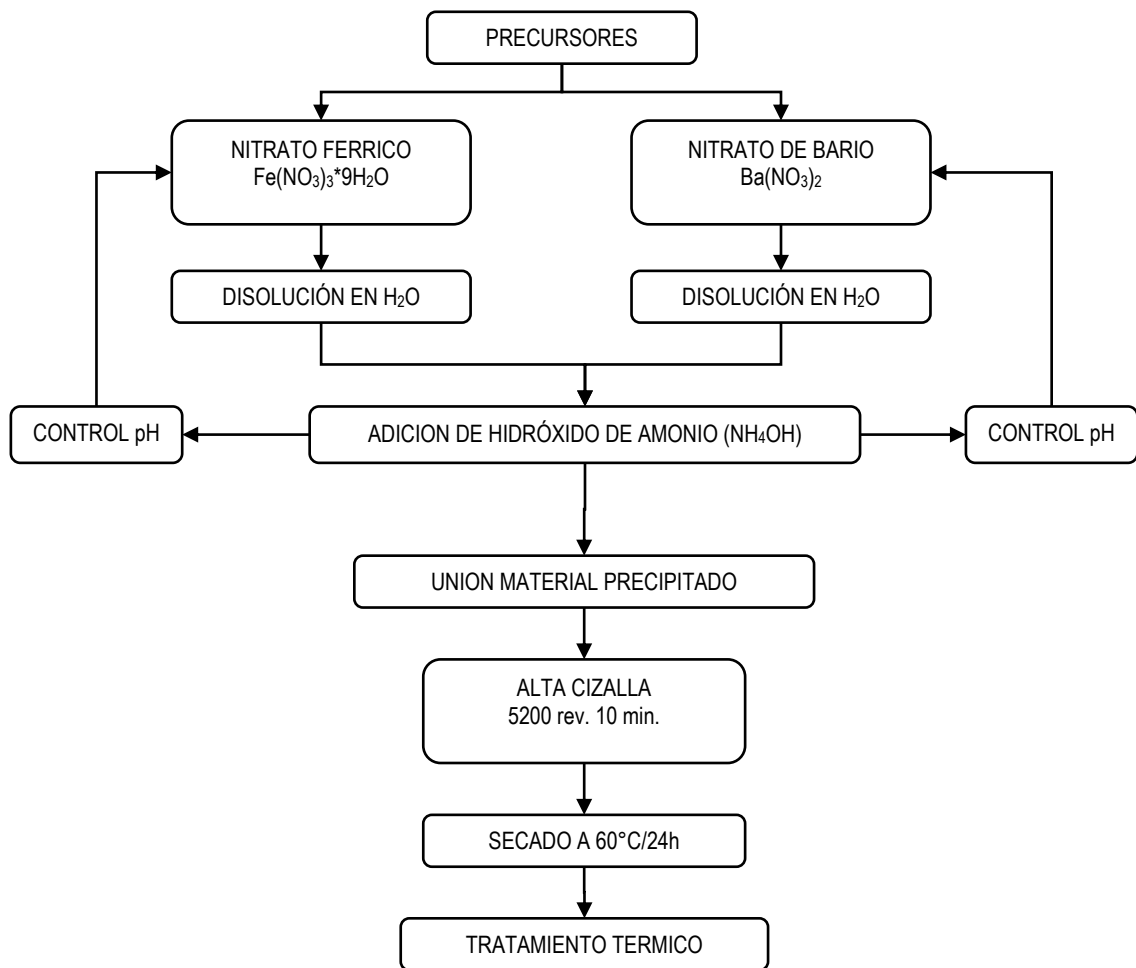
empezado a crecer y poseen una estructura sólida interna además de presentar un equilibrio inestable. Para evitar dicha inestabilidad se adiciona un poco más de hidróxido de amonio lo que lleva al sistema unos puntos por encima del punto de equivalencia. Se observa finalmente que a  $\text{pH} = 8.11$  el sistema presenta un salto, y su aspecto es el de una suspensión coloidal de color verde oscuro que presenta agregados de partículas precipitadas.

Para el nitrato de bario, se observa un comportamiento similar del  $\text{pH}$  frente a la adición de hidróxido de amonio, no obstante, la no presencia de precipitados evidencia un comportamiento diferente. La no variación inicial de  $\text{pH}$  con la adición de hidróxido de amonio (entre 0 y 3.8 ml) evidencia la neutralización de los  $\text{H}^+$ . A seguir, se presenta un salto en el valor de  $\text{pH}$ , entre 1.73 y 8.5 (entre 3.8 y 4 ml de hidróxido de amonio) y finalmente el  $\text{pH}$  se estabiliza en un valor de 10 y su aspecto es blanco transparente.

Como se mencionó en el capítulo IV, ítem 4.2, a partir de las curvas de valoración es posible determinar los “ $\text{pH}$  de equivalencia” que son los valores que garantizan la continuación del proceso ya que están ubicados en la zona de no reversibilidad. Para determinar estos valores se superpone la derivada de la curva de valoración sobre esta misma, como se observa en la figura 5.1a y 5.1b y en el punto medio de los picos de la derivada se aproxima el valor de  $\text{pH}$  y volumen. Se obtuvieron los siguientes puntos de equivalencia:  $\text{pH} = 6.79$  para el nitrato de hierro y  $\text{pH} = 6.13$  para el nitrato de bario.

Como primer paso, se probó con la estequiometría de formación de la  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , esto es  $\text{Fe}/\text{Ba}=12$  y un  $\text{pH}$  poco mayor que el de equivalencia esto es  $\text{pH}=7$ . Para todos los métodos se trabajó con los mismos precursores: nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  con 99% de pureza y nitrato de bario  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  con 99.8% de pureza.

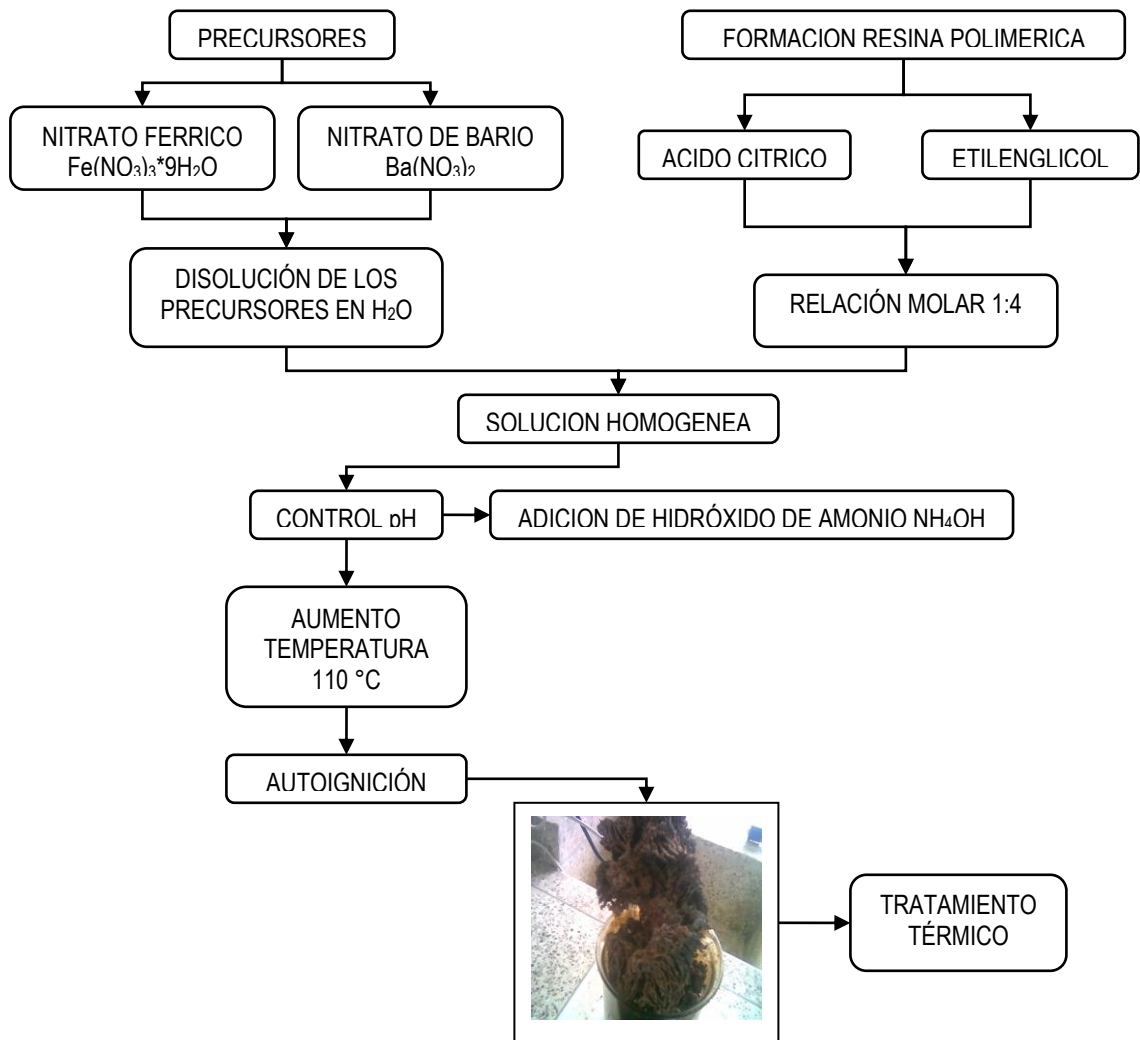
Las etapas para la síntesis de la hexaferrita de bario por este método se muestran en la *figura 5.2*.



**Figura 5.2.** Etapas del método de precipitación controlada para la síntesis de hexaferrita de bario

## 5.2 MÉTODO PECHINI, MP.

De acuerdo con lo establecido en capítulo IV ítem 4.1, la *figura 5.3* presenta el esquema del proceso seguido en este trabajo para el método Pechini.



**Figura 5.3.** Etapas para la síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método Pechini.

Con el uso de precursores nitratos, altamente oxidantes, el método Pechini presenta una variante respecto a lo descrito en el capítulo IV (que describe el proceso de síntesis por este método para cualquier sistema). Como se mencionó en dicho capítulo, dentro del MP se incluye una fase de calcinación a 450 °C por 10 horas. No obstante, en las pruebas que se hicieron en este trabajo con precursores nitrato, se presentó una autoignición (combustión) dentro de la fase de evaporación de la parte orgánica (110°C) lo que permitió eliminar el



paso de sometimiento por 10 h a 450 °C. A seguir se muestra una foto de la muestra calcinada tal y como se dio en el laboratorio (figura 5.4).



**Figura 5.4.** Ceniza obtenida en el proceso de síntesis de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> por Pechini

Durante la adición de amonio la mezcla experimentó una serie de cambios de color, empezando con colores amarillos, cambiando a naranja, café, verde, verde oscuro, azul oscuro y finalmente negro intenso, proceso adjudicado a los distintos estados de oxidación del hierro, como ya fue reportado en un trabajo anterior [2]. En la figura 5.5 se muestra las fotos correspondientes a este cambio de colores durante la síntesis de hexaferrita de bario por el método Pechini.



**Figura 5.5.** Imágenes de las diferentes fases del proceso de síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método Pechini.

Con este método de síntesis se mantuvo fijo el valor de pH en 7 y se estudiaron dos razones Fe/Ba, 11.75 Y 11.5.

Inspirados en el fenómeno de combustión que se observó durante el proceso Pechini se pensó en la utilización del método de combustión que, en principio, es muy similar al proceso Pechini obviando el uso del etilenglicol. A seguir se reportan aspectos generales del método de Combustión.

### **5.3 MÉTODO COMBUSTIÓN, MC.**

Como ya fue mencionado en el capítulo IV, en este método la elección del combustible es importante. Entre los posibles compuestos a utilizar que cumplen con esta función están: tetraformato de triazina ( $C_4H_{16}N_6O_2$ ) [22], hidrazidas como la hidrazida maleica ( $C_4H_4N_2O_2$ ) y

la carbohidrazida( $\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ ) [23], la sacarosa ( $\text{C}_{14}\text{O}_{12}\text{H}_{20}$ ) y la carbamida, más conocida como urea ( $\text{CON}_2\text{H}_4$ ) y el ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ ) [24,25]. Para este trabajo se eligió el ácido cítrico para tener un mejor punto de referencia y un punto de comparación con los resultados que se obtienen cuando se usa como ruta de síntesis el método Pechini.

De nuevo, como se mencionó en el capítulo IV, este método funciona muy bien para nitratos hidratados por su marcado carácter oxidante y baja temperatura de fundición. En la figura 5. 6 se presenta el esquema del proceso de síntesis combustión.

Dentro del proceso experimental se incluye el cálculo de ácido cítrico con que se trabajará. De acuerdo con la ecuación 8,

$$\sum(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) + \sum(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) = 0$$

El término *coef. elem. reductores* hace referencia a los coeficientes estequiométricos del combustible orgánico utilizado, mientras que el término *coef. elem. oxidantes* hace referencia a los coeficientes estequiométricos de las sales precursoras.

