Tratamiento mecanoquímico de la ferrita MgFe_2O_4

M.E. RABANAL, A. VÁREZ, B. LEVENFELD, J.M. TORRALBA

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela Politécnica Superior. Universidad Carlos III de Madrid. Avda. Universidad 30, E-28911, Leganés, Madrid, España

La ferrita MgFe_2O_4 , en forma de polvo y previamente preparada por reacción en estado sólido, se ha sometido a un proceso de molienda mecánica en atmósfera de aire usando un molino centrífugo. Se emplearon diferentes condiciones de molienda variando la relación de peso bolas/ferrita. La variación del tamaño de dominio cristalino o de cristalita y lamicrodeformaciones de red a escala de celda unidad se evaluaron mediante difracción de rayos-X de polvo. Para bajos tiempos de molienda se observó una acusada disminución del tamaño de dominio cristalino, mientras que las microdeformaciones de la red experimentaron un ligero aumento. Así mismo, a partir de determinados tiempos de molienda, se detectó la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Las temperaturas de transición magnética fueron evaluadas a partir de un analizador termogravimétrico equipado con un pequeño imán permanente y se estableció una correlación entre la temperatura de Curie y el tamaño de dominio cristalino.

Palabras claves: Ferritas; nanomateriales, molienda mecánica; termomagnetometrías (TGM), termogravimetrías (TGA), Difracción de Rayos-X.

Mechanochemical treatment of Mg-ferrite powder

Powder of MgFe_2O_4 , previously prepared by solid state reaction, was mechanochemically treated in a centrifugal ball mill in air atmosphere. Different milling conditions have been employed varying ball/powder mass ratio. After low milling time a strong reduction on crystallite size has been detected while the strain lattice increase slowly. The presence of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was also observed at different milling time, depending on milling conditions, by means of X-Ray diffraction experiments. Magnetic transition temperatures were evaluated using a thermogravimetric analyser, equipped with a small permanent magnet. An attempt of dependence of magnetic properties with crystallite size has been established.

Keywords: Ferrite, nanocomposite, mechanical grinding, thermomagnetometry, thermogravimetry, X-Ray diffraction

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas son materiales cerámicos ferromagnéticos, que han tenido especial importancia como materiales electrónicos durante los últimos 50 años. Su magnetización a saturación (1) es menor que la de las aleaciones ferromagnéticas, sin embargo, presentan ciertas ventajas respecto a estas últimas, tales como su utilización a altas frecuencias, resistencia a altas temperaturas, elevada resistencia a la corrosión y bajo precio. Por otro lado, las propiedades de estos materiales magnéticos son muy sensibles al método de síntesis utilizado, siendo difícil obtener estos materiales con elevadas prestaciones y altas homogeneidades. Actualmente, existen varios métodos de síntesis entre los que destacan, el método de los citratos (2,3), la precipitación (4,5), la molienda mecánica (6,7), etc.

Por otro lado, los nanomateriales están adquiriendo cada vez más importancia (8) ya que sus propiedades son a menudo muy superiores a las de los materiales policristalinos convencionales, tanto en propiedades mecánicas, tensión/dureza, bajo módulo de elasticidad, alta resistencia eléctrica, baja conductividad térmica, etc., como en las propiedades magnéticas, propiedades ópticas, etc. En los últimos años, las propiedades magnéticas (9) de los nanocompuestos están siendo muy estudiadas. Esta investigación es interesante fundamentalmente por dos razones: el aumento de la miniaturización y la densidad de almacenamiento de datos requieren el conocimiento de las propiedades de los sistemas

de tamaño de partícula nanométrico, y el conocimiento de como varían las propiedades de los sistemas al disminuir el tamaño de partícula. Por lo tanto, actualmente se está investigando en profundidad la relaciones entre estructura y propiedades de los nanocompuestos.

En el presente trabajo se muestra el estudio del proceso de molienda mecánica de la ferrita de MgFe_2O_4 . Este estudio ha sido seguido por una parte mediante difracción de rayos X, que nos ha permitido estudiar la evolución del tamaño de dominio cristalino con el tiempo de molienda, y por otra mediante termomagnetometría. Esta técnica consistente en la utilización de una simple termobalanza con un pequeño imán, nos ha permitido determinar la temperatura de Curie (T_C) en función del tiempo de molienda o del tamaño de dominio cristalino.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Material de partida

La ferrita de magnesio, MgFe_2O_4 , se preparó por reacción en estado sólido mezclando cantidades estequiométricas de $0000000\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.9% de pureza) e hidroxycarbonato de magnesio (99 % de pureza). Posteriormente se sometió la mezcla a un tratamiento térmico a altas temperaturas (1400°C) durante 48 horas en aire.

