

Efecto de la adición de Gd_2O_3 sobre las propiedades magnéticas de hexaferritas de estroncio

P. CASTREZANA-GONZÁLEZ¹, J.A. MATUTES-AQUINO¹, M.I. ROSALES¹, J.L. SÁNCHEZ LL².

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV). Chihuahua, Chih., México.

²Laboratorio de Magnetismo, Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, La Habana 10400, Cuba.

Las hexaferritas ($AFe_{12}O_{19}$, $A = Ba, Sr$) se vienen utilizando desde hace varios años; debido a su bajo costo dominan el mercado y no han sido sustituidas por imanes permanentes más potentes. La sustitución parcial de los elementos metálicos o la utilización de aditivos en pequeña proporción ha sido ampliamente utilizada en la industria con el objeto de mejorar las propiedades magnéticas o facilitar el proceso de sinterización. Se han dedicado esfuerzos importantes para determinar el efecto de un número importante de iones diamagnéticos y paramagnéticos sobre la microestructura y las propiedades magnéticas de las ferritas hexagonales. Trabajos previos reportaron un aumento notable del campo coercitivo en hexaferritas de bario con sustitución parcial de este elemento por La, Lu, Sm, Nd y Gd. En este trabajo se realiza un estudio estructural y magnético de imanes permanentes sinterizados con la fórmula general $Sr_{(1-x)}Gd_{x/2}Na_{x/2}Fe_{12}O_{19}$ ($0.00 \leq X \leq 0.10$). Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, magnetometría vibracional, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (EDAX). Se discute la dependencia de la densificación, el tamaño de grano medio, los parámetros de celda y las propiedades magnéticas con el contenido de óxido de gadolinio.

Palabras claves: Campo coercitivo, hexaferritas, propiedades magnéticas.

Effect of addition of Gd_2O_3 on the magnetic properties of strontium hexagonal ferrites

The hexaferrites ($AFe_{12}O_{19}$, $A = Ba, Sr$) have been used since years ago. Because of their low cost these materials continue in the market and they have not been substituted for other powerful magnets. The partial substitution of metallic elements or the use of additives in small proportions have been widely used for industrial processes in order to improve magnetic properties or the sintering process. Efforts had been made to determinate the effect of an important number of diamagnetic or paramagnetic cations on the microstructure and magnetic properties of the hexagonal ferrites. Previous studies have reported a remarkable increase in the coercitive field of the hexaferrites of barium with the substitution partial of that by La, Lu, Sm, Nd and Gd. In the present research a structural and magnetic study of sintered permanent magnets with the general formula $Sr_{1-x}Gd_{x/2}Na_{x/2}Fe_{12}O_{19}$ ($0.00 \leq X \leq 0.10$) was made. The samples were characterized by X-ray diffraction, vibrating sample magnetometry, scanning electron microscopy and elemental analysis (EDAX). The dependency of the densification, the medium grain size, the cells parameters and the magnetic properties with the gadolinium oxide content is discussed.

Keywords: Coercive field, hexaferrites, magnetic properties.

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas hexagonales se utilizan desde hace más de 35 años debido al bajo costo de la materia prima que emplean y a su método de preparación. Esta ventaja económica les permite competir en el mercado con otros materiales que presentan mejores propiedades magnéticas (1,2).

Las hexaferritas pueden utilizarse en instrumentos como son los equipos de alta frecuencia, microondas, y en motores pequeños [3]; dependiendo de las características de las ferritas es el uso que se les da. Las ferritas de bario y estroncio tienen una remanencia de 3600 y 3425 Gauss respectivamente con coercitividads de 3100 y 4100 Oe, en cambio la remanencia de $Nd_2Fe_{14}B$ y $SmCo_5$ es de 12500 y 8800 gauss y sus coercitividads de 12563 y 17588 Oe. El índice de costo relativo es 1 para las ferritas de Ba y Sr, 16 para $NdFeB$ y 22 para el $SmCo$.

Se han realizado diferentes estudios sobre los efectos de cantidades pequeñas de aditivos, que contienen iones diamagnéticos o paramagnéticos, en las propiedades magnéticas y estructurales de las ferritas. Sin embargo el efecto de los elementos de tierras raras ha sido poco estudiado (4-8).

