

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN FERRITAS DE BARIO CON SUSTITUCIÓN POR LANTANO Y COBALTO OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO

STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES IN BARIUM FERRITES WITH SUBSTITUTION FOR LANTHANUM AND COBALT OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

M.I. Oliva^{1*}, P.G. Bercoff¹⁻², H.R. Bertorello¹⁻²

1 Grupo de Ciencia de Materiales, Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba.
Medina Allende s/n – (5000) – Córdoba - Argentina

2 Investigador CONICET

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

En la búsqueda de mejorar las propiedades magnéticas de las ferritas de tipo M, la sustitución y el dopaje han sido estudiados ampliamente. Tal como lo reporta Kools⁽¹⁾ es posible sustituir, en los sitios ocupados por el bario, por grandes cationes divalentes (Sr, Pb) y en los sitios ocupados por el hierro es posible sustituir por pequeños cationes trivalentes. La sustitución por iones cargados diferentes es posible pero requiere la compensación de la carga en algún otro sitio. La sustitución por lantano y cobalto, en ferritas de tipo M, ha sido objeto de estudio desde diferentes perspectivas (Grössinger⁽²⁾, Kools⁽¹⁾, Kakizaki⁽³⁾, Tenaud⁽⁴⁾, L. Lechevallier⁽⁵⁾, Pieper⁽⁶⁾) encontrándose que la sustitución más efectiva para mejorar las propiedades magnéticas, es decir la que da un mayor campo coercitivo y un mayor producto energético es la dada por $x = 0,2$ en la fórmula $Ba_{1-x} La_x Fe_{12-x} Co_x O_{19}$. La sustitución es similar a la reportada por Lechevallier⁽⁵⁾ quien mediante espectroscopía Mössbauer determinó que la sustitución se produce entre Co^{2+} / Fe^{3+} y La^{3+} / Ba^{2+} manteniéndose de esta manera el balance electrónico. Se estudiaron aleaciones de la forma $Ba_{1-x} La_x Fe_{12-x} Co_x O_{19}$, las mismas fueron obtenidas moliendo proporciones estequiométricas de los polvos precursores, carbonato de bario ($Ba CO_3$), óxido de lantano (La_2O_3), hematita (Fe_2O_3) y acetato de cobalto, en el molino de bolas de alta energía (MAE), durante 100 hs en atmósfera de aire y luego fueron tratadas térmicamente.

Palabras Clave: Interacciones magnéticas, Polvos nanoestructurados, hexaferrita de Bario.

In the search of improving the magnetic properties of the M type ferrites, substitution and doping have been studied thoroughly. Just as Kools⁽¹⁾ reports, it is possible to substitute, in the places occupied by the barium, for big divalent cations (Sr, Pb) and in the places occupied by the iron it is possible to substitute for small trivalent cations. The substitution for differently charged ions is possible requiring charge compensation in another place. The substitution for lanthanum and cobalt, in M type ferrites, has been object of study from different perspectives (Grössinger⁽²⁾, Kools⁽¹⁾, Kakizaki⁽³⁾, Tenaud⁽⁴⁾, L. Lechevallier⁽⁵⁾, Pieper⁽⁶⁾) being the most effective substitution to improve the magnetic properties, that is to say the one that gives a bigger coercive field and a bigger energy product the one given by $x = 0.2$ in the formula $Ba_{1-x} La_x Fe_{12-x} Co_x O_{19}$. The substitution is similar to the one reported by Lechevallier⁽⁵⁾ who by means of Mössbauer spectroscopy determined that the substitution takes place among Co^{2+} / Fe^{3+} and La^{3+} / Ba^{2+} keeping in this way the electronic balance. $Ba_{1-x} La_x Fe_{12-x} Co_x O_{19}$ alloys were studied. These were obtained by milling stoichiometric proportions of the precursor powders, barium carbonate ($Ba CO_3$), lanthanum oxide (La_2O_3), hematite (Fe_2O_3) and cobalt acetate, in a high-energy ball-mill (HEBM), during 100 hs in air atmosphere and then they were thermally treated.

Key Words: Magnetic interactions, Nanostructured powder, Barium hexaferrite.