Para que la reacción sea estequiométrica la razón entre los reactivos nitrados y el combustible debe ser igual a uno, o sea:

$$\frac{\text{cantidad de nitratos}}{\text{cantidad de combustible}} = 1 \quad (9)$$

Para la hexaferrita de bario se calcula la valencia de los respectivos reactivos nitrados (la valencia del nitrógeno siempre se cuenta como 0 en el método de combustión) que contienen los cationes de interés:

- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow [1 \times (+2)] + [6 \times (-2)] = -10$
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow [1 \times (+3)] + [9 \times (-2)] = -15$

Ahora, para calcular la cantidad de combustible se multiplica la cantidad estequiométrica del catión metálico por la respectiva valencia del nitrato, y se divide por x veces la valencia del combustible a utilizar o sea el ácido cítrico. Para este ácido la valencia da:

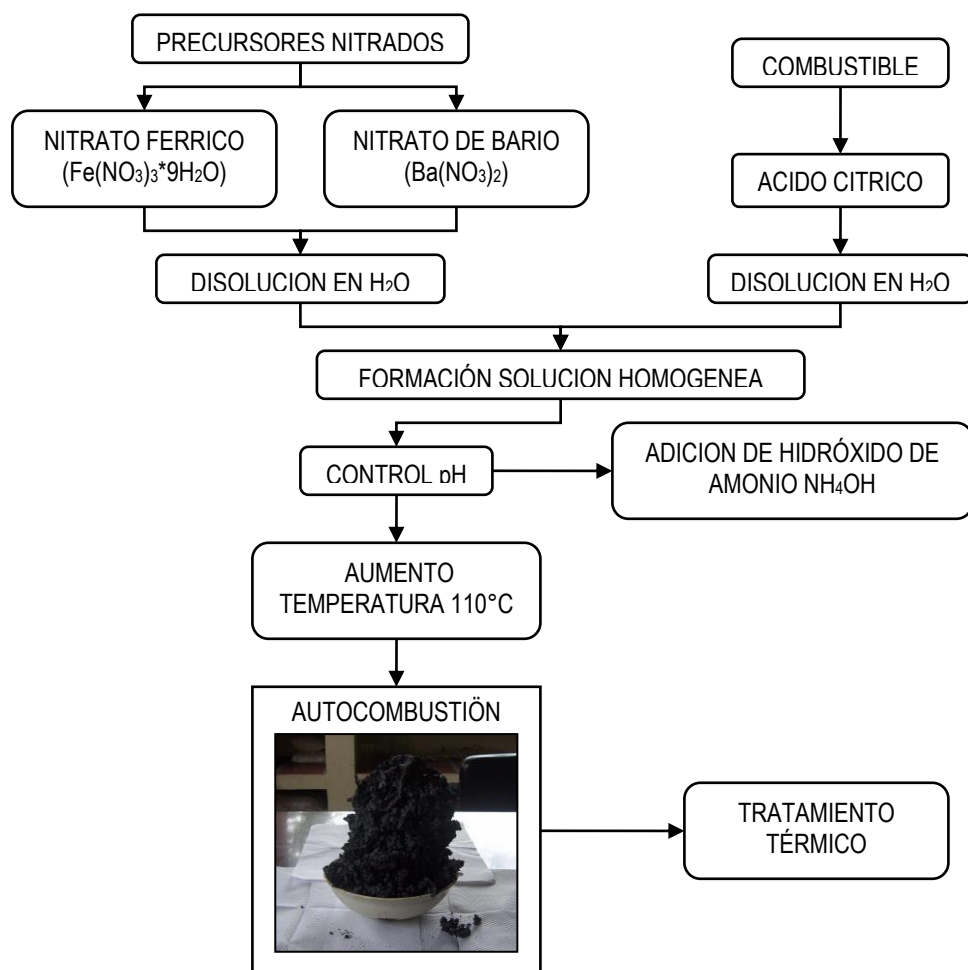
$$\bullet \quad C_6H_8O_7 \cdot H_2O \rightarrow \cdot [6 \times (+4)] + [8 \times (+1)] + [7 \times (-2)] = 18$$

Entonces, para el método de combustión se tiene finalmente que:

$$\bullet \quad 1 = \frac{[1 \times (-10)] + [12 \times (-15)]}{18x} = \frac{-190}{18x} \rightarrow x = \frac{190}{18} = 10.56$$

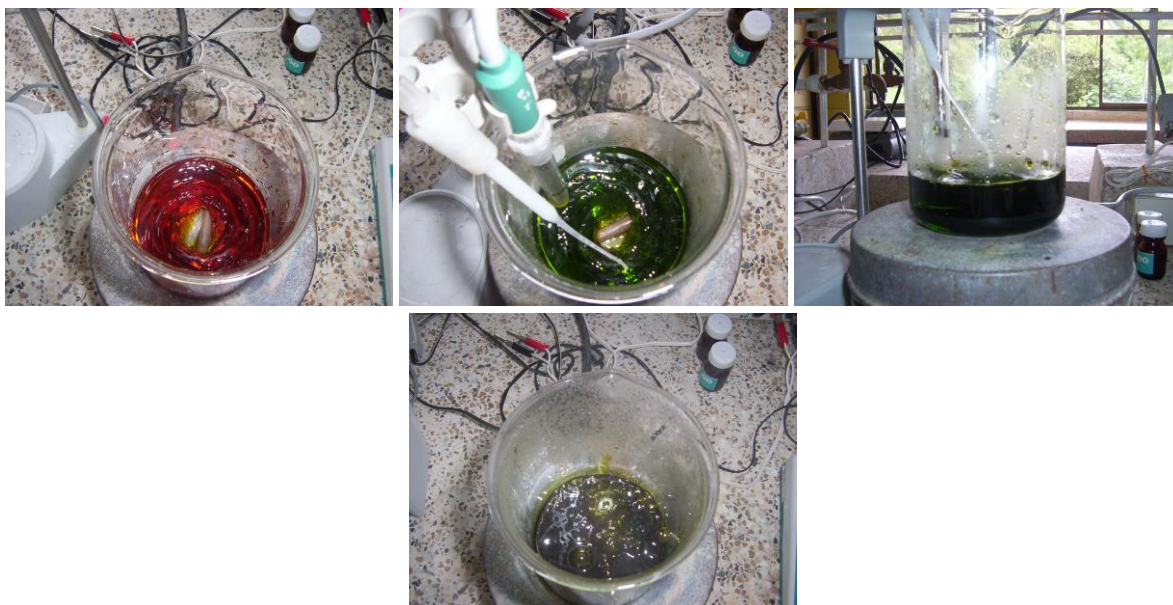
Con x siendo la cantidad molar de ácido cítrico que se necesita para obtener 1 mol de hexaferrita de bario<sup>[17]</sup>.

En la *figura 5.6* se presenta el esquema general del proceso de combustión, según lo realizado en el laboratorio durante esta fase del trabajo.



**Figura 5.6.** Fases para la síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método de Combustión.

Nuevamente, Durante la adición del hidróxido de amonio la mezcla experimenta una serie de cambios de color, empezando con colores rojizos, cambiando a verde y finalmente verde oscuro proceso adjudicado a los distintos estados de oxidación del hierro. En la *figura 5.7* se muestra este cambio de colores para la síntesis de la hexaferrita de bario por el método de combustión.



**Figura 5.7.** Imágenes de las diferentes fases del proceso de síntesis de la hexaferrita de bario por medio del método de Combustión.

#### **5.4. CARACTERIZACIONES.**

A las muestras obtenidas por los 3 métodos se les hizo la correspondiente caracterización estructural por difracción de rayos X, servicio que fue prestado por la MSc Claudia Fernanda Villaquirán en el laboratorio de Materiales Ferroeléctricos de la Universidad Federal de Sao Carlos, Brasil, por el Doctor Alberto Caneiro de la Unidad de Actividad Tecnológica de Materiales y Dispositivos del Centro Atómico Bariloche, Argentina y por la Unidad de Microscopía de la Universidad Nacional, Bogotá.

Por provenir los difractogramas de rayos X de 3 laboratorios diferentes fue necesario llevar cada DRX a un sistema de unidades reducidas para la intensidad  $I/I_0$ , que facilitó la comparación directa de los diferentes resultados. Las 3 fuentes diferentes es la explicación de que en algunos DRX se observe un grado de limpieza mayor que en otros.

Se hicieron pruebas de respuesta magnética, magnetización vs. campo magnético. Estas pruebas fueron hechas por el Doctor Alberto Caneiro de la Unidad de Actividad Tecnológica de Materiales y Dispositivos del Centro Atómico Bariloche Argentina. Las propiedades magnéticas fueron determinadas a temperatura ambiente aplicando un campo magnético de 50 kOe perpendicular a la superficie de la muestra mediante un Magnetometro Quantum Desing MPMS5 SQUID.

Para la caracterización microestructural de los polvos obtenidos, se analizó una micrografía obtenida por TEM, servicio prestado por la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca a cargo de la bióloga Patricia Mosquera.

Se obtuvieron algunas fotografías SEM también tomadas en el laboratorio del Dr Caneiro. Estas fotografías permitieron observar algunos detalles microestructurales de muestras de interés.

En el Capítulo VI se presentan los resultados, el análisis y las conclusiones del proceso realizado del laboratorio.

## **CAPITULO VI**

---

### **RESULTADOS: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN**



## 6.1 Caracterización por Difracción de Rayos X de las Muestras de Hexaferrita de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.

Como ya se mencionó en el capítulo V, se trabajó con 3 métodos de síntesis: **Método de precipitación controlada, MPC, Método Pechini, MP y Método de Combustión, MC**. Se consideraron 2 razones **Fe/Ba, 11.75 y 11.5** y dos valores de **pH, 7 y 9,5**. Además, las muestras se sometieron a diferentes tratamientos térmicos, en el rango entre **700 °C a 1000°C** para observar la evolución en la conformación de la fase pura.

Para estructurar el desarrollo experimental seguido en el laboratorio, se presentará por separado cada método de síntesis con los demás parámetros de interés, así:

### 6.1.1 Método De Precipitación Controlada, MPC.

En la figura 6.1 se presenta el DRX correspondiente a la muestra obtenida por MPC a pH=7 y con una razón Fe/Ba=12 tratada a 1000 °C. A esta muestra se le etiquetó con el nombre M1

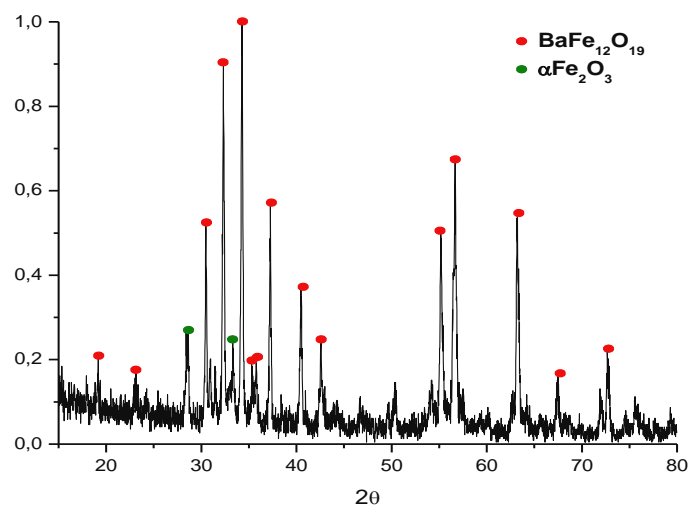
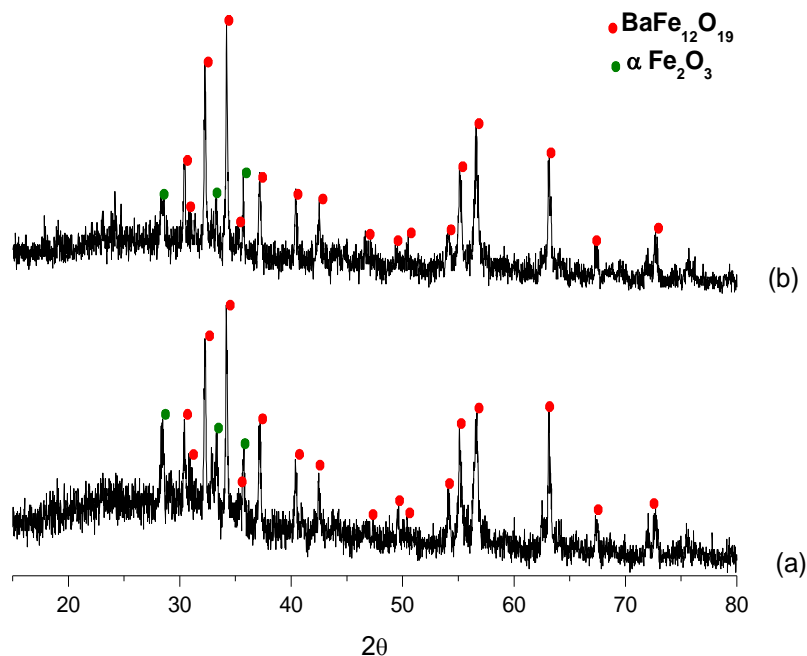


Figura 6.1. DRX para M1: pH=7, Fe/Ba=12, T=1000 °C

De la *figura 6.1* se observa que para esta muestra no se tiene la fase pura de la hexaferrita ya que coexiste con la con la fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como también fue reportado por Carp et al [20]. Por lo anterior, y basados en lo reportado por la literatura y mencionado al inicio de este capítulo, se estudiaron otras dos razones:  $\text{Fe}/\text{Ba}=11,75$  y  $\text{Fe}/\text{Ba}=11,5$ . Además, buscando identificar la incidencia del pH dentro del proceso, se experimentó con dos valores pH de formación del precipitado 9,5 y 7.

