

Efecto de la adición de SiO₂ sobre las propiedades magnéticas de ferritas de bario

S. PALOMARES-SÁNCHEZ¹, M. MIRABAL-GARCÍA¹, J. A. MATUTES-AQUINO², M.I. ROSALES²

¹Instituto de Física, UASLP (IF-UASLP). San Luis Potosí, S. L. P., México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA). Chihuahua, Chih., México

Se estudia el efecto de la influencia que tiene la adición de SiO₂, en cantidades del 0.2% al 10% en peso, sobre las propiedades magnéticas y estructurales de las ferritas de bario preparadas por el método de coprecipitación química. Se observó que el efecto del óxido de silicio sobre la ferrita de bario fue el de actuar como inhibidor para el crecimiento del grano y el de descomponer la ferrita en hematita y, posiblemente, en un silicato de bario.

Palabras claves: Ferrita de bario, propiedades magnéticas, coprecipitación química.

Effect of SiO₂ addition on the magnetic properties of barium ferrites.

The effect of SiO₂ additions, from 0.2% to 10% in weight, on the magnetic and structural properties of barium ferrite, prepared by the chemical coprecipitation method, is reported. It was observed that the effect of silicon oxide on the ferrite is to drag the grain growth and to decompose the ferrite into hematite and, perhaps, a barium silicate.

Keywords: Barium ferrite, magnetic properties, chemical coprecipitation.

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas de bario son los materiales más usados como imanes permanentes debido a que ofrecen el precio más bajo por unidad de energía magnética. La ferrita de bario tiene la estructura cristalina de la magnetoplumbita y pertenece al grupo de ferritas hexagonales llamadas tipo M. La estructura cristalina de la ferrita tipo M puede dividirse en varios bloques: el bloque S que contiene dos capas de oxígeno formando una estructura de espinela y el bloque R que contiene la capa con el ión de bario. La estructura se representa como RSR*S*, donde R* y S* son los bloques construidos por una rotación de los bloques S y R de 180° alrededor del eje c (1).

Existen varias técnicas de preparación de ferritas, pero el más popular es el método cerámico (1). Otros métodos han sido explorados para producir ferritas de alta calidad; entre ellos se encuentra el método de sol-gel (2), el método de coprecipitación química (3) y la síntesis autopropagada a alta temperatura (4). Cuando el método de coprecipitación química se emplea para preparar BaFe₁₂O₁₉, es posible obtener tamaños de grano pequeños, <0.1 μm, y valores altos de coercitividad, H_c ≈ 6.000 Oe [3]. Para obtener valores altos de coercitividad, en las ferritas Ba-M, se requiere un tamaño de grano pequeño; mientras que, para obtener alta remanencia, se requieren densidades altas (1). Para satisfacer estos requisitos, generalmente se utilizan aditivos que inhiben el crecimiento de grano y aumentan la densidad. Se han hecho investigaciones sobre las propiedades magnéticas y estructurales de las ferritas mixtas policristalinas (BaO)_{0.75}(SrO)_{0.25}·6Fe₂O₃ a las que se les agregaron óxidos del grupo III (5). Por otro lado, se ha encontrado que la adición de SiO₂ a la ferrita Ba-M reduce el tamaño de grano al mismo tiempo que la coercitividad se incrementa (6). También se ha observado que la densidad, el campo coercitivo y la remanencia se incrementan con la adición de 1% en peso de SiO₂; concentraciones más altas del óxido producen una caída

en los valores de la remanencia y de la densidad, mientras que la coercitividad aumenta (7). La adición de estos óxidos cambia completamente las propiedades intrínsecas de las ferritas, lo que en la mayoría de las veces es un efecto indeseable. Para evitar esto, se agrega el aditivo a la ferrita ya formada para evitar cambios estructurales en el interior del grano (8). En otro trabajo se reporta que la adición de hasta 0.55% en peso de óxido de silicio a la ferrita de bario mejora la densidad y los valores de coercitividad y remanencia. Si la cantidad de SiO₂ agregado es mayor que 0.55%, se produce una disminución de la densidad y de las propiedades magnéticas (9).