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos como las ferritas de bario o estroncio tienen múltiples aplicaciones tecnológicas en función de su excelente estabilidad química, sus propiedades magnéticas y su bajo costo de producción. En los últimos años se ha reportado que sustituciones de átomos de Ba por La y de átomos Fe por Co conducen a un mejoramiento de las propiedades magnéticas de estas aleaciones^(1,2,3,4,5).

En este trabajo se presentan los resultados de la investigación sobre el efecto del tiempo de tratamiento térmico (1 a 8 hs) en las propiedades magnéticas de ferritas de composición $Ba_{0.8} La_{0.2} Fe_{11.8} Co_{0.2} O_{19}$ la cual es reportada⁽²⁾ como la composición de mejores propiedades magnéticas. En particular, esta composición presenta el mayor campo coercitivo de las composiciones estudiadas de sustitución (0 a 0,4).

MÉTODOS

Producción de las muestras

Las muestras fueron obtenidas mediante un proceso de molienda en molino de alta energía (MAE). Se utilizó un molino planetario de bolas Fritsch modelo Pulverizette 5 de 600 W de potencia. La molienda se realizó con tres bolas de acero de 31g de peso cada una y 2 cm de diámetro manteniéndose una relación aproximada de 10/1 entre el peso de las bolas y del polvo. Los precursores de la molienda fueron proporciones estequiométricas de carbonato de bario ($BaCO_3$), óxido de lantano (La_2O_3), hematita (Fe_2O_3) y acetato de cobalto. El tiempo de molienda fue de 100 hs, a 200 rpm, monitoreándose mediante difracción de rayos x a distintos tiempos de molienda (10; 30; 50; 60; 80; 100 hs) para visualizar el efecto del tiempo de molienda sobre la microestructura del polvo.

Para el estudio de las propiedades magnéticas se fabricaron pastillas de polvo compactado. Esta compactación se realizó utilizando una matriz cilíndrica de 0,6 cm de diámetro en la cual se coloca una pasta, proveniente de la mezcla del polvo y de un aglutinante orgánico (laca alquídica), aplicándole una presión de 4,5 toneladas, siendo el producto final una pastilla cilíndrica cuyo espesor varía, según la muestra, entre 1 y 2 mm. El tratamiento térmico se realizó en atmósfera de aire, en un horno a 1000 °C tomando como variable de análisis el tiempo de tratamiento térmico. Esta secuencia (armado de pastilla y tratamiento térmico) se realizó de dos maneras. Las muestras a las que primero se compactó y luego fueron tratadas térmicamente son denominadas de la forma LnR. A las que primero se le aplicó el tratamiento térmico al polvo y luego fueron compactadas se las denominó de la forma L_nB. En ambos casos “n” es un número entero que señala el tiempo en horas de tratamiento térmico aplicado a la muestra referenciada.

Caracterización

Se realizó difracción de rayos x a distintos tiempos de molienda observándose deformaciones en la estructura cristalina del polvo.

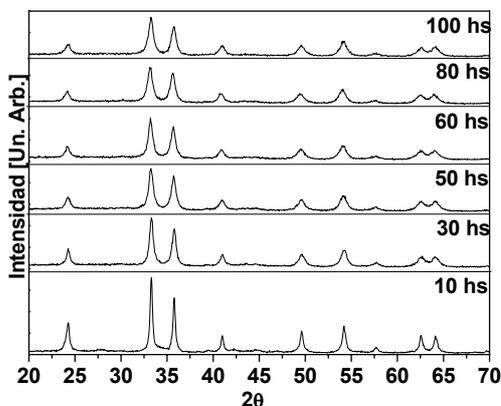


Figura 1.- Difractogramas obtenidos sobre los polvos a diferentes tiempos durante la molienda.

Se observan los picos correspondientes a la hematita Fe_2O_3 , no detectándose ningún pico correspondiente al resto de los polvos precursores.

En la figura 1 se observan los mismos picos pero con diferentes anchos e intensidades para los distintos tiempos de molienda, resultando poco significativas las diferencias entre los difractogramas obtenidos a las 50 hs y los obtenidos posteriormente hasta alcanzar las 100 hs de molienda. El tratamiento térmico a 1000 °C se realizó durante lapsos específicos de tiempo, en atmósfera de aire.