En la *figura 6.2* se presenta el DRX correspondiente a la muestra obtenida con una razón  $\text{Fe}/\text{Ba}=11,75$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para: (a)  $\text{pH}=7$ , rotulada como M2 y (b)  $\text{pH}=9,5$  rotulada como M3.

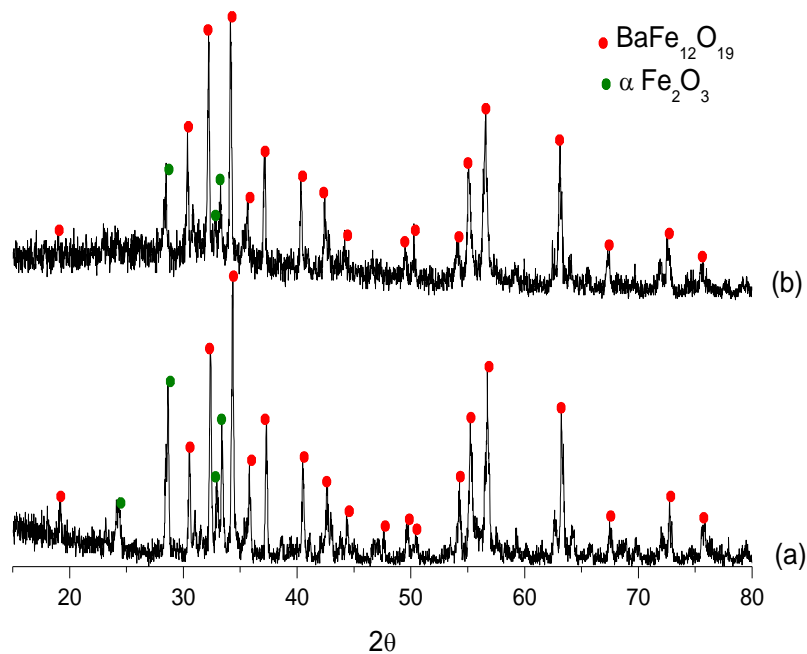
Para todos los DRX se tiene en el eje Y la intensidad relativa  $I/I_0$ , lo que permite comparar las intensidades de los picos de forma más directa.



**Figura 6.2.** DRX para M2: Precipitación Controlada,  $\text{Fe}/\text{Ba}=11,75$ ,  $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$  y (a)  $\text{pH}=9,5$  y (b)  $\text{pH}=7$ .

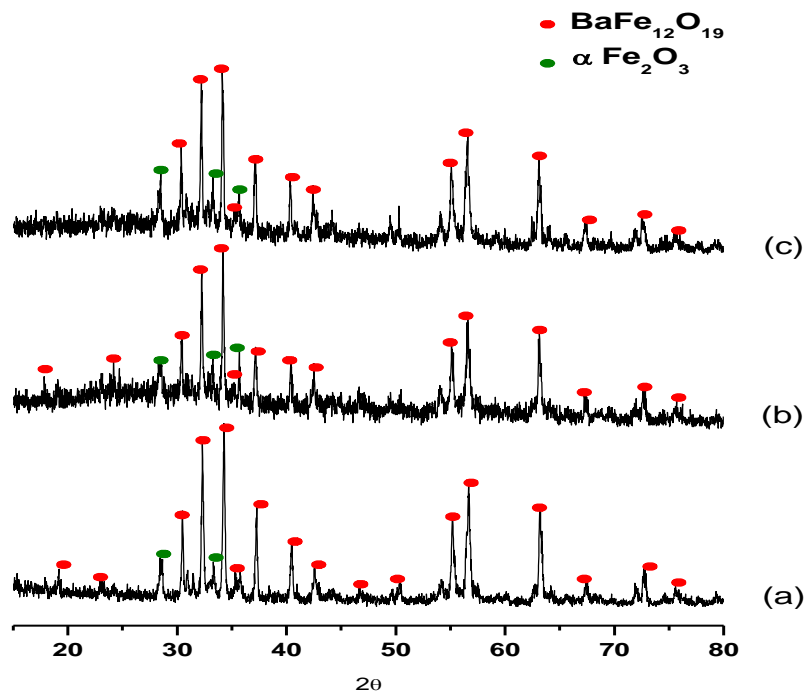
Como se observa, está presente la fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una proporción similar a la reportada en la *figura 6.1*.

Se siguió el estudio con la razón Fe/Ba 11,5 e iguales condiciones. En la *figura 6.3* se presentan los DRX correspondientes a las muestras (a) M4: Fe/Ba=11,5 T=1000 °C pH=7 y (b) M5: Fe/Ba=11,5 T=1000 °C pH=9,5.



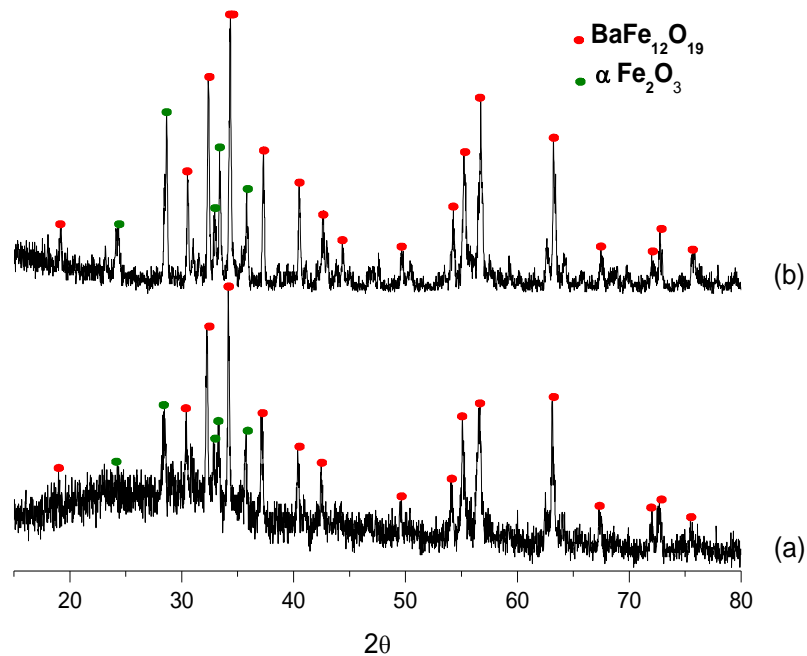
**Figura 6.3.** DRX de (a) M5: pH=9,5 y (b) M4: pH=7.

Nuevamente, no se obtuvo la fase de hexaferrita pura por lo que se experimentó con otro método de síntesis. No obstante, es conveniente analizar el efecto del pH y las razones Fe/Ba en el método de Coprecipitación Controlada, para saber si es conveniente descartar alguno de ellos. A seguir se presenta una comparación de los resultados obtenidos para pH=7 (*Figura 6.4*) y pH=9,5 (*figura 6.5*)



**Figura 6.4.** DRX de las muestras obtenidas a pH=7, T=1000 °C con diferentes relaciones Fe/Ba: (a) M4: 11.5, (b) M2: 11.75 y (c) M1: 12.

En la *figura 6.4* se observa que, aunque para las tres razones Fe/Ba se presenta la fase no deseada  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la hematita está en mayor proporción para la razón Fe/Ba=12. Por este motivo en adelante no se utilizará más esta razón.



**Figura 6.5.** DRX de las muestras obtenidas con  $\text{pH}=9,5$ , tratadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  con las siguientes razones Fe/Ba (a) M3:11,75 y (b) M5: 11,5.

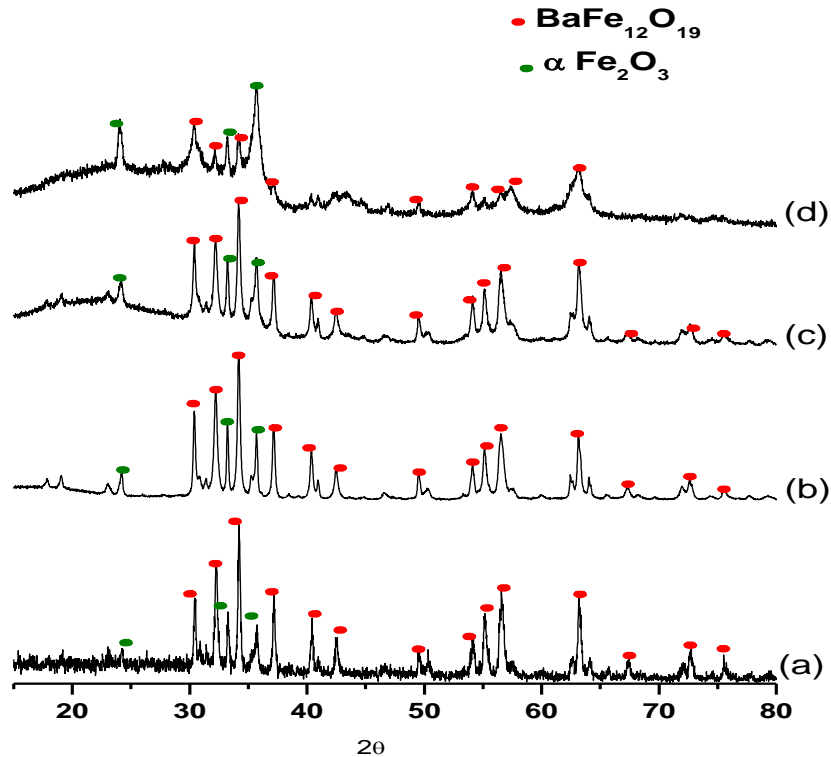
Por otro lado, en la *figura 6.5* se comparan los resultados para un mismo  $\text{pH}$  con las razones Fe/Ba 11,5 y 11,75.

Para la muestra M5, esto es  $\text{Fe/Ba}=11,5$ , se observa una mayor intensidad de los picos correspondientes a la hexaferrita de bario. No obstante, también se ven más intensos los picos de la  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por tal motivo no se descarta ninguna de las dos razones por lo que se usaran en el siguiente método a considerar, es decir, el método Pechini.

### 6.1.2 Método Pechini, MP.

Con este método de síntesis se inició manteniendo fijo el valor de  $\text{pH}$  en 7 y probando con las dos razones Fe/Ba.

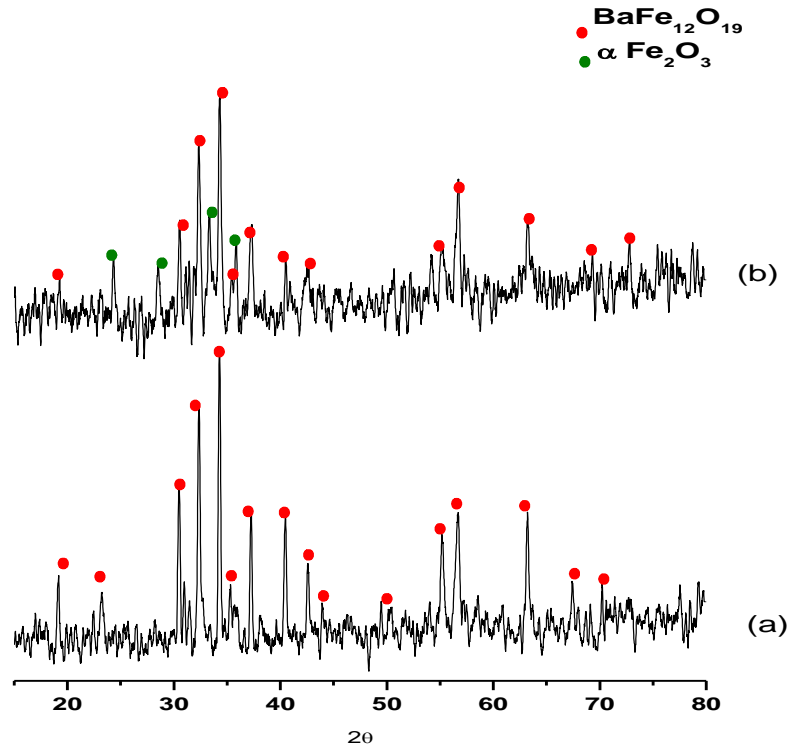
En la figura 6.6 se presentan los difractogramas para las diferentes muestras obtenidas: (a) M9, (b) M8, (c) M7 y (d) M6, corresponden a la razón Fe/Ba=11,75 y pH=7, la diferencia está en la temperatura de obtención para cada una de ellas, siendo de 1000°C, 900°C, 800°C y 700°C respectivamente



**Figura 6.6.** DRX de muestras obtenidas a pH=7, Fe/Ba=11,75 y (a) M6: 1000°C (b) M7: 900 °C (c) M8: 800 °C y (d) M9: 700 °C

De la *figura 6.6* se observa que a 700°C no se tiene aun una buena cristalización de la muestra (*Figura 6.6d*). Por otro lado ya a partir de 800°C se obtiene la fase hexaferrita y en mayor proporción que la fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*figura 6.6 c*) esta fase está presente aún hasta los 1000 °C (*figura 6.6a*).

