



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Tesis Doctoral

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias de los Materiales

“Mecanosíntesis y caracterización de ferritas de
manganeso dopadas con Mo^{4+} y V^{3+} ”

Presenta:

Ing. Pedro Vera Serna

Directores:

Dr. Félix Sánchez de Jesús
Dra. Ana María Bolarín Miró

Pachuca de Soto, Hidalgo
Diciembre 2010

Agradecimientos

A Dios.

A los Directivos, Profesores y Autoridades de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo que han participado en la formación, establecimiento y crecimiento del Doctorado en Ciencias de los Materiales, les agradezco y reconozco su esfuerzo.

A los responsables y su equipo de trabajo de CONACYT por los siguientes apoyos:

Proyecto FOMIX CONACYT-GOB. DEL EDO DE HGO, Clave: 129910.

Beca de Estudiante de Doctorado.

Beca Mixta para estancia de investigación en la República Eslovaca.

Al gobierno de la República Eslovaca por los apoyos económicos, personales y tecnológicos a través de SAIA y la Facultad Tecnológica de Materiales de la Universidad Tecnológica Eslovaca de Bratislava.

Al gobierno de México.

A mis Padres Margarito Vera Robledo y Lucia Serna Pastrana por su apoyo y orientación brindada para la terminación de este proyecto.

A mis hermanas Antonia y Elizabeth Guadalupe por su apoyo incondicional.

A Iván Ricardo Barajas Rosales por su orientación y enseñanza.

A Liliana Becerra Sánchez por su gran apoyo y respaldo.

A los Doctores: Félix Sánchez, Ana María Bolarín, Víctor Esteban Reyes, Ana María Herrera, Eleazar Salinas, Felipe Legorreta, Antonia Martínez, Arturo Barba, Martin Kúsy, Jozef Janovec.

Al Doctor Luis Carlos Longoria, Director de investigación científica del ININ por su apoyo y facilidades en la caracterización de materiales.

Índice General:

Índice de Tablas.	5
Índice de Figuras.	11
Resumen	12
Abstract	13
1. Introducción.	14
<i>1.1. Justificación.</i>	17
<i>1.2. Objetivo general.</i>	18
<i>1.3. Objetivos Particulares.</i>	18
2. Antecedentes	19
3. Marco Teórico.	22
<i>3.1. Cerámicos.</i>	22
<i>3.1.1. Materiales Cerámicos Avanzados.</i>	23
<i>3.1.2. Estructuras cristalinas de materiales cerámicos.</i>	24
<i>3.1.3. Síntesis de materiales cerámicos.</i>	26
<i>3.1.4. Mecanosíntesis.</i>	32
<i>3.2. Materiales Magnéticos.</i>	34
<i>3.2.1. Inducción magnética y magnetización.</i>	34
<i>3.2.2. Flujo magnético.</i>	37
<i>3.2.3. Susceptibilidad y permeabilidad magnéticas.</i>	39
<i>3.2.4. Curva de histéresis magnética.</i>	41
<i>3.3. Ferritas.</i>	43
<i>3.3.1. Ferritas con estructura tipo espinela.</i>	43
<i>3.3.2. Ferritas de manganeso (FM).</i>	45
4. Desarrollo Experimental.	46

4.1. Estrategia experimental para la obtención de las FM .	46
4.1.1. Determinación de las condiciones de molienda.	47
4.1.2. Cálculos Estequiométricos.	47
4.1.3. Mecanosíntesis de FM.	47
4.1.4. Compactación de polvos de FM.	48
4.1.5. Sinterización.	48
4.1.6. Caracterización de polvos y compactos.	48
4.1.6.1.1. Caracterización de la estructura cristalina.	48
4.1.6.1.2. Caracterización magnética.	49
4.1.6.1.3. Caracterización de la conductividad eléctrica.	49
4.2. Desarrollo experimental.	50
4.2.1. Ecuaciones estequiométricas.	50
4.2.2. Condiciones de molienda.	51
4.2.3. Determinación de cantidad de precursores dentro del vial.	52
4.2.4. Molienda.	57
4.2.5. Compactación de polvos.	57
4.2.6. Secado y sinterización.	57
4.2.7. Caracterización mediante difracción de rayos X.	57
4.2.8. Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido.	58
4.2.9. Caracterización mediante análisis termogravimétrico.	59
4.2.10. Caracterización para la determinación de distribución de tamaños de partículas DTP.	59
4.2.11. Caracterización de resistencia eléctrica.	59
4.2.12. Caracterización de comportamiento magnética.	60
4.2.13. Caracterización Raman.	60
5. Resultados y Discusión.	61
5.1. Composiciones $MnO-Fe_2O_3$, $Mn_2O_3-Fe_2O_3$ y $MnO_2-Fe_2O_3$.	61
5.1.1. Caracterización de la estructura cristalina.	61
5.1.2. Análisis mediante Raman.	76
5.1.3. Caracterización mediante análisis termogravimétrico.	79
5.1.4. Caracterización eléctrica.	83
5.1.5. Caracterización Morfológica.	84
5.1.6. Caracterización de tamaño de partícula.	89
5.1.7. Caracterización Magnética.	91
5.2. Composiciones $Mn_2O_3-Fe_2O_3-V_2O_3$ y $MnO_2-Fe_2O_3-MoO_2$.	95
5.2.1. Caracterización microestructural.	95

