

Preparación de hexaferrita de lantano por el método cerámico y estudio de sus propiedades magnéticas y estructurales

O.S. Mungaray Martínez¹, M. Mirabal-García², A. Lobo-Guerrero³

¹ División de Ingeniería, Universidad de Sonora. Calle Rosales y Blvd. Luis Encinas s/n. Hermosillo, Sonora.

² Instituto de Física, UASLP, Av. Manuel Nava s/n, Zona Universitaria San Luis Potosí, SLP.

³ Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca - Actopan Km. 4.5. Pachuca de Soto, México.

INFORMACIÓN

Recibido: 28 de enero 2017

Aceptado: 24 de febrero 2017

PALABRAS CLAVES

Hexaferrita de lantano

Método cerámico

Cerámica magnética

Difracción de rayos-X

Método Rietveld

RESUMEN

En este trabajo se presentan los detalles experimentales de la preparación de la hexaferrita de lantano por el método de reacción en estado sólido, así como su caracterización estructural y magnética. Las modificaciones propuestas al método de preparación han permitido obtener la fase sin la presencia de ortoferrita de lantano (LaFeO_3), misma que generalmente aparece como fase secundaria.

Introducción

Las hexaferritas son materiales que presentan propiedades magnéticas y han encontrado aplicaciones como imanes permanentes y, además, son ampliamente utilizados como filtros de alta frecuencia [1-6]. La hexaferrita de lantano pertenece a la familia de ferritas hexagonales, cerámicas ferrimagnéticas que poseen la misma estructura de la magnetoplumbita [7]. Dentro de este tipo de compuestos, se encuentra la hexaferrita de bario (M-Ba) y la hexaferrita de estroncio (M-Sr) que destacan por su óptimo balance entre sus propiedades magnéticas y su precio.

El estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de la hexaferrita de lantano y la

optimización de los métodos de preparación resulta importante para incorporar este material al mercado comercial en los diferentes dispositivos que así lo requirieran. En particular, la hexaferrita de lantano presenta un incremento en la anisotropía magnetocristalina, a bajas temperaturas, sin pérdidas en la magnetización de remanencia [8].

En lo que respecta al estudio actual de la hexaferrita de lantano, un trabajo realizado recientemente se centra en el estudio de las propiedades hexaferrita de lantano preparada por el método de coprecipitación química [9]; en tanto que otras investigaciones dan cuenta de cómo varían las propiedades de la hexaferrita de bario y de estroncio al ser sustituidas parcialmente con lantano [10-13] y de algunas dobles sustituciones

como, por ejemplo, lantano-cobalto en la hexaferrita de estroncio $Sr_xLa_{(1-x)}Fe_{12}O_{19}$ [14]. Sin embargo, la obtención en forma pura presenta grandes dificultades, una de las cuales radica en el hecho de conservar la integridad estructural de la fase, ya que presenta un rango muy limitado de estabilidad, entre 1350 °C y 1420 °C y tiende a descomponerse en ortoferrita de lantano y hematita cuando se enfría [15]. En este sentido, resulta crítico controlar los parámetros involucrados en la preparación para disminuir la presencia de las fases secundarias.

En este trabajo, se investigan las condiciones óptimas para obtener la hexaferrita de lantano cuando se prepara por el método cerámico, ya que este método es un método económico, de fácil implementación y se obtiene alta uniformidad morfológica, la cual se relaciona directamente con las propiedades magnéticas extrínsecas del material. Se llevó a cabo la caracterización estructural; de composición de fases y la magnética a temperatura ambiente de las muestras en función de tres diferentes formas de enfriamiento: enfriando lento dentro del horno; enfriado rápido en aire y enfriado rápido en agua. Utilizando difracción de rayos X y el método de refinamiento de Rietveld se determinó la composición y la integridad estructural de las muestras; mediante magnetometría de muestra vibrante se resolvieron las propiedades magnéticas a temperatura ambiente.