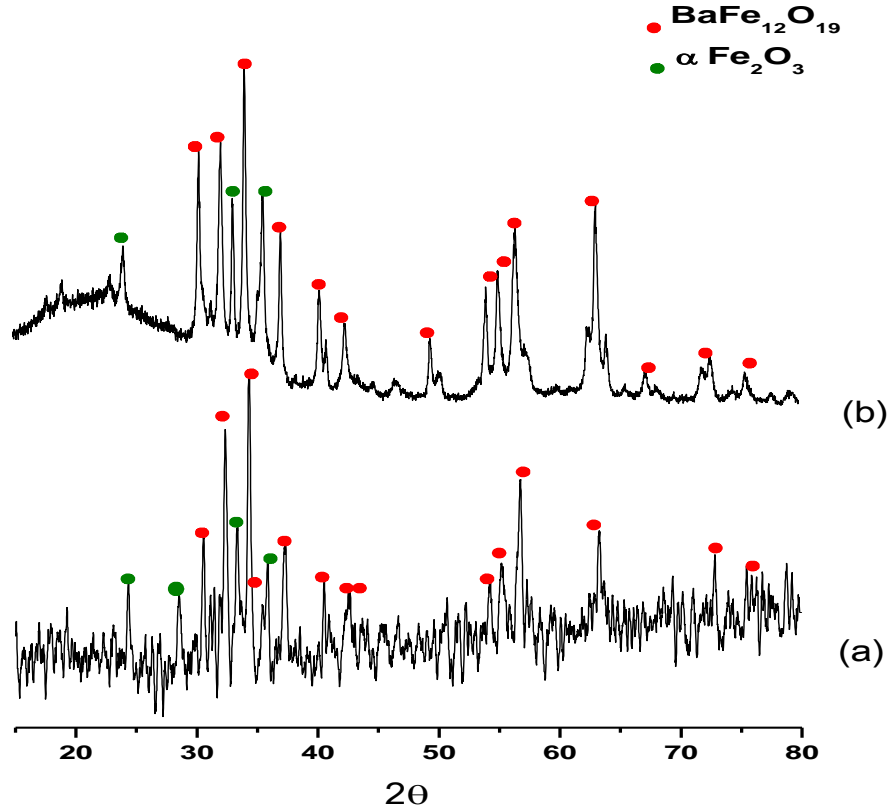
Por lo obtenido en el resultado anterior, para pH 7 y Fe/Ba=11,5 se trabajó con dos temperaturas de obtención: 1000°C correspondiente a la muestra M10 (Figura 6.7 a) y 800°C correspondiente a la muestra M11 (figura 6.7b)



**Figura 6.7.** DRX de muestras obtenidas a pH=7, con Fe/Ba=11,5 para: (a) 1000°C y (b) 800 °C

Nuevamente, a 800°C se presenta principalmente la fase hexaferrita con trazos  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , no obstante a 1000°C se tiene la fase pura de hexaferrita de bario.

De lo anterior se concluye que hay una fuerte incidencia de la razón Fe/Ba en el proceso de obtención de la hexaferrita. Una comparación directa de los resultados permite una mejor conclusión. Para ello se comparara uno a uno los resultados obtenidos para las dos razones Fe/Ba de mayor interés (figura 6.8 y figura 6.9).

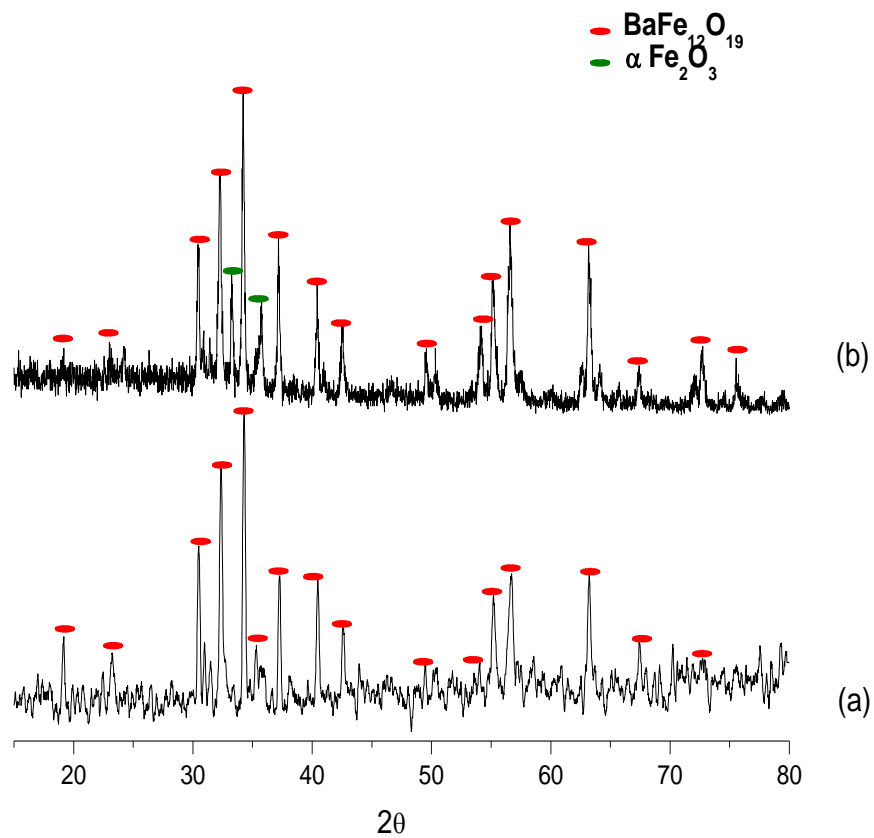


**Figura 6.8.** DRX de las muestras obtenidas a pH=7, tratadas a 800 °C, con las siguientes razones Fe/Ba (a) 11,5 y (b) 11,75.

Las muestras M11 y M8 fueron sometidas al mismo tratamiento térmico, 800°C; M8 obtenida a partir de una razón Fe/Ba de 11,75 y M11 obtenida a partir de una razón Fe/Ba de 11,5. Ambas muestras presentan la fase parasita  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  pero M11 (*figura 6.8a*) la contiene en menor proporción lo que muestra una mejor respuesta de la razón Fe/Ba=11,5.

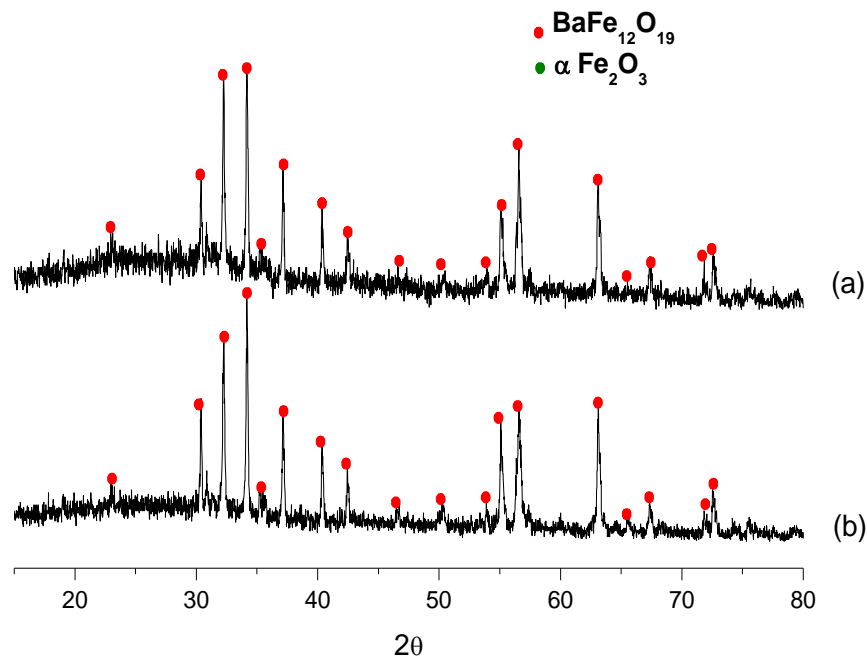
En la *figura 6.9* se comparan las muestras obtenidas al mismo pH y sometidas al mismo tratamiento térmico (1000°C); M10 corresponde a la razón Fe/Ba igual a 11,5 y M6 a la razón Fe/Ba 11,75 tal que la M10 presenta a la hexaferrita como la fase cristalina más importante mientras que M6 presenta aun vestigios de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .





**Figura 6.9.** DRX de las muestras obtenidas a pH=7, tratadas a 1000°C, con razón Fe/Ba: (a) 11,75 y (b) 11, 5.

De los resultados anteriores se puede concluir que se obtiene un mejor comportamiento, en cuanto a obtención de la fase pura, para la razón Fe/Ba=11,5 en muestras obtenidas a pH=7. A continuación se presentan los DRX correspondientes a muestras obtenidas con ambas razones Fe/B, para un pH=9,5 y una temperatura de tratamiento igual a 1000°C.



**Figuras 6.10.** DRX de las muestras obtenidas a pH=9,5, tratadas a 1000°C con razón Fe/Ba: (a) 11,75 y (b) 11,5

En la *figura 6.10* se observa un mejor comportamiento de la muestra obtenida a pH 9,5 frente a la obtenida a pH 7 especialmente en lo que respecta a la razón Fe/Ba= 11,75 que para pH=7 presentaba la fase hematita  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (*figura 6.9a*) y para pH=9.5 solo presenta la fase hexaferrita. Observando la *figura 6.10* podría esperarse que bajo las mismas condiciones de síntesis de la muestra M13 (Fe/Ba=11,5 y pH=9.5) se obtenga la fase pura a una temperatura menor que 1000°C. Desafortunadamente no se tiene el DRX correspondiente a esta muestra aunque sí la muestra, lo que permitirá responder a la pregunta en un futuro.

Resumiendo los resultados obtenidos para el MP, se concluye que la razón Fe/Ba óptima dentro del proceso aquí seguido es 11,5.

Considerando el fenómeno de combustión que se observó durante el proceso Pechini se pensó en la utilización del método de combustión que, en principio, es muy similar al proceso Pechini obviando el uso del etilenglicol. A continuación se reportan los resultados obtenidos por el método de Combustión.

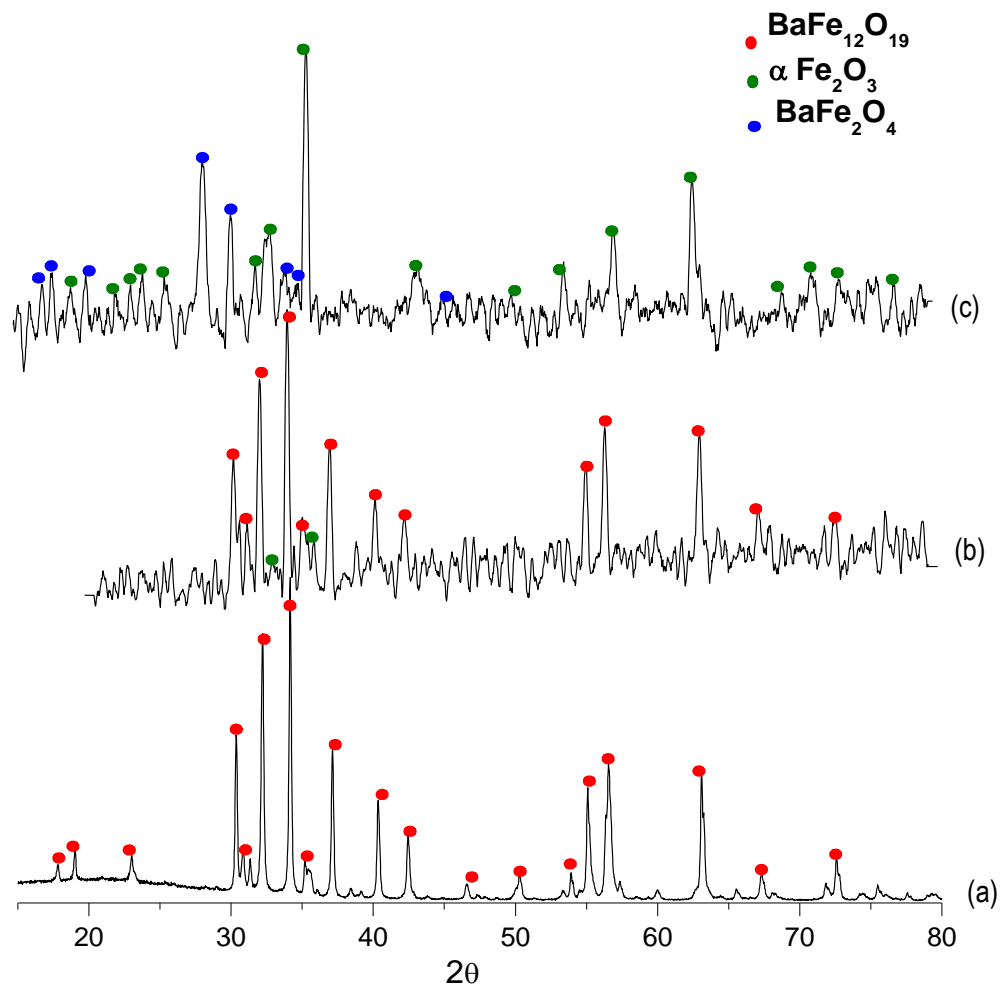
### **6.1.3 Método Combustión, MC.**

Con base en los resultados obtenidos hasta este punto del trabajo, para el método Combustión se mantuvieron como parámetros de síntesis los dos pH de formación, 7 y 9,5, y una única razón Fe/Ba (11,5).