En éste trabajo se realiza un estudio estructural y magnético de las ferritas con composición nominal $Sr_{(1-x)}Gd_{x/2}Na_{x/2}Fe_{12}O_{19}$ ($0.00 \leq X \leq 0.10$).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon por el método cerámico hexaferritas de estroncio con composición nominal $Sr_{(1-x)}Gd_{x/2}Na_{x/2}Fe_{12}O_{19}$ ($x = 0.00, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10$), partiendo de $SrCO_3$ y Na_2CO_3 , Gd_2O_3 de grado industrial, $\alpha-Fe_2O_3$ con un 97% de pureza, todos con un tamaño de partícula de aproximadamente $1\mu m$. Las muestras se molieron en etanol durante una hora en un molino de atricción. Posteriormente se calcinaron en atmósfera de aire a una temperatura de $1150^\circ C$ y se volvieron a moler en agua durante una hora. Seguidamente se prensaron uniaxialmente con una presión de 3 ton/cm^2 y se sinterizaron en atmósfera de aire a $1200^\circ C$ durante una hora. Las propiedades magnéticas se midieron a temperatura

ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante LDJ Electronics 9600 aplicando un campo magnético máximo de 16 kOe. Los patrones de difracción de rayos X se midieron a temperatura ambiente en un difractómetro SIEMENS D5000 monocromático usando la línea Ka de una fuente de radiación de Cu. La microestructura de los polvos calcinados y de las muestras sinterizadas se observó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800 LV. Las muestras sinterizadas fueron atacadas con ácido clorhídrico concentrado para revelar su microestructura.

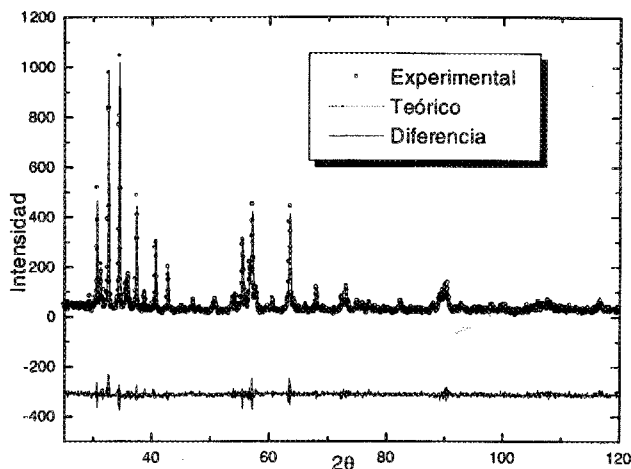
3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X refinados por el método de Rietveld para las ferritas $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Gd}_{x/2}\text{Na}_{x/2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ con $x = 0$ y $x = 0.10$. En la tabla I se muestran los parámetros obtenidos por el refinamiento de Rietveld. Los patrones de difracción de rayos X ajustados por el método de Rietveld para las dos composiciones $x = 0$ y 0.10 son similares y no se observa un cambio sustancial en los parámetros

reticulares ajustados, ya que la cantidad adicionada de óxido de gadolinio es pequeña.

Las figuras 2 y 3 muestran las micrografías electrónicas de barrido para las muestras con $x = 0$ y $x = 0.10$ respectivamente. Como se observa en las figuras 2(a) y 3(a), se produce un refinamiento de las partículas calcinadas cuando se adiciona óxido de gadolinio, este refinamiento hace que las partículas disminuyan su tamaño en una proporción de 4 μm (en la muestra que no se encuentra dopada) a 2 μm (para la muestra con $x = 0.010$). Adicionalmente, cambia la morfología de las partículas de rectangular a redondas.

Como se observa en las figuras 2(b) y 3(b), la adición del óxido de gadolinio y del carbonato de sodio limita el crecimiento de los granos al ser introducidas dentro del material como impurezas por lo que no permiten un crecimiento en los granos provocando una menor densificación del material sinterizado conforme aumenta la cantidad de adición de estos elementos. Para lograr un mayor grado de densificación de las muestras dopadas con óxido de gadolinio se requiere aumentar la presión durante el prensado a la muestra para disminuir porosidad e incrementar el tiempo de sinterización para dar la oportunidad a un crecimiento de grano.