Este artículo es parte de un trabajo que tiene como objetivo el estudio sistemático de la influencia que tiene la adición de ciertos óxidos en las propiedades magnéticas, estructurales y eléctricas de hexaferritas tipo M. Se estudia el efecto que tiene la adición de SiO₂, en cantidades mayores que las reportadas hasta ahora; es decir, hasta 10% de SiO₂ en peso, sobre las propiedades magnéticas y estructurales de la ferrita de bario preparada por el método de coprecipitación química. La caracterización magnética se hizo para evaluar la coercitividad (iH_c), saturación (σ_s) y remanencia (σ_r) como función de la cantidad de óxido agregado. Estos resultados se completan con análisis por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (MEB).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó el método de coprecipitación química para preparar las hexaferritas de bario, como se describe en (3). La disolución de FeCl₃·6H₂O y BaCl₂·2H₂O en agua se mezcló, gota a gota, con una disolución alcalina de NaOH/Na₂CO₃. El polvo coprecipitado resultante se lavó con agua desionizada y

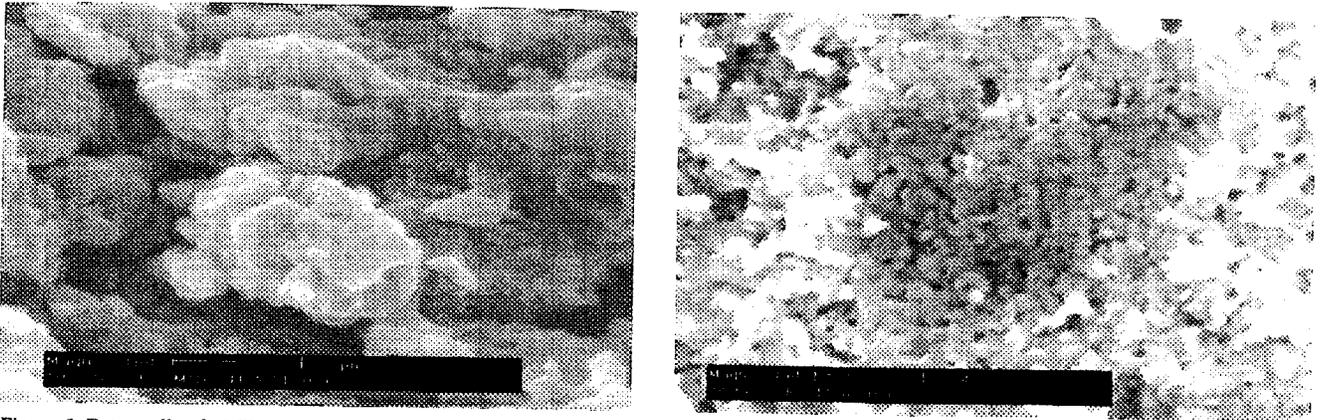


Figura 1. Fotografías de MEB de las ferritas de bario con (a) 0% y (b) 10% de óxido de silicio