La molienda mecánica se realizó en un molino centrífugo Fritsch Pulverisette 6 a una velocidad de giro de 650 r.p.m. invirtiendo la velocidad de giro cada 5 minutos aproximadamente con objeto de homogeneizar mejor el polvo molido. Este molino a diferencia de otros, genera deformaciones mecánicas tangenciales como consecuencia de que las bolas ejercen un esfuerzo de cizalla contra las paredes del recipiente. El contenedor y las bolas empleados (2,5 mm de diámetro) fueron de ágata con objeto de reducir la contaminación del material. Las relaciones en peso de bolas/polvo empleadas fueron 6, 14 y 28 para las series 1, 2 y 3, respectivamente.

2.2. Caracterización

Se tomaron pequeñas cantidades de muestras a intervalos variables de tiempo durante el proceso de molienda. Los cambios estructurales producidos en el proceso de molienda fueron evaluados mediante difracción de rayos X, usando un difractómetro automático Philips X'Pert que trabaja a 40KV y 50mA con radiación K_{α} del Cu (1.5418 Å). El intervalo de barrido fué de 10 a 80° con un paso de 0.04°. Para obtener las posiciones y la anchura integral (β) de los picos se empleo un método numérico incluido en el programa PC-APD v.4.0 (1994). Posteriormente, y con objeto de eliminar el ensanchamiento instrumental (β_{inst}), se realizó una corrección de la anchura integral obtenida de esta forma (β_{exp}). Para ello se aplicó la siguiente fórmula:

$$\beta_{muestra} = (\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)^{1/2} \quad [1]$$

El ensanchamiento instrumental (β_{inst}) fue evaluado mediante un patrón de referencia (Silicio policristalino).

En una primera aproximación, el tamaño de dominio cristalino (L) y la microdeformación de red (e) pueden ser evaluado mediante la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta_{muestra} \times \cos \theta} \quad e = \frac{\beta_{muestra}}{4 \times \tan \theta} \quad [2]$$

donde θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación empleada (1.5418 Å) y K es una constante, cuyo valor varía entre 0.9 y 1, que depende del aparato y la muestra, y que para nuestro caso fue de 0.9.

La variación de las propiedades magnéticas con el tiempo de molienda fue evaluada midiendo la temperatura de Curie (T_C) de las muestras con un analizador termogravimétrico TGA7 de Perkin Elmer equipado con un imán permanente. La temperatura de Curie fue determinada de la siguiente manera: sobre cada una de las muestras se realizó un TGA convencional en el intervalo de temperaturas de 50-950°C. Todas las muestras fueron analizadas a una velocidad de calentamiento de 10°Cmin⁻¹ en una atmósfera de aire seco. Seguidamente, se situó un imán próximo a la muestra, registrándose un incremento de peso debido a la atracción magnética. Posteriormente, se registró la pérdida de peso en presencia del imán en el mismo intervalo de temperatura. Las pérdidas de peso asociadas en este caso son debidas a transiciones magnéticas y por ello se denomina termomagnetometría (TGM). Como en el caso del $MgFe_2O_4$ presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente, por encima de la temperatura de Curie, habrá experimentado una pérdida de peso. A partir de la derivada de la TGM (DTGM) se determinó la temperatura de Curie como el "onset" del termomagnetograma.

Figura 1.- Diagrama de difracción de rayos-X de la muestra $MgFe_2O_4$ antes de someterla al proceso de molienda mecánica. En la parte inferior se muestran las diferencias del ajuste, las barras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Difracción de rayos-X

En la figura 1 se muestra el diagrama de difracción de rayos-X de la ferrita $MgFe_2O_4$ de partida. Todos los máximos de difracción corresponden a una única fase. Los parámetros de red se determinaron a partir del ajuste del perfil de difracción de rayos X, utilizando el programa FULLPROF (10) y resultaron ser de $a=8.382(1)$ Å (G.E. = $Fd-3m$, N° 227).