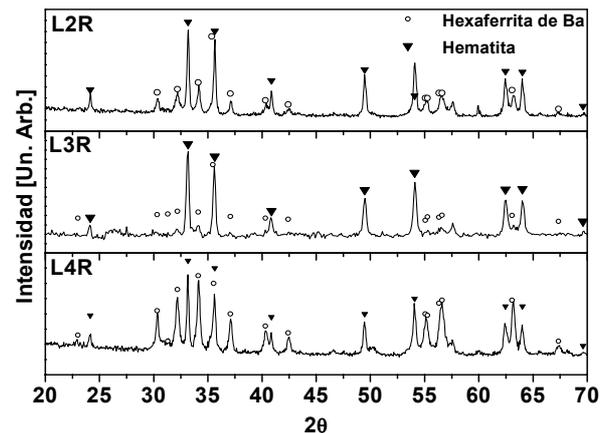


Figura 2.- Difractogramas realizados a las muestras cilíndricas luego de ser tratadas térmicamente por 2, 3 y 4 hs.

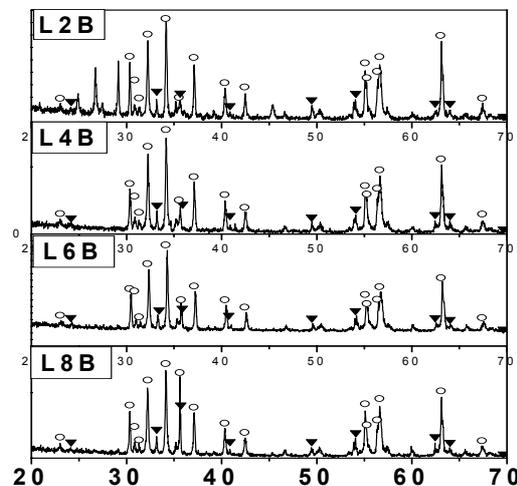


Figura 3.- Difractogramas de los polvos tratados térmicamente para luego ser compactados por 2, 4, 6 y 8 hs.

En las figuras 2 y 3 se muestran los difractogramas obtenidos y fases detectadas para los dos procedimientos de producción de las muestras. Para la fase M, los picos están señalados con un círculo (○) y para la hematita con un triángulo invertido (▼).

La figura 2 corresponde a las muestras que primero fueron compactadas y luego tratadas térmicamente. Se observa que a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento térmico, los picos de la hematita van disminuyendo a medida que se incrementan los de la fase M. Observaciones metalográficas en profundidad, permiten detectar que la fase M se origina en el centro

de la muestra y se desplaza hacia la superficie. Es por esa razón que la fracción de fase M tal como la revelan los rayos x, tomados en la superficie de la muestra, aparece muy pequeña al comienzo del tratamiento térmico y crece lentamente con el tiempo de recocido. En la figura 3 se muestran los diagramas de rayos x de los polvos tratados térmicamente y que luego fueron compactados en pastillas cilíndricas (el número que forma parte del nombre de la muestra indica las horas de tratamiento térmico). La muestra LB2 presenta picos que corresponden a fases intermedias, es decir que no se ha producido la totalidad de la reacción. Esto sí ocurre a partir de las 4 horas de tratamiento térmico, donde las únicas fases detectadas son la fase M y la hematita, notándose un leve incremento de la fase M y una disminución de la proporción de hematita a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento térmico hasta llegar a las 8 hs.