Desarrollo Experimental

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante el método cerámico, o de reacción en estado sólido. Se utilizaron como precursores óxido de lantano (La_2O_3) y hematita ($\alpha-Fe_2O_3$); Los polvos precursores se pesaron a razón estequiométrica de acuerdo con la reacción $2La_2O_3 + 24Fe_2O_3 \rightarrow 4LaFe_{12}O_{19} + O_2$. Posteriormente, los polvos se mezclaron con alcohol etílico en un molino planetario, a una velocidad de 90 rpm durante 2 horas; luego se sacaron y secaron en una

plancha a 60 °C. Posteriormente, los polvos fueron compactados para formar pastillas de 13 mm de diámetro para lo cual se aplicó una carga de 4 Ton/cm². Una vez formadas las pastillas, éstas fueron pre-sinterizadas utilizando una rampa de calentamiento de 3°C/min hasta 600 °C; se permaneció 10 minutos en 600°C y se estableció una segunda rampa a una velocidad de 5°C/min; hasta una temperatura de 1100 °C; se mantuvo en esta temperatura durante 60 minutos.

La primera serie de muestras se prepararon con el fin de investigar el comportamiento de las fases sometidas a diversos tratamientos de sinterizado; para lo cual se varió la temperatura desde 1200 °C hasta 1420 °C, en tanto que el tiempo fue variado desde 60 minutos hasta 360 minutos. A partir de los resultados de difracción de rayos X y del refinamiento Rietveld se determinaron los mejores parámetros para el tratamiento de sinterizado de la hexaferrita de lantano, los cuales se fijaron en 1380 °C durante 120 minutos.

Una segunda serie de muestras fueron sinterizadas utilizando un horno tubular en una atmósfera de aire; se realizaron tres diferentes tipos de enfriamiento: (a) enfriando lentamente dentro del horno; (b) sacando la muestra del horno y enfriándola rápidamente en aire; (c) enfriando la muestra rápidamente al sumergirla en agua. Todas las muestras fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X (DRX); magnetometría de muestra vibrante (VMS); calorimetría diferencial de barrido (DSC-TGA) y por medio de microscopía de barrido electrónico (SEM).

Caracterización

La caracterización estructural y de composición de fases de las muestras fue realizada mediante difracción de rayos X, para lo cual se utilizó un difractor GBC Enhanced Mini-Materials que utiliza radiación de $Cu K\alpha$ con una longitud de onda de 1.54 Å, en la geometría de Bragg-Brentano. La difracción se realizó de 20° a 80° en 2θ ; a 2 °/min y utilizando un paso de 0.02°. A partir de los

difractogramas obtenidos, fueron refinados los parámetros estructurales utilizando el método de refinamiento de Rietveld, el cual es incorporado en el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [16]. El refinamiento se utilizó para determinar los parámetros estructurales de las diferentes fases que componen las muestras; además, se realizó la determinación cuantitativa de cada una de las fases en cada muestra, según el tipo de enfriamiento. Los modelos utilizados para el refinamiento fueron: hematita, α -Fe₂O₃ (trigonal, R-3cH; $a = 5.0356 \text{ \AA}$; $c = 13.7489 \text{ \AA}$) [17]; ortoferrita de lantano, LaFeO₃ (ortorrómbica, Pbnm; $a = 5.5595 \text{ \AA}$; $b = 7.8498 \text{ \AA}$; $c = 5.5509 \text{ \AA}$) [18]; y hexaferrita de lantano LaFe₁₂O₁₉ (hexagonal; P6₃/mmc; $a = 5.8830 \text{ \AA}$; $c = 23.0370 \text{ \AA}$) [10]. Las propiedades magnéticas de la hexaferrita de lantano fueron determinadas mediante la obtención de la curva de magnetización a temperatura ambiente; se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LDJ Electronics VSM9600, el campo magnético externo máximo aplicado (Hmax) fue de 15000 Oe. La obtención de las curvas de magnetización de las muestras se realizó mediante la aplicación de un campo magnético externo variable (H) en tanto se registra la respuesta de la magnetización (M) de la muestra. Las transiciones de fase de los óxidos precursores de la hexaferrita de lantano fueron evaluadas utilizando análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC-TGA). Se utilizó un equipo SDT Q600; la adquisición de datos fue de 200 °C a 1400 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Se registró la pérdida de peso y la variación de la entalpía de la muestra en función de la temperatura.