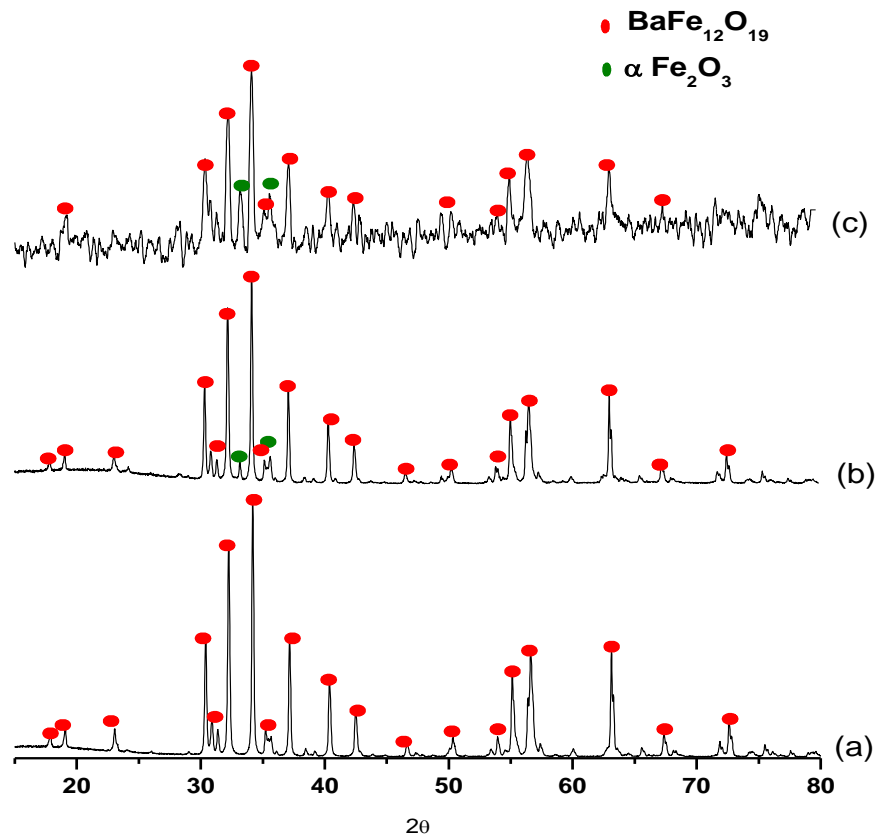
A continuación se presentan los DRX de las muestras obtenidas por el método de combustión a un pH=9,5, una razón Fe/Ba=11,5 y tratamientos térmicos de 1000°C (M14), 900°C(M15) y 800°C (M16)

Como se observa en el difractograma de la *figura 6.11c*, a 800°C, no se presenta la fase hexaferrita pero si una fase “monoferrita”  $BaFe_2O_4$ , acompañada por la fase  $\alpha Fe_2O_3$ . La fase monoferrita desaparece a 900°C (b) y aparece la hexaferrita y ya a 1000°C se obtiene la hexaferrita pura como la principal fase cristalina de la muestra..

El efecto del pH en este método se observa con la *figura 6.12* donde se indican los DRX correspondientes a muestras obtenidas con los mismos parámetros que las anteriores pero a pH 7; M17 fue tratado a T=1000°C, M18 a 900°C y M19 a 1000°C.



**Figura 6.11.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5, obtenido a pH=9,5 y tratadas térmicamente a (a) 1000 °C (b) 900 °C y (c) 800 °C.



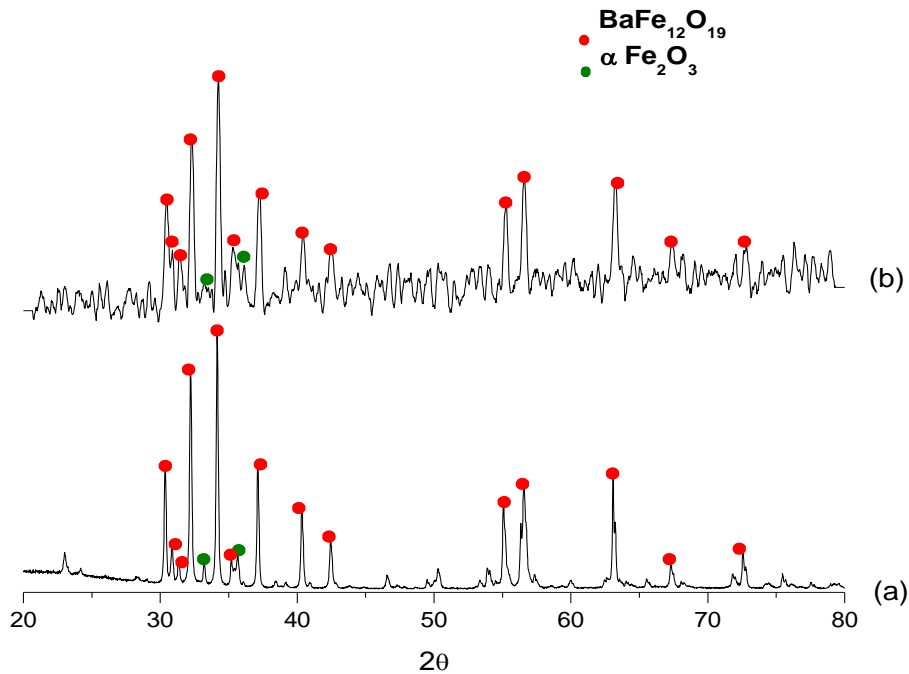
**Figura 6.12.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5, obtenido a pH=7 y tratadas térmicamente a (a) 1000 °C, (b) 900 °C y (c) 800 °C

Como se observa a pH=7 no se presenta la fase  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  pero se presenta la  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en muy baja proporción, y se obtiene la fase pura de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  a 1000°C. Comparando los resultados para ambos valores de pH (figuras 6.11 y 6.12) se puede observar un mejor resultado para pH=7 en lo que respecta a la obtención de la fase pura de hexaferrita de bario por el método de combustión.

Para corroborar lo dicho anteriormente, se presenta a continuación una comparación directa de los resultados obtenidos para cada pH. En la *figura 6.13* se compara el DRX de

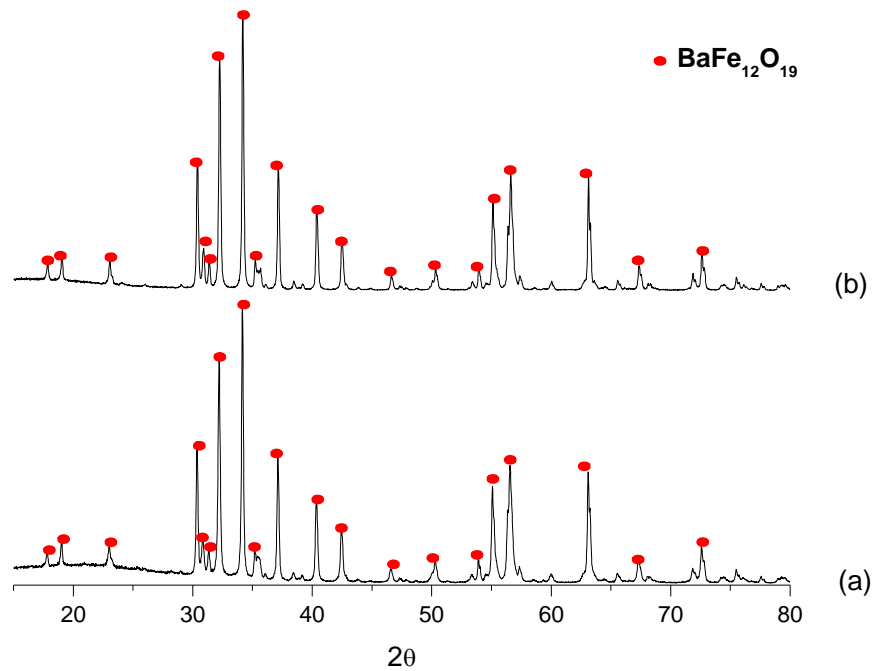
las muestras obtenidas para Fe/Ba=11,5, igual temperatura (900°C) y dos pH: (a) pH=7 y (b) pH=9,5.

En la figura 6.13 se ve que a 900°C es menos evidente la fase parásita,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a pH=7 que a pH=9,5.



**Figura 6.13.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba 11,5 y 900°C (a) pH=7 y (b) pH=9,5

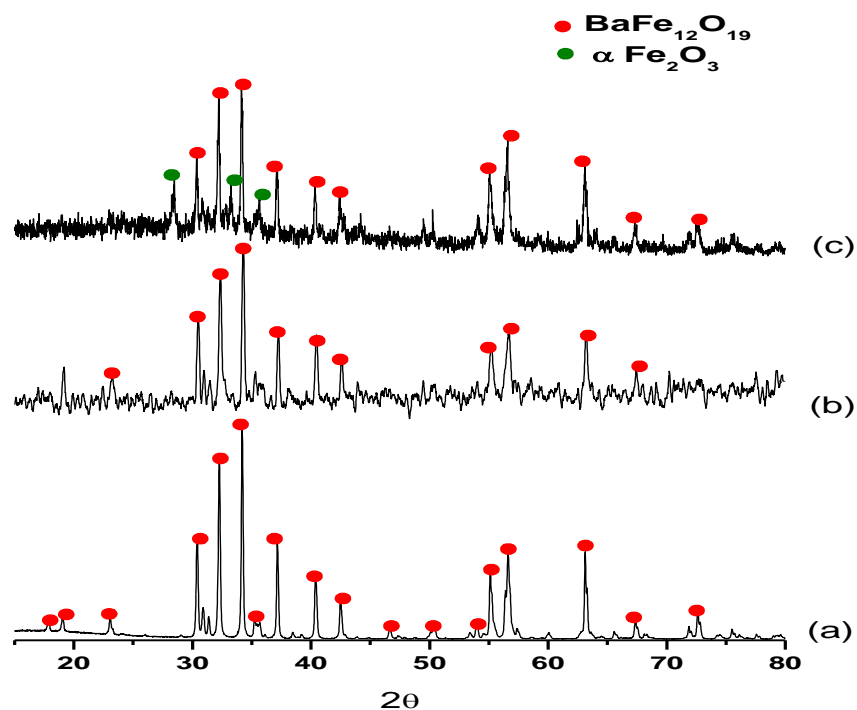
En la figura 6.14 se analizan las mismas muestras pero tratadas  $T=1000^\circ\text{C}$ ; ambas muestras, pH=7 (figura 6.14a) y pH=9,5 (figura 6.14b), presentan la hexaferrita pura.



**Figura 6.14.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5 y 1000°C (a) pH=9,5 y (b) pH=7.

Resumiendo, para obtener las muestras por el MC (respecto a las pruebas hechas en este trabajo): pH=7 y a 1000°C aunque al pH=9,5 se obtienen los mismos sólidos resultados.