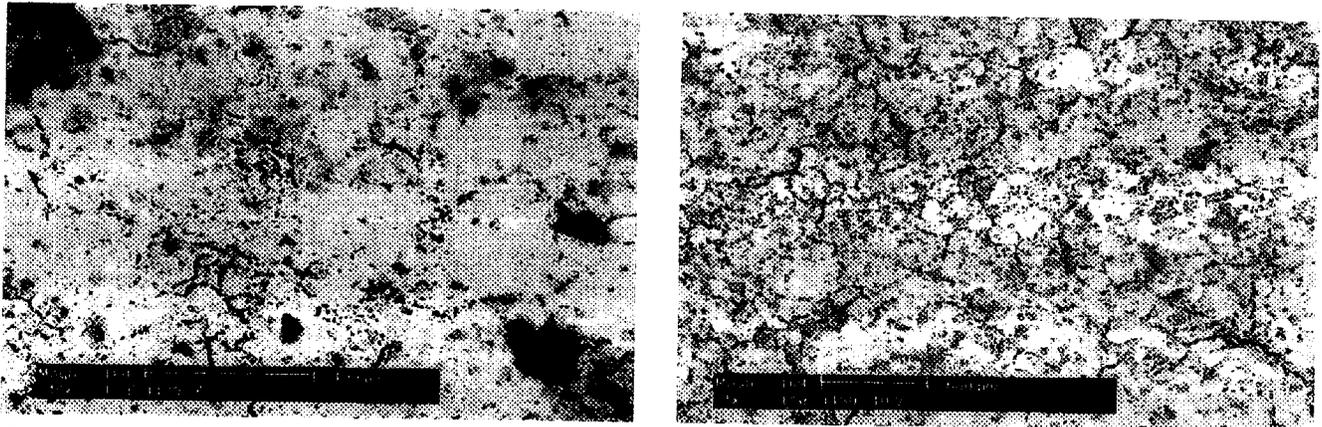


Figura 2. Se muestran imágenes de las ferritas con 6% y 10% del óxido obtenidas por medio de EDAX.

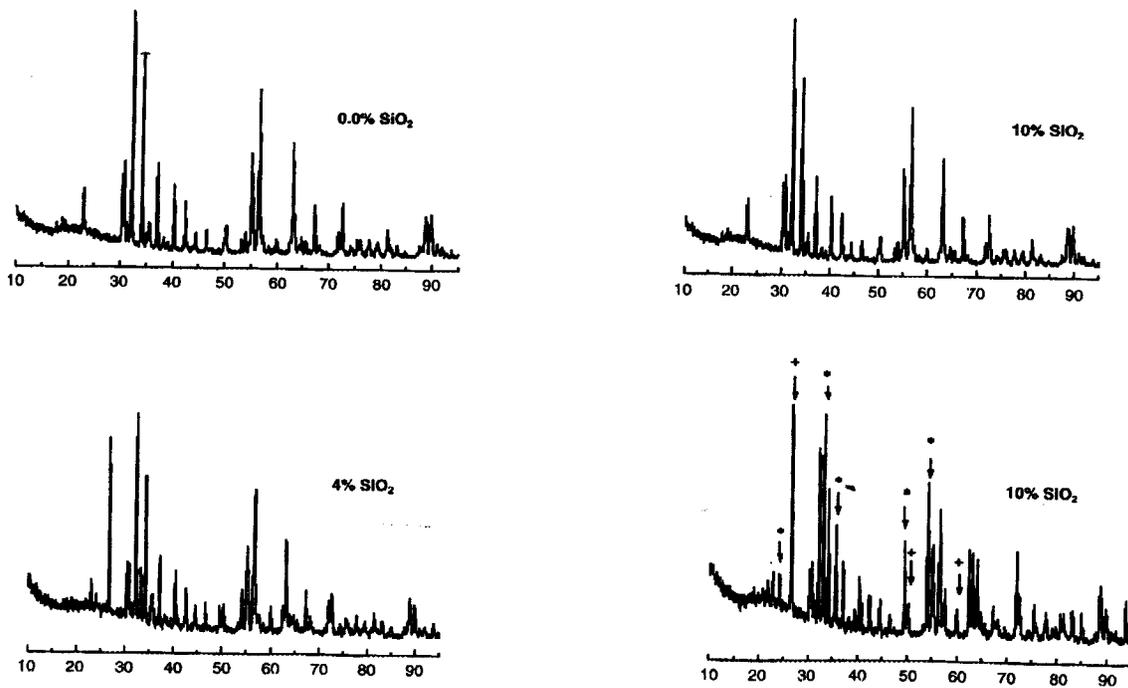


Figura 3. Espectros de difracción de rayos-X de las muestras con 0.0%, 0.4%, 4.0% y 10% de SiO₂. (*) indica los picos principales de Fe₂O₃; (+) indica los picos principales de SiO₂.