En la figura 2 se muestran los diagramas de difracción de rayos X para diferentes tiempos de molienda en las series 2 y 3. En ambos casos se observa un ensanchamiento y una disminución de la intensidad en los máximos de difracción a medida que aumenta el tiempo de molienda. Como es sabido, el ensanchamiento de los máximos de difracción va asociado a una disminución del tamaño de dominio cristalino y a un aumento de las microdeformaciones de la red a nivel de celda unidad (11). Por otro lado, también se puede observar la presencia de máximos de difracción adicionales que son asignados a la fase $\alpha-Fe_2O_3$, indicando una descomposición del material. Estos máximos aparecen a menores tiempos para la serie 3 (14 horas) que para la serie 2 (17 horas), mientras que para la serie 1 (menor relación de masa bolas/polvo) no se han detectado para tiempos de molienda inferiores a 25 horas.

La evolución del tamaño de dominio cristalino normalizado y del grado de microdeformación a escala atómica con el tiempo de molienda obtenidos a partir de la fórmula de Scherrer, se muestran en la Figura 3-a y 3b respectivamente. Se observa, para las tres series, una disminución muy acusada del tamaño de dominio cristalino en las primeras horas de proceso, manteniéndose prácticamente constante después de 6 u 8 horas. Por su parte, los niveles de deformación de la red son relativamente pequeños, aumentando con el tiempo de molienda. Estos dos fenómenos son característicos de los materiales cerámicos debido a su elevada fragilidad y baja ductilidad, diferenciándose de los materiales metálicos donde se requieren tiempos de molienda superiores para la disminución del tamaño de dominio cristalino (12) alcanzándose además mayores grados de microdeformación.

Figura 2.- Diagramas de difracción de rayos-X para las muestras de la serie 2 (a) y 3 (b) para diferentes tiempos de molienda. Se observa la aparición de los picos de difracción de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ marcados con (*).

TABLA I. DATOS OBTENIDOS PARA LA FERRITA DE MgFe_2O_4 DURANTE EL PROCESO DE AMORFIZACIÓN EN EL MOLINO CENTRÍFUGO.

	Serie 1	Serie 2	Serie 3
$\frac{\text{masa}}{\text{polvo}}$	6	14	28
Tiempo de aparición de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (h)	>25	17	14
Tiempo (horas) necesario para Tamaño < 100 Å	17	8	4
Tamaño Cristalino (Å)	100	80	80
Deformación del parámetro (%)	1.2	1.6	1.4

Después de 25h de molienda

Figura 4.- Termomagnetometrías para muestras de la Serie 2 sometidas a diferentes tiempos de molienda.

Figura 3.- (a) Variación del tamaño de dominio cristalino normalizado y (b) del grado de microdeformación de red en función del tiempo de molienda para las series 1, 2 y 3.

La comparación entre las tres series muestra la mayor efectividad de la molienda cuanto mayor sea la relación de masa bolas/polvo. Este hecho también queda patente en la tabla I donde se muestra el tiempo necesario para que el material presente un tamaño de dominio cristalino inferior a 100 Å.

3.2. Análisis Termogravimétrico y Termomagnético

En un primer paso se realizó un análisis termogravimétrico para la muestra de partida (0 horas de molienda) con objeto de evaluar si existe algún tipo de pérdida o ganancia de peso en el intervalo de temperaturas de 50-950°C. Posteriormente se realizaron los experimentos en la termobalanza utilizando un imán permanente, con objeto de estudiar las posibles transiciones de fase de tipo magnético. Este método ha sido previamente utilizado para la caracterización de ferritas de magnesio obtenidas por coprecipitación de oxalatos (13), y con estos experimentos nosotros pretendíamos evaluar el efecto del tamaño de dominio cristalino en la temperatura de Curie (T_C).

En la figura 4 se muestran las termomagnetometrías de las muestras de la serie 2 en el intervalo 50-950°C en aire seco. Se presenta también el termograma de la muestra de la serie 2 que no ha sido molida. Como se puede observar, en este caso no hay pérdida ni ganancia de peso, lo que indica que la muestra inicial ni se descompone ni se oxida en la atmósfera oxidante en la que se han realizado los experimentos.

En el caso de los experimentos realizados en presencia de imán, se observa que, en general, la pérdida de peso se produce de forma gradual desde 50 hasta 200°C. Ésta caída brusca corresponde a la pérdida de propiedades magnéticas de la muestra, es decir, a la transición magnética que ocurre a la temperatura de Curie. Para muestras con tiempos de molienda mayores se observa una pérdida gradual de peso desde temperatura ambiente, lo que dificulta el cálculo de la temperatura de transición magnética.