Con lo hecho hasta el momento, se puede hacer una comparación directa del resultado obtenido por los tres métodos. En la figura 6.15 se presentan los DRX para la razón Fe/Ba, pH y temperatura óptimas (11,5, 7, 1000°C respectivamente) para las muestras obtenidas por los tres métodos de síntesis utilizados: (a) Precipitación Controlada, (b) Pechini y (c) Combustión

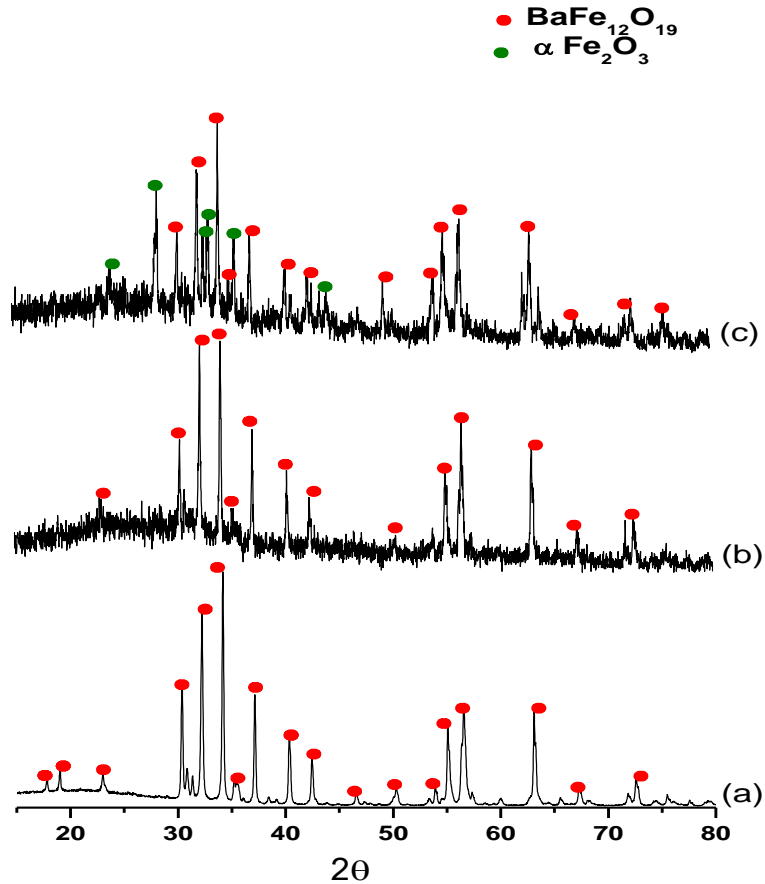


**Figura 6.15.** DRX correspondientes a muestras con  $\text{Fe}/\text{Ba}=11,5$ ,  $\text{pH}=7$  y  $T=1000^\circ\text{C}$  (a) Combustión (b) Pechini (c) Coprecipitación.

Mientras en la figura 6.16 la figura 6.16 presenta la misma comparación pero para  $\text{pH}=9,5$ .

Al observar las figuras 6.15 y 6.16 se puede concluir que el método más adecuado de síntesis es el de Combustión, ya que permite obtener la fase  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  pura, al igual que pechini, pero obviando el uso del etilenglicol lo que hace más práctico desde el punto de vista de los reactivos.





**Figura 6.16.** DRX correspondientes a muestras con Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=1000°C (a) Combustión (b) Pechini y (c) Precipitación Controlada.

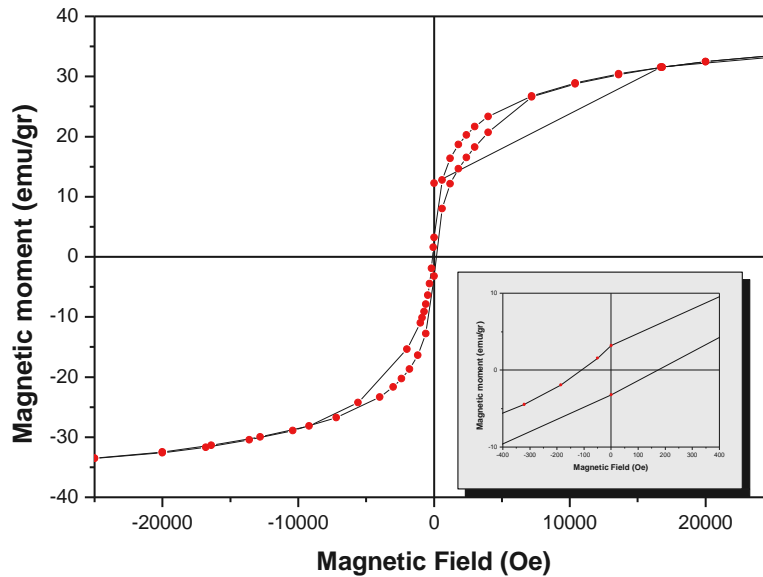
En este momento ya es posible hacer una afirmación sobre el proceso óptimo de síntesis en lo que se refiere a la obtención de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  como fase única:

- Método de síntesis: **Combustión**
- Razón Fe/Ba: **11,5**
- pH: **7**

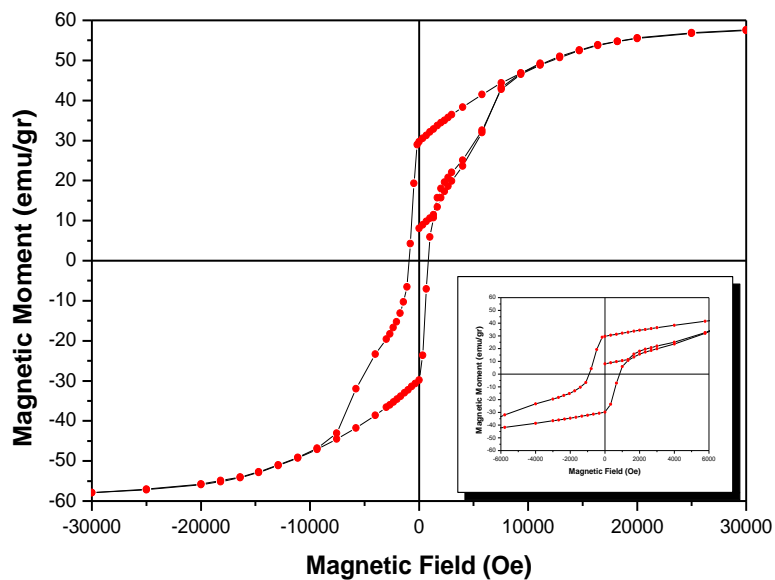
## 6.2 Caracterización Magnética de las Muestras de Hexaferrita de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.

No obstante, es necesario también estudiar la respuesta magnética de las muestras obtenidas antes de dar la última conclusión, ya que, como se mencionó en el capítulo I, se espera obtener muestras con respuesta magnética dentro de lo esperado para dispositivos de registro magnético.

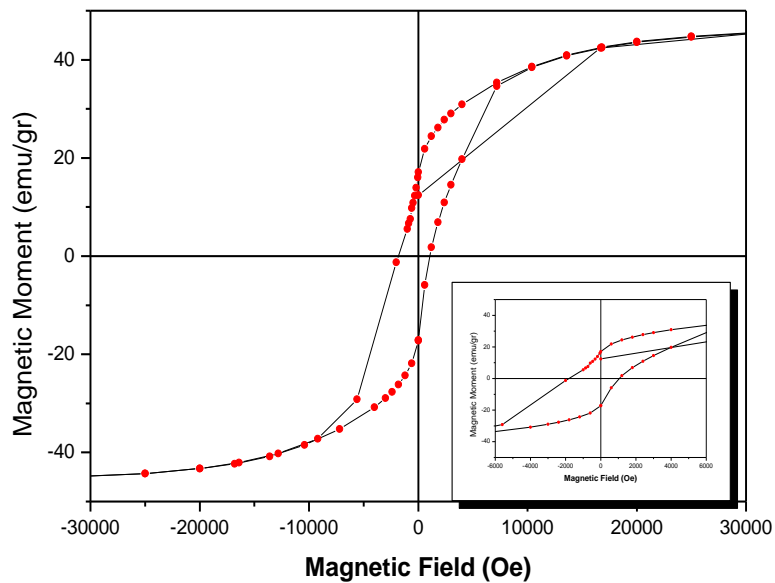
Se hicieron pruebas para 7 muestras que se reportan a continuación



**Figura 6.17.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=700°C.  
En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.



**Figura 6.18.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=1000°C.  
 En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.



**Figura 6.19.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=800°C.  
 En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>c</sub>.

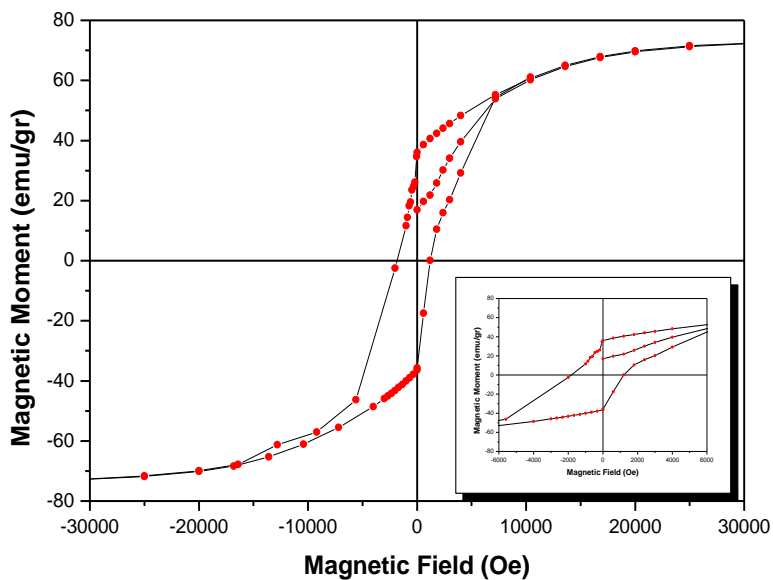
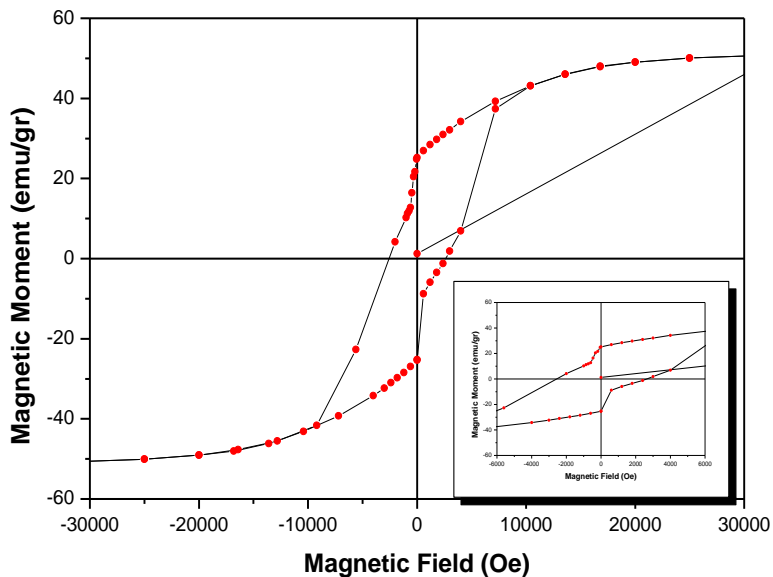
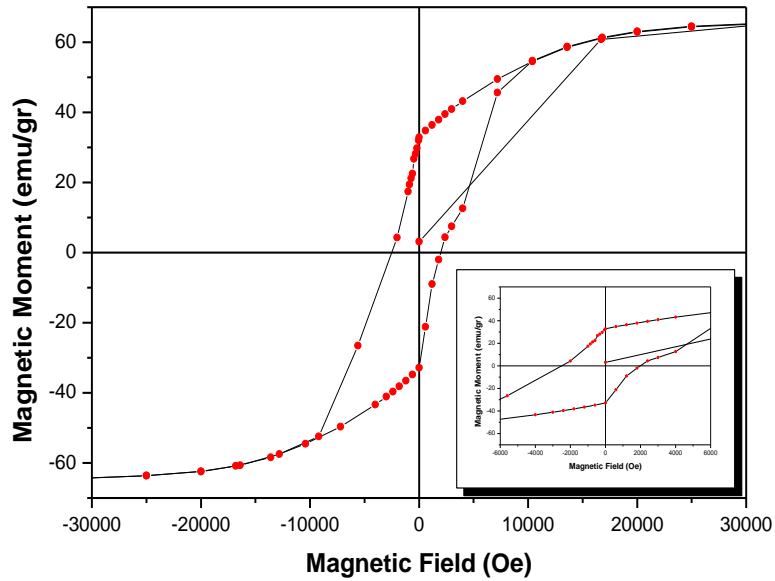


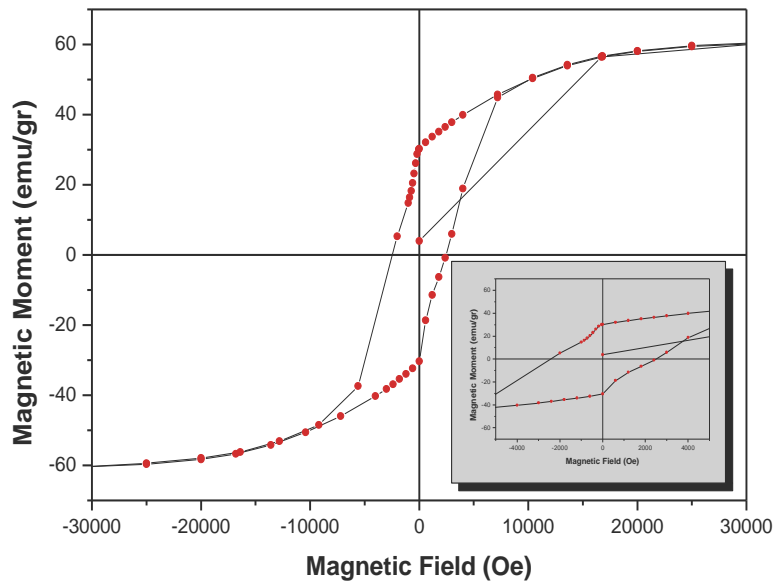
Figura 6.20. Curvas M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo,  $H_c$ .