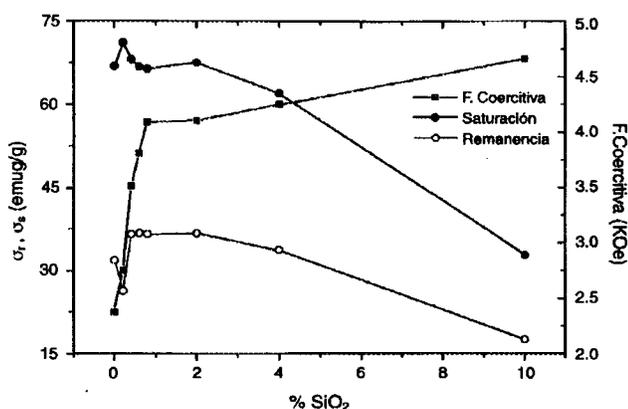


Figura 4. Imanación a saturación, remanencia y fuerza coercitiva en función de la concentración de óxido de silicio.

se secó a una temperatura de 40°C . Se formó la fase M de la ferrita, a partir de este polvo, aplicando calor hasta una temperatura de 925°C . Los diagramas de difracción de rayos-X de este polvo indican que la fase de la ferrita obtenida corresponde a la reportada anteriormente. Se separaron ocho partes iguales y se les agregó 0.0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 2%, 4%, 6% y 10% de SiO_2 en peso, respectivamente. El polvo resultante se mezcló íntimamente y, posteriormente, se le agregó alcohol polivinílico, como aglutinante, y se prepararon muestras en forma de disco aplicando una presión de 300 MPa. El tratamiento térmico de las ferritas, con el óxido agregado, se llevó a cabo a 1130°C durante una hora. Todo el proceso de preparación se llevó a cabo en atmósfera de aire. La microestructura superficial se analizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) y se utilizó, al mismo tiempo, la espectroscopía EDAX para analizar la homogeneidad de la composición de las muestras. Los patrones de difracción de Rayos-X se obtuvieron con un difractor Rigaku 2200 y las propiedades magnéticas fueron medidas con un magnetómetro de muestra vibrante LDJ 9600 ($H_{\text{máx}} = 16 \text{ kOe}$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan las imágenes de SEM de las muestras con 0.0% y 10% de SiO_2 . En general, todas las muestras presentan granos muy pequeños ($<1.0 \mu\text{m}$). Utilizando la técnica EDAX de análisis, se puede obtener una distribución del óxido de silicio, en cada una de las muestras, de acuerdo al porcentaje agregado. En las muestras con baja concentración de SiO_2 se observan regiones pequeñas, perfectamente localizadas, en las que aparece una concentración muy baja de bario y alta concentración de silicio. Para concentraciones mayores que el 4% de SiO_2 , la distribución del silicio es más uniforme. En la muestra con 10% SiO_2 , la distribución de las zonas con y sin silicio es completamente uniforme bajo el microscopio y no es posible distinguir regiones en las que aparezca el silicio localizado, figura 2. La muestra con 6% de SiO_2 presenta regiones oscuras que indican la alta concentración de silicio. Estas zonas no aparecen ya en la muestra con 10% del óxido. De cada una de las muestras se obtuvo el espectro de difracción de rayos X. La muestra pura, con el tratamiento térmico a 1130°C , presenta el espectro de difracción de la ferrita de bario tipo M. Es posible observar ya, en las muestras con 2% de SiO_2 ,

que los diagramas de rayos-X indican la presencia de Fe_2O_3 , así como de SiO_2 . La cantidad de hematita aumenta, como indica la intensidad de los picos de la difracción, a medida que aumenta el porcentaje agregado de óxido de silicio, figura 3. Este resultado indicaría que el óxido de silicio reacciona con la ferrita de bario descomponiéndola en hematita y en un silicato de bario. Aun no ha sido posible identificar satisfactoriamente la estructura del compuesto que se forma con el bario y el silicio, pero, posiblemente, el mismo proceso observado en la ferrita de estroncio (10) ocurra en esta ferrita; es decir, el proceso de descomposición de la ferrita de estroncio, debido a la presencia de SiO_2 , en SrSiO_3 y Fe_2O_3 . Para la ferrita de bario se requieren concentraciones de SiO_2 mayores que las usadas en la ferrita de estroncio para observar este efecto.