(a)

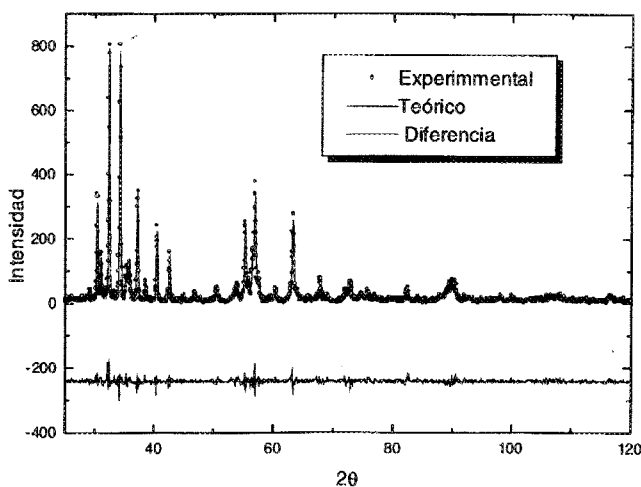


Figura 1. Refinamiento de Rietveld de las ferritas de estroncio (a) $x=0$, (b) $x=0.10$.

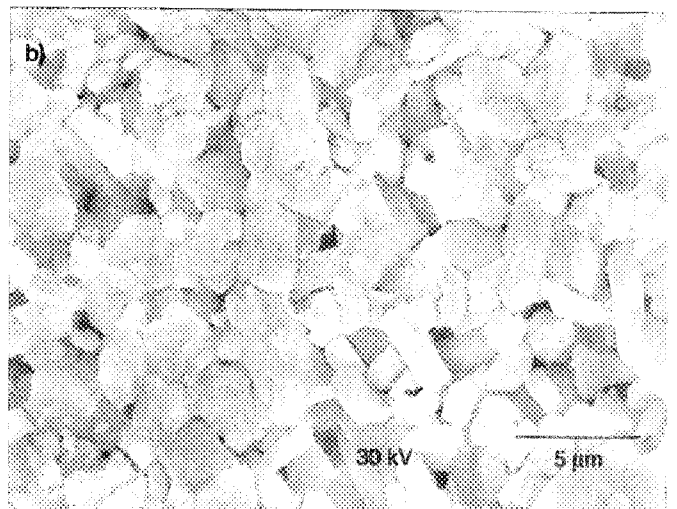
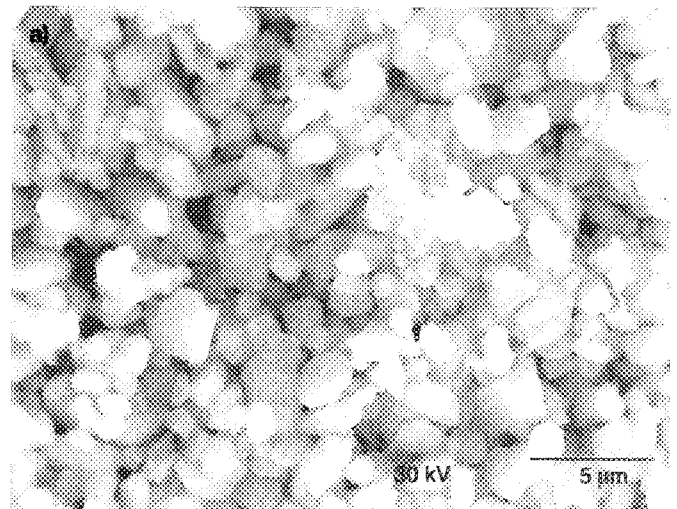


Figura 2. Microestructura de la ferrita de estroncio a 5000 X con $x=0$ (a) calcinada, (b) sinterizada.

TABLA I. PARÁMETROS OBTENIDOS POR EL REFINAMIENTO DE RIETVELD

Muestra	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	G ₁	B _{0v}	Factor R	c ²
X = 0	5.88598	23.0670	692.064	-0.0322	0.5566	12.6	1.29
X = 0.10	5.88181	23.0384	690.227	-0.1061	1.3860	15.5	1.44

La figura 4(a) corresponde a la ferrita sinterizada con x=0. Puede observarse la imagen de los granos y la distribución homogénea del oxígeno, del hierro y del estroncio. La figura 4(b) corresponde a la ferrita sinterizada con x=0.10. Puede observarse mayor porosidad y la distribución homogénea no solamente del oxígeno, del hierro y del estroncio, sino también del gadolinio y del sodio, lo cual indica que no hay una segregación preferencial de estos elementos.