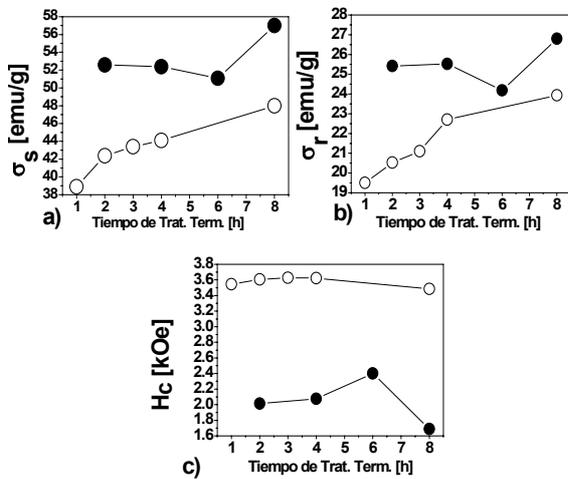


Figura 4.- Resumen de las propiedades magnéticas en función del tiempo de tratamiento térmico. Los círculos vacíos (○) corresponden a las muestras que fueron primero compactadas y luego tratadas térmicamente (LR), mientras que los círculos rellenos (●) corresponden a las muestras en que el polvo fue primero tratado térmicamente y luego compactado (LB). (a) Saturación. (b) Remanencia. (c) Campo coercitivo.

La magnetización de saturación y remanencia están graficadas en la figura 4 a y b, para ambos tipos de muestras LR y LB. Se observa que incrementan sus valores con el tiempo de tratamiento térmico para las muestras LR, mientras que para las muestras LB tiende a mantenerse constante.

Por otro lado, el campo coercitivo (figura 4 c) tiende a mantenerse constante con el tiempo de recocido para las muestras LR, mientras que para las muestras LB, primero se incrementa hasta las 6 horas de recocido para luego disminuir.

En la figura 5 se observa la susceptibilidad total dM/dH para los dos tipos de muestras. Las muestras LR presentan un ancho pico entre los 2500 Oe y los 6500 Oe con la posición del máximo tendiendo a correrse a mayores campos al incrementar el tiempo de recocido.

Las muestras LB presentan un pico bien definido a relativamente bajos campos, con tendencia a disminuir su altura y correrse a campos mayores al incrementar el tiempo de recocido, salvo para la muestra tratada por 8 hs en la que se observa corrimiento del pico a menores campos, con mayor altura. Es de notar la aparición de un segundo pico a campos altos, que se desarrolla con el tiempo de recocido.

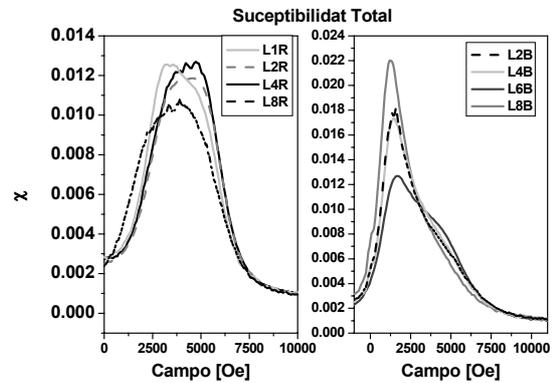


Figura 5.- Gráficos de susceptibilidad total para las muestras LR y LB.

Discusión

El aumento de la magnetización de saturación con el tiempo de recocido está directamente ligado a la disminución de la fracción de hematita. En las muestras LB, en que se realiza tratamiento térmico en polvo sin compactar, la evolución de la microestructura y relación de fases es más rápida debido al corto camino de difusión para el oxígeno y los constituyentes. Es por ello que σ_s rápidamente alcanza valores que superan los 52 emu/g. Por otro lado, en las muestras LR, en que se compacta el polvo y luego se realiza el tratamiento térmico, la evolución de fracción de fase M crece monótonamente con el tiempo de recocido. Esto es debido a que el oxígeno debe difundir a través del espesor de la muestra y toda la reacción se produce más lentamente. Los valores de magnetización de saturación, entre 38-57 emu/g, son inferiores a los reportados por Ding⁽⁹⁾ para tratamientos térmicos a 1000 °C y menores a los reportados para la hexaferrita de bario volumétrica (68-71 emu/g). Anteriormente, Yang⁽⁸⁾, mostró que partículas ultrafinas de hexaferrita de bario tienen menor magnetización de saturación que el material en el *bulk*, debido a los efectos de superficie entre las partículas.