**Figura 6.21.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=9,5 y T=900°C.  
En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>C</sub>.



**Figura 6.22.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MC, Fe/Ba=11,5, pH=7 y T=900°C.  
En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo, H<sub>C</sub>.



**Figura 6.23.** Curvas M vs H para muestra obtenida por MP, Fe/Ba=11,75, pH=7 y T=900°C.

En el recuadro, ampliación de la región alrededor del valor de campo coercitivo,  $H_c$ .

Para un mejor análisis de los resultados obtenidos de la caracterización magnética, se indicaran los valores obtenidos para cada muestras para cada uno de los métodos (tabla 6.1 y 6.2), esto es, método Pechini (MP) en la tabla 6.1 y método de Combustión (MC) en la tabla 6.2. Finalmente. La tabla 6.3 consigna todos los resultados de caracterización magnética, obtenidas por ambos métodos, mostrando el aumento consecutivo del campo coercitivo, en orden de poder concluir cual método y con qué parámetros se alcanza el valor más alto para  $H_c$ .

**Tabla 6.1. Resultados de la caracterización magnética de muestras obtenidas por el método Pechini (Figuras 6.17, 6.19 y 6.23)**

Muestra				Campo Coercitivo (Oe)	Magnetización Remanente (emu/gr)	Magnetización de Saturación (emu/gr)
	Fe/Ba	pH	T (°C)			
1	11,75	7	700	181,20	3,19	31,53
2	11,75	7	800	1883,69	17,12	42,43
3	11,75	7	900	2713,86	25,21	50,93

De estos resultados se observa un alto valor, tanto para el campo coercitivo, como para las magnetizaciones de saturación y remanente, del orden del valor esperado para materiales con aplicaciones en registro magnético, para T=900°C.

**Tabla 6.2. Resultados de la caracterización magnética de muestras obtenidas por el método de Combustión (MC) (Figuras 6.18, 6.20, 6.21 y 6.22)**

Muestra				Campo Coercitivo (Oe)	Magnetización Remanente (emu/gr)	Magnetización de Saturación (emu/gr)
	Fe/Ba	pH	T (°C)			
1	11,5	7	1000	948,16	29,68	58,93
2	11,5	9,5	1000	1938,47	35,98	74,27
3	11,5	9,5	900	2549,51	30,22	61,78
4	11,5	7	900	2581,12	32,86	66,78

De la tabla 6.2 se observa que el mayor campo coercitivo se obtiene a pH=7 y 900°C, lo que no sucede para las magnetizaciones de saturación y remanente que tienen su valor máximo para un valor de pH=9,5 y temperatura de 1000°C.

**Tabla 6.3 Resultados de la caracterización magnética de muestras obtenidas por el método Pechini (MP) y el método Combustión (MC).**

Muestra				Campo Coercitivo (Oe)	Magnetización Remanente (emu/gr)	Magnetización de Saturación (emu/gr)
Método	Fe/Ba	pH	T (°C)			
MP	11,75	7	700	181,20	3,19	31,53

MC	11,5	7	1000	948,16	29,68	58,93
MP	11,75	7	800	1883,69	17,12	42,43
<b>MC</b>	<b>11,5</b>	<b>9,5</b>	<b>1000</b>	<b>1938,47</b>	<b>35,98</b>	<b>74,27</b>
MC	11,5	9,5	900	2549,51	30,22	61,78
MC	11,5	7	900	2581,12	32,86	66,78
<b>MP</b>	<b>11,75</b>	<b>7</b>	<b>900</b>	<b>2713,86</b>	<b>25,21</b>	<b>50,93</b>

De la tabla 6.3 se observa que el mayor campo coercitivo se obtiene por el método Pechini, a pH=7, razón Fe/ba = 11,75 y 900°C, mientras que para las magnetizaciones de saturación y remanente se obtienen los máximos valores por el método combustión, razón 11,5, pH 9,5.

Se observa que el incremento en la temperatura de tratamiento tiene un gran efecto en las propiedades magnéticas de las ferritas, principalmente en el campo coercitivo, para el que se tiene un efecto negativo con el incremento de esta temperatura de tratamiento. Por otro lado, para la magnetización de saturación hay un efecto positivo. Resultados similares son reportados por Janasi, et al <sup>[19]</sup> Mientras que para obtener altos valores para la magnetización de saturación y remanente es necesario tener la fase pura, para alcanzar altos valores del campo coercitivo es necesario contar con una microestructura que afecte la movilidad de las paredes de dominio.

Ha sido reportado que la coercitividad de la ferrita de bario aumenta significativamente con la disminución en el tamaño del grano. Por otro lado, no se observa una buena coercitividad en muestras de cristales simples. Este resultado contradictorio sugiere que grandes coercitividades están asociadas con efectos extrínsecos tales como defectos de cristal, impurezas y morfología de grano. Cada grano puede ser multi-dominio. Este resultado sugiere que la coercitividad en la ferrita de bario puede ser controlada por la morfología del grano <sup>[26]</sup>.



Observando los DRX correspondientes a las muestra que exhibe el mayor campo coercitivo (figura 6.6b: MP, pH=7, Fe/Ba=11,75, T=900°C ) se observa presencia de la fase  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  coexistiendo con la fase hexaferrita . La presencia de esta fase, no magnética, dificulta la alineación de los momentos magnéticos de la fase hexaferrita, haciendo necesario la aplicación de un campo coercitivo mayor. Por otro lado, para obtener un valor alto de las magnetizaciones de saturación y remanente es necesario que la muestra sea “más magnética”, esto es, la presencia de una fase magnética única, además, la presencia de la fase parásita reduce la fracción volumétrica de BF6 y, consecuentemente, reduce la magnetización de saturación. Efectivamente, es lo que se observa para la muestra que exhibe valores más altos de magnetización (figura 6.11a: MC, pH=9,5, Fe/Ba=11,5, T=1000°C).

### **6.3 Caracterización Microestructural de la Hexaferritas de Bario Sintetizadas por Diferentes Métodos.**

A continuación se presentan los resultados de la caracterización microestructural de dos de las muestras obtenidas.

La fotografía obtenida con MEB de la figura 6.23, corresponde a la muestra sintetizada por el método de síntesis Pechini a pH = 7, razón Fe/Ba= 11.75 y T= 700°C. El DRX de esta muestra (figura 6.6d) no presenta buena cristalización y coexisten la fase hexaferrita con  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El campo coercitivo para esta muestra (figura 6.17) es muy bajo, respecto a los de las otras muestras sintetizadas, al igual que la magnetización de saturación.

La fotografía de la figura 6.24 corresponde a la muestra obtenida por el mismo método de síntesis, MP, igual valor de pH (7), igual razón Fe/Ba (11.75) y diferente temperatura de

tratamiento térmico  $T = 900^{\circ}\text{C}$ . El DRX de esta muestra (figura 6.6b) muestra buena cristalización, mayor presencia de hexaferrita y menor presencia de presencia de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Su campo coercitivo es el más alto de los encontrados.

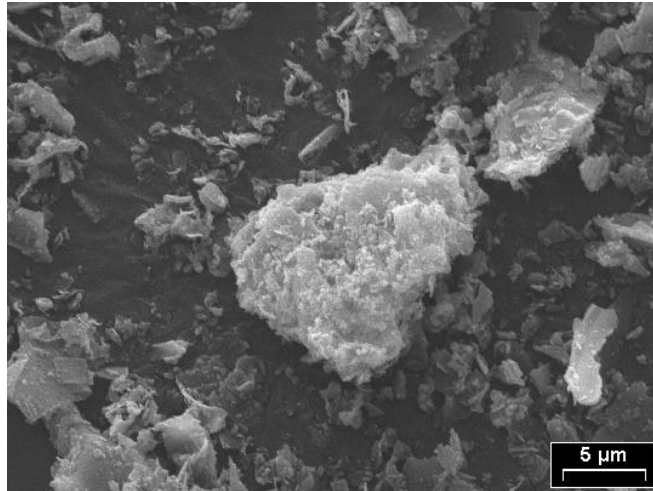


Figura 6.24. Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{Fe}/\text{Ba} = 11.75$ ,  $T = 700^{\circ}\text{C}$

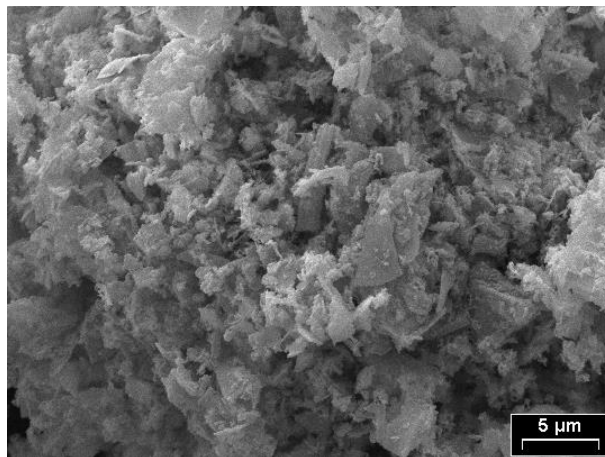
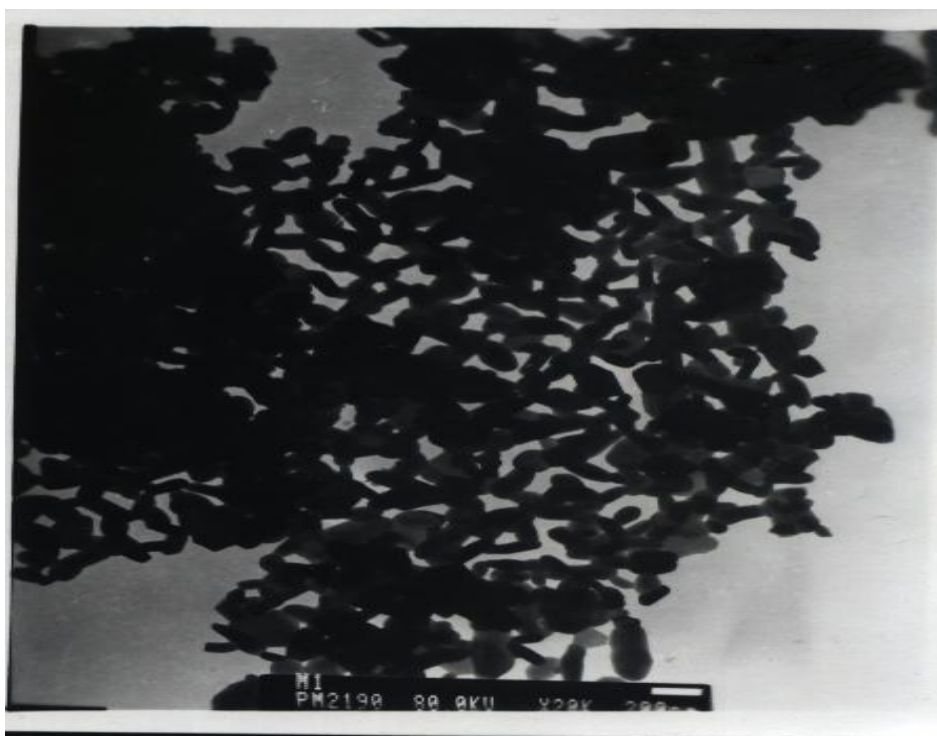


Figura 6.25. Micrografía SEM de muestra obtenida por MP a  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{Fe}/\text{Ba} = 11.75$ ,  $T = 900^{\circ}\text{C}$

Observando la figura 6.23 se detectan granos de diferentes tamaños (entre  $0.5 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ ) con distribución no uniforme, lo que explica su bajo valor de campo coercitivo. Por otro lado, en la figura 6.25, se observa una distribución de tamaño uniforme (entre  $0.5 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$ ) y

menos porosidad en los aglomerados, lo que explica su mayor campo coercitivo. Por otro lado, una observación del tamaño de partícula, realizada en el microscopio electrónico de transmisión de la unidad de microscopía de la universidad del Cauca reveló tamaños de partícula entre 12 nm y 100 nm aproximadamente como se observa en la figura 6.26 .



**Figura 6.26.** Micrografía TEM de muestra obtenida por MC a pH = 7, Fe/Ba=11.5, T=1000°C

## **CAPITULO VII**

---

### **CONCLUSIONES**

El objetivo central del presente trabajo estaba enmarcado en el estudio de la incidencia de los parámetros de síntesis en la obtención de muestras puras de polvos de hexaferrita de bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , con buenas propiedades magnéticas (alto campo coercitivo, alta magnetización remanente y de saturación), que condujera a una optimización en el proceso de síntesis.