Se obtuvieron ciclos de histéresis por medio de un magnetómetro de muestra vibrante y se midió la coercitividad (H_c); imanación a saturación (σ_s); y la remanencia (σ_r). Se observan dos regímenes de comportamiento en la coercitividad, como función de la concentración del óxido de silicio. En el primero (0.0% a 0.8% en peso de SiO_2) se observa un crecimiento rápido de los valores de coercitividad, de 2.37 kOe a 4.09 kOe; mientras que en el segundo (0.8% a 10%), el aumento es menos pronunciado, de 4.09 kOe a 4.66 kOe. De acuerdo a las imágenes de MEB, figura 1, las muestras con grano más pequeño son las que contienen 10% de aditivo; estas muestras también tienen el campo coercitivo más alto. La imanación a saturación experimenta pocas variaciones, con respecto al valor correspondiente a la muestra sin aditivo, para concentraciones del óxido de hasta 2%, lo que indicaría que la cantidad de granos modificados por la difusión del silicio es pequeña, figura 4. Para concentraciones mayores que el 2% de óxido, los valores de la imanación a saturación indican el aumento en la cantidad de granos modificados. Para la muestra con 10% de SiO_2 los valores de la imanación a saturación indican que la distribución de granos modificados es uniforme en toda la muestra. Este hecho es confirmado por las imágenes de espectroscopía EDAX. En esta muestra, dos procesos son claramente atribuidos al óxido de silicio: el de inhibición del crecimiento de grano y el de descomposición de la ferrita.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon muestras de ferrita de bario por el método de coprecipitación química y se les agregó SiO_2 , en diferentes cantidades, para estudiar la influencia que tiene en su estructura y en sus propiedades magnéticas. Con concentraciones bajas de SiO_2 la imanación a saturación permanece casi constante, mientras que la coercitividad disminuye hasta alcanzar su valor más bajo en la muestra pura. El hecho que disminuya la coercitividad es atribuible al crecimiento del grano. Se observó que a medida que aumenta la concentración del aditivo, aparece una cantidad cada vez mayor de Fe_2O_3 , lo que sugiere que a concentraciones altas de silicio, la ferrita se descompone en hematita, con la posible formación de BaSiO_3 , tal y como ocurre en la ferrita de estroncio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kojima, H. *Ferromagnetic materials*, Vol. 3, E. P. Wohlfarth ed., North Holland, Amsterdam, 1982, 305-440.
2. Chatterjee, D. Has, S. K. Pradhan and D. Chakravorty, *J. Magn. Mater.* 127 214-218 (1993).

3. K. Haneda, C. Miyakawa, and H. Kojima, Preparation of high-coercivity $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, *J. Am. Ceram. Soc.* 57 354-357 (1974).
4. P. Parkin, G. Elwin, L. Fernández, Q. T. Bui, Q. A. Pankhurst, A. V. Komarov, and Y. G. Morozov, *Adv. Mater.* 9 643-645 (1997).
5. W. Wolsky and J. Kowaleska, Barium-strontium ferrite with admixtures of elements of the III-rd group, *Jap. J. Appl. Phys.* 9 711-716 (1970).
6. J. Esper, *High-Tech Ceramics, Viewpoints and Perspectives*, Edited by G. Kostorz, Academic Press, London (1989) 119-136.
7. Müller and G. Heimke, Ferritbildung und magnetische Eigenschaften hexagonaler Ferrit unter dem Einfluss oxidischen Beimengungen, *Berichte der Arbeitsgemeinschaft Ferromagnetismus* (1958).
8. G. Turilli, A. Paulozzi, M. Lucenti, Surface doping with Al in Ba-hexaferrite powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 97 338-342 (1991).
9. M. Gadalla, H. E. Schütz and H. W. Hennike, Effect of some additions on the sinterability and magnetic properties of barium hexaferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 1 241-250 (1976).
10. F. Kools, The action of silica additive during sintering of strontium hexaferrites, *Science of Sintering, Memorial Issue, Parts I and II*. Edited by A. L. Stuijts, 1984.

Recibido: 14-10-99
Acceptado: 22-10-99