Los valores de σ_r obtenidos fluctúan alrededor de $(0.50 \pm 0.02) \sigma_s$ que corresponden a partículas no interactuantes según el modelo de Stoner-Wolfhart⁽¹⁰⁾. En general se considera que la coercitividad está ligada al tamaño de las partículas⁽⁷⁾, aunque para la hexaferrita de bario Yang⁽⁸⁾ mostró que la coercitividad presenta una mayor dependencia con el espesor de la partícula, más que con el diámetro. Esto concuerda con lo observado en las muestras de este trabajo, para las cuales la coercitividad varía, pero no varía el tamaño

medio de grano. La magnetización de remanencia se incrementa con el tiempo de recocido, al igual que la magnetización de saturación. Sin embargo la susceptibilidad es típica de partículas interactuando por intercambio con sus primeros vecinos, tal como fue descrito por Bercoff *et al*^(11,12). En las muestras LR el comportamiento es típico de distribución de partículas que interactúan con 2, 3, ..., 10 vecinos, por lo cual el pico de la susceptibilidad es ancho. Por contraste, en las muestras LB la interacción está dada en todos los casos con varios vecinos, por lo cual el pico es angosto y a bajo campo, siendo además, menor la coercitividad. Esto estaría vinculado al hecho que cada partícula de polvo ha alcanzado la densidad máxima por sinterización en distancias pequeñas. Esto lleva a que cada cristal de fase M posea el mayor número de vecinos posibles y la disminución en la posición del máximo de χ se corresponde con el k_{eff} (constante de anisotropía cristalina) que se obtiene por interacción de intercambio⁽¹²⁾. Las muestras LR presentan bajas densidades, con muchos poros y como resultado de una sinterización parcial aparecen una gran variedad en el número de vecinos, resultando un pico ancho en la susceptibilidad.

Conclusión

El tiempo de tratamiento térmico en atmósfera de aire es una variable importante en el proceso de formación de la microestructura en las ferritas estudiadas (**Ba_{0,8} La_{0,2} Fe_{11,8} Co_{0,2} O₁₉**). Se encuentra que el mayor campo coercitivo se alcanza entre las 4 y 6 hs de tratamiento térmico. El orden en que se realiza el proceso de producción (compactado – tratamiento

térmico) tiene un fuerte impacto sobre las propiedades magnéticas, debido a la diferente tasa de difusión del oxígeno en las muestras. La susceptibilidad magnética muestra que existen fuertes interacciones entre las partículas. Estas interacciones serán estudiadas para interpretar su relación con las propiedades magnéticas estudiadas en este trabajo.

Referencias

- 1 - F. Kools, A. Morel, R. Grössinger, J.M. Le Breton, P. Tenaud, J. Mag. Mag. Mat, **242** (2002) 1270.
- 2 - R. Grössinger, C. Tellez Blanco, M. K pferling, M. Müller, G. Wiesinger, Physica B, **327** (2003) 202.
- 3 - K. Kakizaki, H. Taguchi, N. Hiratsuka, J. Mag. Mag. Mat, **272** (2004) 2241.
- 4 - P. Tenaud, A. Morel, F. Kools, J.M. Le Breton, L. Lechevallier, J. of alloys and Comp. **370** (2004) 331.
- 5 - L. Lechevallier, J.M. Le Breton, J. Teillet, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, Physica B, **327** (2003) 135.
- 6 - M.W. Pieper, A. Morel, F. Kools, J. Mag. Mag. Mat, **242** (2002) 1408.
- 7 - T. Fujiwara, IEEE Trans. Mag. **21** (5), 1985 1480.
- 8 - Z. Yang, J. Liu, P. Zheng, S. Geng, Z. Chen, IEEE Trans. Magn. **23**, (1987) 3131.
- 9 - J. Ding, W.F. Miao, P.G. McCormick, R. Street, J. of All. And Comp., **281**, (1998) 32.
- 10 - E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. A **240**, (1948) 59.
- 11 - P.G. Bercoff, H. R. Bertorello, J. Mag. Mag. Mat. **205** (1999) 261.
- 12 - P.G. Bercoff, M. I. Oliva, H. R. Bertorello, J. Mag. Mag. Mat. **269** (2004) 122.