Resultados y Discusión

El parámetro que tiene una mayor influencia en la formación de la fase de la hexaferrita de lantano es el tipo de enfriamiento; en este sentido, se encontró que en las muestras enfriadas lentamente dentro del horno, la mayor cantidad de hexaferrita

formada fue de 20 %, en peso, acompañada de ortoferrita de lantano (LaFeO₃) y hematita (α -Fe₂O₃); en las muestras enfriadas en aire, se obtuvo 46 % en peso de hexaferrita; además, se detectó ortoferrita de lantano (LaFeO₃); magnetita (Fe₃O₄); y hematita (α -Fe₂O₃) en diferentes proporciones. En las muestras enfriadas rápidamente al sumergirlas en agua, se obtuvo 90 %, en peso de hexaferrita de lantano, y el resto fue hematita (α -Fe₂O₃); mediante este procedimiento no se detectó la ortoferrita de lantano (LaFeO₃). A partir de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y del refinamiento Rietveld, se observó que el lantano reaccionó para formar la hexaferrita de lantano; la hematita presente puede atribuirse a que hubo pérdidas de lantano durante el proceso de preparación. Dichas pérdidas pueden compensarse añadiendo 1.7 % en peso de óxido de lantano (La₂O₃). Comparando estos resultados con los obtenidos a partir de la preparación de la hexaferrita de lantano por medio del método de coprecipitación química [10], se tiene que, en ese caso, la pérdida de lantano es de 50 % en peso, igualmente atribuible al proceso de preparación de la hexaferrita.

En la Figura 1, se presentan los difractogramas de las muestras sometidas a los diferentes tipos de enfriamiento; además, se muestra el perfil del refinamiento de Rietveld que se realizó en cada caso; se utilizó, además, un modelo para ajustar la textura cristalográfica en los difractogramas [19-20].

Los resultados del refinamiento de los parámetros estructurales de la hexaferrita de lantano se presentan en la Tabla I; en tanto que, en la Tabla II, se presentan los resultados del refinamiento de la estructura cristalina.

Tabla I. Hexaferrita de lantano; simetría hexagonal, grupo espacial P 6₃/m m c

Parámetros de red:	
a (Å)	5.8905 (2)
c (Å)	22.8948 (3)
Densidad calculada (Kg/m ³)	5.372
Tamaño de cristalitos (nm)	347 (6)