La figura 5(a) muestra los ciclos de histéresis y en la figura 5(b) se representan la coercitividad intrínseca y la imanación de saturación específica para las diferentes ferritas. Conforme se va incrementando la cantidad de gadolinio en la muestra se

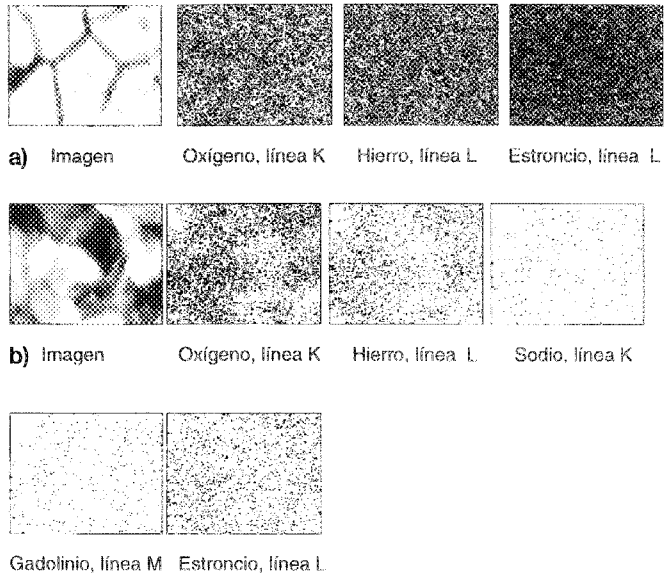


Figura 4. Distribución de los elementos en la ferrita de estroncio utilizando el microscopio electrónico de barrido a 27000 X (a) x=0, (b) x=0.10.

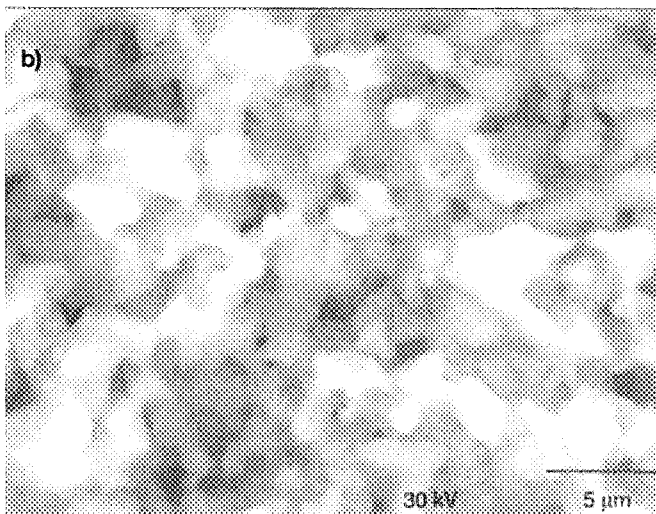
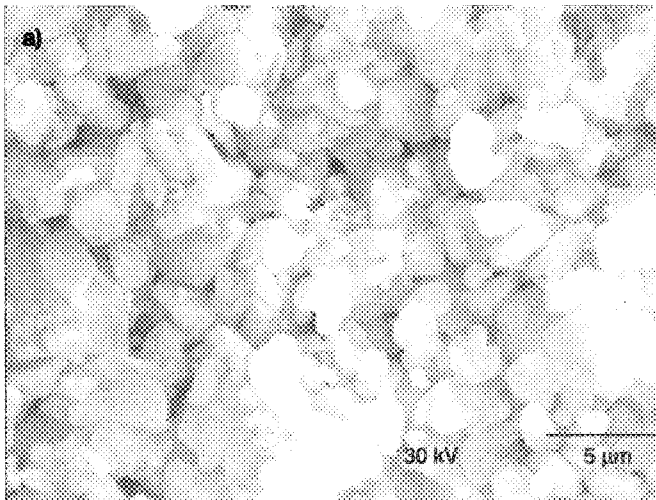
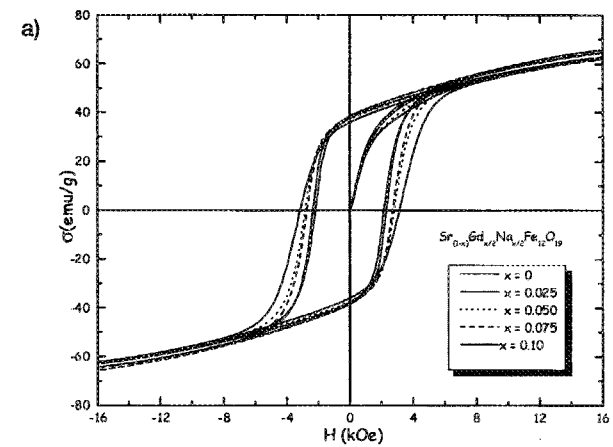


Figura 3. Microestructura de la ferrita de estroncio a 5000 X con x=0.10 (a) calcinada, (b) sinterizada.