Por otro lado, ya que para tiempos prolongados de molienda aparecen picos de difracción correspondientes a α -Fe₂O₃, se pretendió identificar esta fase cuya temperatura de transición magnética es mucho menor que la del MgFe₂O₄. Sin embargo no se ha detectado ninguna pérdida de peso adicional a la del MgFe₂O₄, probablemente debido a que, la cantidad de α -Fe₂O₃ es tan baja que no se puede detectar por este método, o bien a que el α -Fe₂O₃ presenta una débil atracción por el imán y la pérdida de peso correspondiente puede no detectarse, o a ambas. En la tabla II, se muestran las temperaturas de Curie obtenidas a partir de los termomagnetogramas para la serie 2 y 3. Para las muestras de partida, la temperatura de Curie resultó estar en el límite inferior de los valores reportados (325-440°C) (14). El intervalo amplio de temperatura de transición magnética es como consecuencia de que afectan numerosos factores, tamaño y morfología de partícula, grado de inversión debido al método de preparación, etc. (14).

En la figura 5 se muestra la variación de la temperatura de Curie con el tamaño de partícula para las muestras de la serie 2 y serie 3. Se puede observar que la evolución es independiente de la relación de masa bolas/polvo empleada, dependiendo exclusivamente del tamaño de dominio cristalino. Además, se observa que se produce una caída brusca de la temperatura de Curie para reducciones superiores al 80% respecto al inicial.

También se han realizado experimentos de difracción de rayos X de los residuos obtenidos tras el análisis termogravimétrico. En todos los casos se detectó la presencia de la fase α -Fe₂O₃ para tiempos de molienda inferiores a los detectados en las muestras sometidas exclusivamente al proceso de molienda. Esto aparece reflejado en la tabla II. Una posible explicación de este hecho es que el calentamiento favorece la cristalización de las fases, concretamente la del α -Fe₂O₃, haciéndolas más sensibles a la técnica de difracción de rayos-X.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se desprenden del presente trabajo son:

El proceso de molienda para tiempos cortos (4-8h) mecánica resultó ser efectivo para la obtención de materiales a escala nanométrica.

Existe una correlación entre el tamaño de dominio cristalino y las propiedades del material procesado por molienda mecánica.

El análisis por termomagnetometría resultó ser adecuado para la determinación de las temperaturas de transición magnética del MgFe₂O₄.

Figura 5.- Variación de la temperatura de Curie con el tamaño dominio cristalino para muestras de la serie 2 y 3.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT por la financiación recibida a través del proyecto MAT98-1053-C04, lo que ha hecho posible el estudio presentado.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Sugimoto, "The Past, Present and Future of Ferrites" J. Am. Ceram. Soc., **82** (2), 269-280, (1999)
2. M.P. Pechini, US Patent 3-330697 (1967)
3. W.J. Lee and T.T. Fang, "The effect of the molar ratio of cations and citric acid on the synthesis of barium ferrite using a citrate process". J. Mater. Sci., **30**, 4349-4354, (1995).
4. C.-L. Huang, E. Matijevic, Preparation and Characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites" Solid State Ionics **84**, (3-4), 249-258, (1996).
5. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, "Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation". Phys. Rev. B, **54** (13), 9288-9296, (1996)
6. M. Zdujic; C. Jovalekic; L. Karanovic and M. Mitric "The ball milling induced transformation of alpha -Fe₂O₃ powder in air and oxygen atmosphere" Mater. Sci. Eng.-A **262** (1-2), 204-213, (1999)
7. V. Sepelák, U. Steinike, D. Chr. Uecker, S. Wibmann and K.D. Becker, "Structural Disorder in Mechano-synthesized Zinc Ferrite". J. Solid Stat. Chem., **135**, 52-58 (1998).
8. C. Suryanarayana, "Nanocrystalline Materials". International Mater. Reviews, **40** 41-64, (1995)
9. Magnetic Properties of Fine Particles, edited by J.L. Dormann and D. Fioranni (North-Holland, Amsterdam, 1992)
10. J. Rodríguez- Carvajal, Program FULLPROF; Rietveld, Pattern Matching Analysis of Powder Patterns PC version 2.4)
11. B.D. Cullity "Elements of X-Ray Diffraction " 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
12. J.-C. Kim, B.-H. Ko and I.-H. Moon, "On some physical properties of nanostructured Cu-Pb alloy prepared by mechanical alloying" NanoStructured Materials, **7** (8), 887-903, (1996).
13. R.G. Rupard and P.K. Gallagher, "The thermal decomposition of coprecipitates and physical mixture of magnesium-iron oxalates". Thermochemica Acta, **272**, 11-26, (1996).
14. B.B. Ghate and A. Goldman, "Ferrimagnetic Ceramics" en Materials Science and Technology Vol **11**, 679-730, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, VCH (1994).