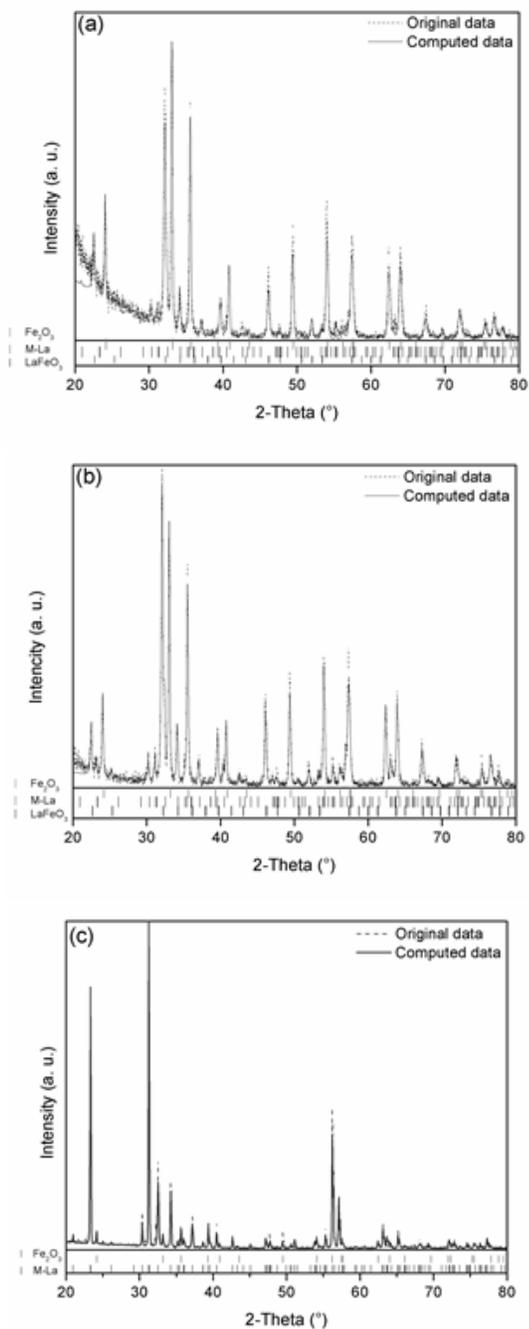


Figura 1. Difractogramas de las muestras sinterizadas a 1380 °C durante 60 min., según el tipo de enfriamiento: (a) muestra enfriada lentamente dentro del horno; (b) muestra enfriada en aire; (c) muestra enfriada en agua.

De acuerdo con los resultados del análisis termo gravimétrico se observa, en la Figura 2(A), que a una temperatura de 200°C hay una variación en la entalpía, la cual es asociada a una reacción

exotérmica, probablemente debida a la oxidación de los precursores químicos; alrededor de 380 °C, se tiene otra variación de la entalpía que es acompañada de una pérdida de peso de 1.5 %, en esta región, se observa que los productos de la reacción no tienen límites de estabilidad bien definidos; alrededor de 525 °C se tiene una reacción exotérmica, representada por un cambio negativo en la entalpía y asociada a la formación de la ortoferrita de lantano, que es estable hasta 1050 °C, en donde se observa que se empieza a descomponer alcanzando una pérdida en peso de 3.25 %; esta pérdida de peso se relaciona con una nueva reacción exotérmica, la cual tiene lugar a 1300 °C, y el producto se asocia a la formación de la hexaferrita de lantano que, como se puede observar, es estable a partir de 1350 °C.

Tabla II. Resultados del refinamiento de la estructura de la hexaferrita de lantano

Tipo	Valencia	Sitio	x	y	Z
La1	3+	2d	0.3328	0.6666	0.7496
Fe1	3+	12k	0.1665	0.3341	-0.1116
Fe2	3+	4f1	0.3330	0.6660	0.1956
Fe3	3+	4f2	0.3330	0.6660	0.0224
Fe4	3+	2b	0.0004	0.0000	0.2499
Fe5	3+	2 ^a	0.0000	0.0000	0.0000
O1	2-	12k	0.5076	0.0153	0.1363
O2	2-	12k	0.1583	0.3166	0.0984
O3	2-	6h	0.1841	0.3682	0.2500
O4	2-	4f	0.3334	0.6663	-0.0643
O5	2-	4e	0.0005	0.0002	0.1716

Los datos obtenidos al enfriarse la muestra sólo son válidos para una muestra que es enfriada lentamente dentro del horno; se observa una ganancia en peso asociada a la reacción de descomposición de la hexaferrita de lantano debido a la presencia del oxígeno atmosférico. Por debajo de 625 °C no se presentan cambios y los

productos son estables. Se observa una pérdida de peso de 4 % con respecto al correspondiente al inicio del tratamiento térmico.

En la Figura 2(b), se presenta la gráfica del análisis termogravimétrico de una muestra previamente presinterizada a 1000 °C; en esta muestra sólo está presente una reacción exotérmica a una temperatura de 1300 °C que se asocia a la formación de la hexaferrita de lantano; dicha reacción es acompañada de una pérdida de peso de 2.75 % correspondiente al oxígeno desprendido durante la reacción, de acuerdo con la ecuación (1).