Este objetivo fue logrado consiguiéndose una serie de resultados importantes. No obstante, es necesario señalar que una primera gran conclusión arrojada por el trabajo es que es necesario hablar de optimización en la obtención de la fase pura separadamente de optimización de la respuesta magnética. Aclarado lo anterior, las conclusiones se basaran en los dos resultados siguientes:

A. Para la obtención de fase pura de hexaferrita de bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BF6) y por lo tanto altas magnetizaciones remanente y de saturación, de los resultados experimentales se tiene que las condiciones óptimas para la síntesis por combustión son:

- Método de síntesis: **Combustión**
- Fe/Ba: **11.5**
- pH: **7**
- T= **1000°C**

B. Para obtener muestras de BF6 con campos coercitivos altos, esto es en el rango de las aplicaciones como dispositivo de registro magnético, se deben tener en cuenta los siguientes parámetros:

- Método de síntesis: **Pechini**
- Fe/Ba: **11.75**
- pH: **7**
- T= **900°C**

Las conclusiones que soportan estos dos resultados son las siguientes:

1. No fue posible obtener la fase pura BF6 por el método Precipitación Controlada hasta la temperatura de calcinación utilizada, esto es, 1000°C.
2. La razón estequiométrica Fe/Ba =12, tampoco dio buenos resultados para la obtención de la fase pura.
3. El valor de pH de la solución precursora es un parámetro determinante para la síntesis de partículas con fase única BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> y excelentes propiedades magnéticas como se evidencia en los resultados de la *figura 6.14*.

A este respecto, la literatura [27] reporta que durante la preparación de la solución precursora, el valor del pH determina la reacción entre el ácido cítrico y Fe<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>. La función del ácido cítrico es solo la de combustible. Después de adicionar algo de amonio, los H<sup>+</sup> empiezan a ser neutralizados por los OH<sup>-</sup> y así los radicales del ácido cítrico reaccionan con los iones Fe<sup>3+</sup> y Ba<sup>2+</sup>. Esto posibilita la entrada del ion Fe<sup>3+</sup> dentro de la estructura cuando se forma el gel por el ácido cítrico.

4. Como se ve de las figuras correspondientes a las muestras con mejor respuesta magnética, el área de la curva de histéresis es relativamente pequeño, lo que es una buena característica si se piensa en usarla en medios de registro.
5. Las muestras de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sintetizadas exhiben un amplio rango de valores de coercitividad entre 0.9 y 2.7 kOe, dependiendo de las condiciones de preparación.
6. Para el método Pechini no fue posible obtener la fase única de BF6 para Fe/Ba=11.75 aun a 1000°C. No obstante si se obtuvo esta fase pura por este método para Fe/Ba=11.5, lo que evidencia la incidencia de la razón Fe/Ba en la obtención de BF6 como fase pura.
7. El método combustión con precursores nitratos es muy similar al método Pechini, obviando el uso del etilenglicol, y dando mejores resultados a Fe/Ba=11.5 en lo que respecta a la obtención de la fase pura.

## REFERENCIAS

---

## REFERENCIAS

- [1] [www.monografias.com/El dominio de los materiales por el Mundo Antiguo](http://www.monografias.com/El dominio de los materiales por el Mundo Antiguo).
- [2] Muñoz Daniel. "Estudio de la Síntesis y Caracterización de Hexaferritas de Bario". (2004).
- [3] Callister William. Ciencia e Ingeniería de Materiales. LTC Editora. 2002. pp.460-475.
- [4] Dufour Javier, Memoria de Tesis, Universidad Complutense, Madrid (1995).
- [5] E. Pollert. "Crystal Chemistry of Magnetic Oxides Part 1: General Problems-Spinels" Prog. Crystal Growth and Characteristic. Vol 9. pp. 263-323 (1984).
- [6] Valenzuela R. *Magnetics Ceramics*, Cambridge University Press 1994. pp 30-34.
- [7] X.Obradors, A. Collomb, M.Pernet, D. Samaras, J.C. Joubert. "X-ray Analysis of the Structural and Dynamic Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexagonal Ferrite at Room Temperature" J. Sol. Sta. Chemistry. 56. pp. 171-181 (1985).
- [8] Torii M., et al. Procedimientos de la Tercera Conferencia Internacional de Ferritas, Kyoto, Japón (1980).
- [9] Hernández M. T., Memoria de Tesis, Universidad Complutense, Madrid (1986).
- [10] Kubo, O., et al, IEEE Trans. Magn. Vol 18, No. 6 (1982).
- [11] Haneda K. Morís A., IEEE Trans. Magn. Vol 25, No. 3 (1989).
- [12] Zato J. G., U.P.M Madrid, España, Congreso Internacional de Ferritas.



- [13] E. Chinarro, B. Moreno, D. Martín, L. González, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado. "Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión". Boletín de la sociedad Española de cerámica y Vidrio, Vol.44, Nº2, Marzo-Abril de 2005. pag 105
- [14] Rodriguez Santiago. "Síntesis y Caracterización de Polvos Nanométricos de Titanato de Bario, BaTiO<sub>3</sub>". Trabajo de Grado Universidad del Cauca (2005)
- [15] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker. "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures". Combustion and flame **40**, 71-79 (1981).
- [16] H. J. Fecht, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. pp. 89-110, UK 1996.
- [17] Jianguo Huang, Hanrui Zhuang, WenLan Li. "Synthesis and characterization of nano crystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders by low temperature combustion". Material Research Bulletin 38 (2003) 149–159.
- [18] L. Affleck, M.D. Aguas, I.P. Parkin, J. Mater. Chem. **10**, (2000) 260 (2003) 455–461. 1925.
- [19] S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf, D. Rodrigues, J. Magn. Mater. **238**, (2002) 168
- [20] O. Carp, R. Barjega, E. Segal, M. Brezeanu, Thermochim. Acta **318**, (1998) 57.
- [21] Hsuan-Fu Yu, Kao-Chao Huang. "Effects of pH and citric acid contents on characteristics of ester-derived BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder". Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

- [22] S.S. Manoharan, N.R.S. Kumar, K.C. Patil. "Preparation of fine particle chromites: a combustion approach". *Mat. Res. Bull.* **25**, 731-738 (1990).
- [23] J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil. "Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates" *J. Mater. Sci.* **25**, 1305-1312 (1990)
- [24] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadães. "Combustion Synthesis of Calcium Aluminates" *Mater. Res. Bull.* **31** [10], 1243-1255, (1996)2.
- [25] D.A. Fumo, J.R. Jurado, A.M. Segadães, J.R. Frade. "Combustion synthesis of iron substituted strontium titanate perovskites" *Mater. Res. Bull.* **32** [10], 1459-1470, (1997)
- [26] Joonghoe Dho, E.K. Lee, J.Y. Park, N.H. Hur. "Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 285 164–168 (2005).
- [27] Jianxun Qiu\*, Le Liang, Mingyuan Gu. "Nanocrystalline structure and magnetic properties of barium ferrite particles prepared via glycine as a fuel". *Materials Science and Engineering A* 393 361–365. (2005).

## **ANEXOS**

---

**A: PUBLICACIONES**

**B. PROYECCIÓN DEL TRABAJO**

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo se escribieron dos artículos que fueron aceptados para presentación y memorias en el XIV Congreso Colombiano de Química:

Página 1 de 6

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HEXAFERRITA DE BARIO POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

S. Gaona J.<sup>1\*</sup>, D. M. Sandoval C.<sup>1</sup>, C. F. Villaquirán R.<sup>2</sup>, A. Caneiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC, Departamento de Física, Programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca calle 5 N° 4-70 Popayán Colombia.

<sup>2</sup> Grupo de Cerámicos Ferroeléctricos, Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos, São Carlos - São Paulo - Brasil

<sup>3</sup> Unidad de Actividad "Tecnología de Materiales y Dispositivos", Centro Atómico Bariloche, 8400 - San Carlos de Bariloche  
[sgaona@unicauca.edu.co](mailto:sgaona@unicauca.edu.co).

### RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis, por el método de combustión, de polvos de hexaferrita de bario. Se tomaron como precursores el nitrato de hierro y el nitrato de bario. El sistema se llevó a dos pHs 7 y 9,5 con el fin de estudiar la incidencia del pH en la formación de la fase única y en las propiedades magnéticas. Se trabajó con la razón molar Fe:Ba, 11,5:1. Las muestras sólidas se trataron térmicamente para obtener el compuesto de interés.

Finalmente, se utilizó difracción de rayos-x (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes y su evolución durante el tratamiento térmico, espectroscopia infrarroja, FTIR, e histéresis magnética.

Página 1 de 6

## ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE INTERÉS EN LA SÍNTESIS DE POLVOS DE HEXAFERRITAS DE BARIO

D. M. Sandoval C.<sup>1</sup>, S. Gaona J.<sup>1\*</sup>, C. F. Villaquirán R.<sup>2</sup>, A. Caneiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC, Departamento de Física, Programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca calle 5 N° 4-70 Popayán Colombia.

<sup>2</sup> Grupo de Cerámicos Ferroeléctricos, Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos, São Carlos - São Paulo - Brasil

<sup>3</sup> Unidad de Actividad "Tecnología de Materiales y Dispositivos", Centro Atómico Bariloche, 8400 - San Carlos de Bariloche  
[sgaona@unicauca.edu.co](mailto:sgaona@unicauca.edu.co).

### RESUMEN

El método convencional de síntesis de la hexaferrita de bario, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, conocido como mezcla química, difícilmente permite controlar el tamaño y principalmente la morfología de las partículas, características muy importantes en la determinación del tipo de aplicación que se le quiera dar al material sintetizado.

En un trabajo anterior desarrollado en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca se consiguió sintetizar polvos de hexaferritas de bario por los métodos Pechini y precipitación controlada. El tamaño y la morfología de las partículas de los polvos obtenidos fueron adecuados, sin embargo no se consiguió la fase pura. No obstante quedó claro que parámetros tales como los precursores, la molaridad, la estequiometría de formación y el tratamiento térmico deben ser seriamente considerados dentro del proceso de síntesis.

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos para la síntesis de hexaferrita de bario por los métodos Pechini, Precipitación Controlada y Combustión bajo diferentes parámetros (razón molar, pH, tratamiento térmico) y las caracterizaciones que permiten obtener las conclusiones de interés acerca del proceso de optimización de la síntesis de BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

## ANEXO B: PROPUESTA DE CONTINUIDAD DEL TRABAJO

De acuerdo con las conclusiones a las que se llegaron con la realización de este trabajo, quedan aun algunas preguntas sin responder y algunas ideas que podrían conducir a un proceso de optimización más amplio para la obtención de polvos de hexaferritas de bario con buenas propiedades magnéticas. Por lo anterior, una propuesta de continuidad de este trabajo se describe a continuación.

1. Aunque quedó claro que la relación  $Fe/Ba = 12$  no es propicia para la obtención de la fase pura de  $BFe_6$ , no se tiene aun una explicación del porqué de esta situación. Por otro lado, para la obtención de hexaferritas de estroncio,  $SrFe_{12}O_{19}$  también se reporta un comportamiento similar para la razón  $Fe/Sr$  en su proceso de obtención, no siendo recomendado usar la  $Fe/Sr=12$ .

Una propuesta alrededor de este interrogante es un estudio cuidadoso del proceso de síntesis que permita hacer un seguimiento a cada paso del proceso, es decir, caracterizar muestras de cada paso, por ejemplo, si se está trabajando con Pechini o Combustión, sería interesante tomar FTIR y DRX cuando se adicionan las sales precursoras al ácido cítrico (y al etilenglicol, en Pechini), y repetir estas caracterizaciones a medida que se adiciona el amonio. Esto permitiría contar con un seguimiento del proceso y por ende un conocimiento mayor de la fisicoquímica particular envuelta en los métodos de síntesis.

2. Aunque se encontró una relación  $Fe/Ba$  ( $Fe/Ba=11.5$ ) que permite la obtención de la hexaferrita pura, queda la pregunta si con una razón menor (11, por ejemplo) es posible obtener la fase pura por combustión a una temperatura menor. Esto sería un gran paso en el proceso de optimización, ya que la temperatura de calcinación es un factor determinante para hacer viable comercialmente un producto.

3. En la literatura se reporta el uso de una serie de combustibles para el método combustión. Dos de los más recomendados son glicina y urea. Sería recomendable hacer una prueba de la incidencia del uso de diversos combustibles, que permita concluir sobre la pertinencia de usar uno en particular.
  
4. En este trabajo se sintetizaron una serie de muestras variando los precursores, así: nitrato de hierro – carbonato de bario, acetato de hierro – acetato de bario. Por razones económicas y de tiempo, a estas muestras no se les han realizado las respectivas caracterizaciones. Este trabajo tiene una continuación directa en el estudio de estas muestras.