(a)

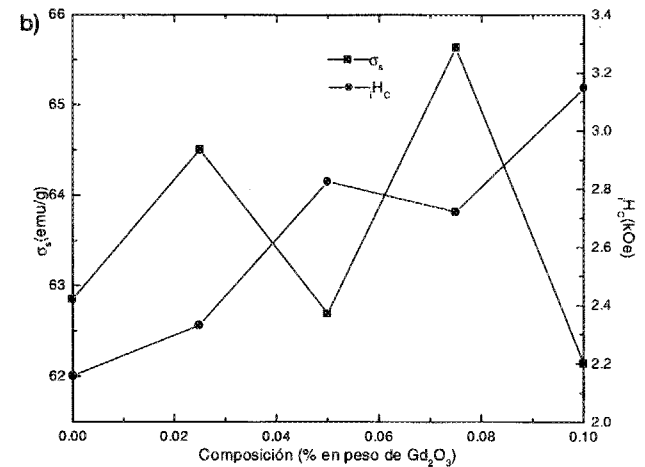


Figura 5. (a) Curvas inicial de imanación y ciclos de histéresis, (b) imanación de saturación y coercitividad intrínseca para las diferentes composiciones de las ferritas de estroncio.

observa un aumento significativo de la coercitividad intrínseca y una disminución del tamaño de los granos. Las partículas de ferrita de estroncio son monodominio para tamaños por debajo de $0.1\mu\text{m}$ (2). Entonces, tanto la muestra no dopada (con un tamaño de grano promedio de $4-5\mu\text{m}$) como muestras dopadas (con un tamaño de grano promedio de $2\mu\text{m}$ cuando $x=0.10$) son esencialmente multidominio. Para las partículas multidominio existe un aumento de la coercitividad con la disminución del tamaño de las partículas, lo cual está relacionado con la disminución de la cantidad de defectos superficiales que dificulta bien la nucleación de paredes de dominio, bien el desanclaje de las paredes de dominio en los defectos (2). Además, la sustitución del ion Sr^{2+} por el ion Gd^{3+} , fuertemente paramagnético, pudiera contribuir al aumento de la coercitividad mediante un incremento de la energía magneto-cristalina.

Las variaciones de la imanación de saturación específica son pequeñas comparadas con sus valores absolutos, lo cual significa que la imanación de saturación no varía con las pequeñas cantidades introducidas de óxido de gadolinio

4. CONCLUSIONES

La adición de óxido de gadolinio, así como del carbonato de sodio modifica la forma de las partículas de rectangular a ova-

lada y limita el crecimiento de los granos.

El gadolinio y el sodio no se segregan, sino que se distribuye homogéneamente en los granos de la ferrita.

El refinamiento de los granos por la adición de óxido de gadolinio incrementa la coercitividad intrínseca de la ferrita.

BIBLIOGRAFÍA

1. Parker R.J., *Advances in Permanent Magnetism*, Wiley-Interscience Publication, (1990).
2. Cullity, B.D., *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Reading, MA (1972).
3. N. Suárez, J.C. Faloh, S. Díaz and J.L. Sánchez LL, *Proceedings of the III Latin American Workshop on Magn. and Magn. Materials*, Mérida, Venezuela, 20-24 Nov., 1995, Eds. V. Sagredo and F. Leccabue, Word Scientific Publ. Co. 350-353. (1996)
4. N. Suárez, J.L. Sánchez LL, S. Díaz, A. del Cueto, G. López and J. de Oñate, in "Magnetism, Magnetic Materials and their Applications", *Proc. of the Intern. Workshop, La Habana, Cuba. May (1991)*, Ed. by F. Leccabue and J.L. Sánchez Llamazares, IOP Publishing Co., p. 273-275.
5. X. Battle, X. Obrador, J. Rodríguez-Carvajal, M. Pernet, M.V. Cabañas and M. Vallet, *J. Appl. Phys.* **70** 1614. (1991)
6. X. Z. Zhou and A.H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **75** 5556. (1994)
7. F. Leccabue, B. E. Watts, L.Lazzarini, A.E. Ermakov, J.L. Sánchez and G. Albanese, *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, Ed. P. Vincenzini (1991).
8. F. Leccabue, R. Panizzieri, S. García, N. Suárez, J.L. Sánchez LL, O. Arés and Xue Rong Hua, *J. Mater. Sci.*, **25** 2765-2770 (1990)