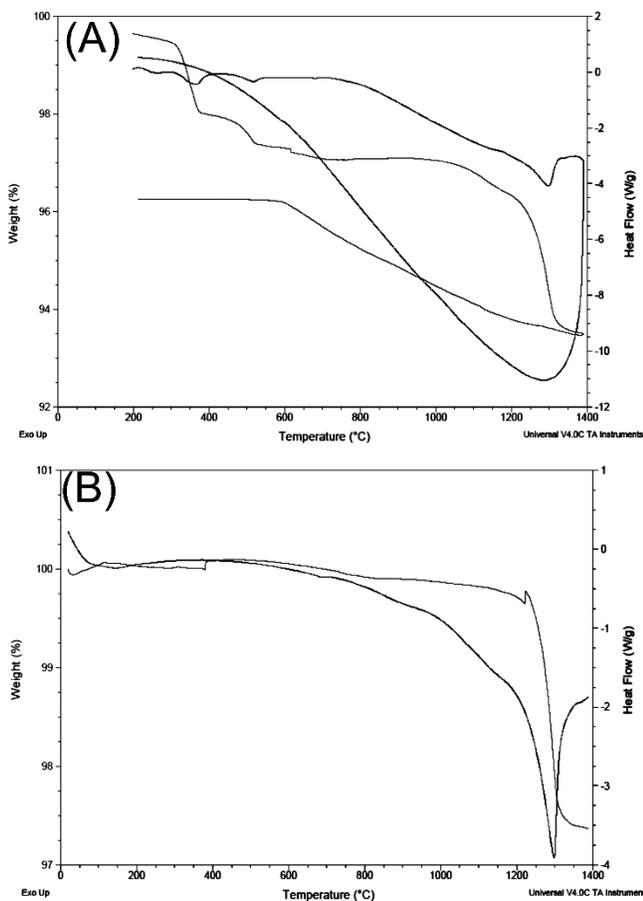


Figura 2. Curvas termogravimétricas de (A) muestra de polvos precursores de hexaferrita de lantano; (B) muestra previamente presinterizada a 1000 °C/120 min.

La cinética de la transformación de los subproductos estables puede ser descrita de la

siguiente manera. Durante el calentamiento: $\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 (525\text{ °C}) \rightarrow 2\text{LaFeO}_3 + 11\text{Fe}_2\text{O}_3 (1300\text{ °C}) \rightarrow 2\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19} + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$ y durante el enfriamiento: $2\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19} + \frac{1}{2}\text{O}_2 (1350\text{ °C}) \rightarrow \text{LaFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$. La proporción de cada una de estas cantidades obtenida al final depende de la velocidad a la que se llevó el proceso de enfriamiento desde 1350 °C, que es la temperatura a la cual la hexaferrita de lantano se descompone al enfriarse.

En la Figura 3 se presenta la curva de magnetización de la hexaferrita de lantano y, en la Tabla III, se muestran los resultados obtenidos para la magnetización de saturación (M_s), la magnetización de remanencia (M_r) y el campo coercitivo (H_c) de la hexaferrita de lantano preparada por el método cerámico y enfriada rápidamente en agua y se comparan con los correspondientes a otras hexaferritas. Resultados similares se obtienen para todas las muestras. Los resultados obtenidos en este trabajo están de acuerdo con los reportados previamente de la hexaferrita de lantano preparada por métodos químicos [10].

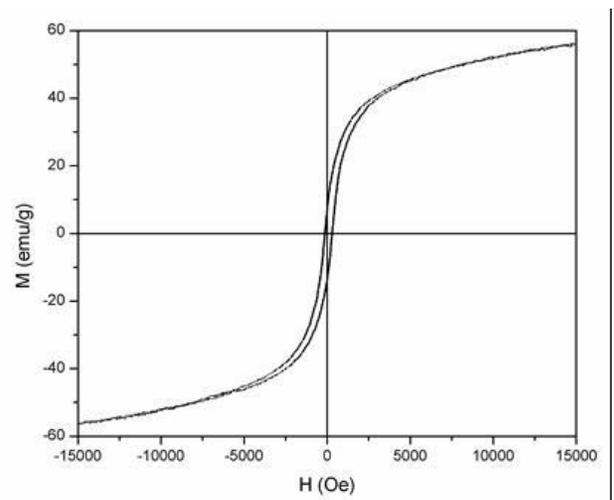


Figura 3. Curva de magnetización de la hexaferrita de lantano preparada por el método cerámico y enfriada rápidamente en agua.

Las hexaferritas tipo M se caracterizan por ser imanes duros, o sea, poseen altos valores del campo coercitivo y de magnetización de remanencia [22-

23]; sin embargo, la hexaferrita de lantano tiene valores bajos de remanencia y de coercividad, en tanto que la saturación se mantiene en valores similares a las hexaferrita de bario (M-Ba) y de plomo (M-Pb) preparadas por el mismo método. El tratamiento térmico que optimizó la obtención de la hexaferrita de lantano se estableció en las muestras presinterizadas a 1000 °C durante 2 horas, y posteriormente, sinterizadas a 1380 °C durante 1 hora y, al final del tratamiento térmico, enfriadas rápidamente en agua.

Tabla III. Comparación entre los resultados de magnetometría a temperatura ambiente de la hexaferrita de lantano, preparada por el método cerámico y enfriada rápidamente en agua, y otras hexaferritas [20-22].

	Temp. de sinterizado (°C)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
M-La	1380	57.34	7.52	224
M-Pb	950	62	39	1700
M-Ba	1200	67.4	33.21	2530

Conclusión

En el caso específico de la hexaferrita de lantano, el enfriamiento lento de la muestra favorece la formación de diferentes fases, tras la descomposición de la hexaferrita de lantano; de acuerdo con las curvas de DSC se tiene que los precursores reaccionan a 1300 °C para formar la hexaferrita de lantano la cual es estable a partir de 1350 °C. De la caracterización magnética se puede observar la hexaferrita de lantano presenta el producto de energía (BH_{max}) menor a temperatura ambiente que las que presentan otras hexaferritas tipo M.

Agradecimientos

Se agradece a Gerardo G. López (Instituto de Física, UASLP) por su asistencia técnica en el trabajo de laboratorio.

Referencias

- [1] H. Kojima, in: E.P. Wolfarth (Ed.), *Ferromagnetic Materials*, vol. 3, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [2] T. Sakai, Y. Chen, C.N. Chinnasamy, C. Vittoria, V.G. Harris, *IEEE Trans. Magn* 42 (2006) 3353.
- [3] M.A. Ahmed, N. Okasha, R.M. Kershi, J. Magn. Mater. 320 (2008) 1146-1150.
- [4] Z.Q. Lixi Wang, Huang Qiang, Mu Lei, J. of rare earths, 25 (2007) 216
- [5] V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev, *Russ. Phys. J.* 49 (2006) 119
- [6] C. Sudakar, G.N. Subbanna, T.R. Kutty, *J. App. Phys.* 94 (2003) 6030
- [7] R. Collongues, D. Gourier, A. Kahn-Harari, A. Lejus, J. Théry, D. Viven, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 20 (1990) 51
- [8] F. K. Lotgering, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 1633
- [9] M. Küpferling, V.C. Flores, R. Grössinger, J.M. Aquino, *J. Magn. Mater.* 291 (2005) 1255
- [10] M. Küpferling, R. Grössinger, M.W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 1
- [11] P. Novák, K. Knížek, M. Küpferling, R. Grössinger, M.W. Pieper, *Eur. Phys. J. B* 43 (2005) 509
- [12] P. Tenaud, A. Morel, F. Kools, J.M. Breton, L. Lechevallier, 370 (2004) 334
- [13] T. Striker, J.A. Ruud, Y. Gao, W.J. Heward, C. Steinbruchel, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1326
- [14] R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, Cambridge University Press. Cambridge 1994.
- [15] V.L. Moruzzi, M.W. Shafer, *J. Am. Ceramic Soc.* 43 7 (1960) 307
- [16] L. Lutterotti, *Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research, B*, 268 (2010) 334
- [17] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 7441
- [18] L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, E. Traversa, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 719
- [19] W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 267
- [20] A. March., *Z. Kristallogr.* 81 (1932) 285