5.2.2. <i>Análisis mediante Raman.</i>	109
5.2.3. <i>Caracterización termogravimétrica.</i>	113
5.2.4. <i>Caracterización eléctrica.</i>	115
5.2.5. <i>Caracterización Morfológica.</i>	116
5.2.6. <i>Tamaño medio de partícula.</i>	121
5.2.7. <i>Caracterización Magnética.</i>	122
6. Conclusiones.	125
Bibliografía.	126

Índice de Figuras.

Figura 1.	Aplicaciones de ferrita de manganeso: a) Magnetrón con $MnFe_2O_4$ para la generación de microondas, b) Estudio para tratamientos de hipertermia localizada en tejidos, c) Inductores.	14
Figura 2.	Estructura Rútilo TiO_2 .	24
Figura 3.	Estructura Espinela $MgAl_2O_4$.	25
Figura 4.	Estructura Granate $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	26
Figura 5.	Representación del método cerámico.	27
Figura 6.	Método Sol-Gel	29
Figura 7.	Representación del método de deposición química en fase de vapor.	30
Figura 8.	Representación del método de transporte químico en fase de vapor.	31
Figura 9.	Representación del método de coprecipitación	32
Figura 10.	Proceso de mecano-síntesis de alta energía.	33
Figura 11.	Líneas de flujo magnético sobre un área perpendicular A.	38
Figura 12.	Orientación de dipolos magnéticos, (a) Ferromagnéticos, (b) Ferrimagnéticos, (c) Antiferromagnéticos, (d) Paramagnéticos y (e) Diamagnéticos.	39
Figura 13.	Inductancia de material magnético al incrementar el campo magnético.	41
Figura 14.	Curva de histéresis magnética.	42
Figura 15.	Estructura tipo espinela $MnFe_2O_4$.	44
Figura 16.	Diagrama de proceso experimental.	46

Figura 17.	Difractogramas de los productos derivados de la composición A con tiempos de molienda de 0 a 9 horas.	62
Figura 18.	Difractogramas de los productos derivados de la composición A con tiempos de molienda de 12 y 16 horas.	63
Figura 19.	Difractogramas de los óxidos $MnFe_2O_4$, FeO , Fe , Fe_2O_3 , MnO y la composición A.	64
Figura 20.	Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición A al cabo de 12 horas de molienda.	65
Figura 21.	Difractogramas de los productos de la composición B con tiempos de molienda de 0 a 9 horas.	66
Figura 22.	Difractogramas de los productos derivados de la composición B con tiempos de molienda de 12 y 16 horas.	67
Figura 23.	Difractogramas de los óxidos $MnFe_2O_4$, Fe , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 y el producto de la composición B después de 12 horas de molienda.	68
Figura 24.	Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición B después de 12 horas de molienda.	69
Figura 25.	Difractogramas de polvos de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ en tiempos de molienda de 0 a 9 horas.	70
Figura 26.	Difractogramas de polvos de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ en tiempos de molienda 12 y 16 horas.	71
Figura 27.	Difractogramas de los óxidos Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 y el producto de la composición C después de 12 horas de molienda.	72
Figura 28.	Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición C después de 12 horas de molienda.	73

Figura 29.	Difractogramas de rayos X de polvos de las composiciones químicas A, B y C al cabo de 12 horas de molienda.	74
Figura 30.	Resultados de Espectrometría Raman en la composición A en molienda en tiempos de 0 a 12 horas.	77
Figura 31.	Resultados de Espectrometría Raman en la composición C en molienda en tiempos de 0 a 12 horas.	78
Figura 32.	Resultados de Espectrometría Raman en las composiciones A, B y C después de 12 horas de molienda.	79
Figura 33.	Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición A en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.	80
Figura 34.	Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición B en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.	81
Figura 35.	Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición C en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.	82
Figura 36.	Resultados de conductividad eléctrica en las composiciones A, B y C	84
Figura 37.	Micrografía correspondiente a la composición A, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h, d) 9h, e) 12h y f) 16h.	86
Figura 38.	Micrografía correspondiente a la composición B, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h y d) 12 h.	87
Figura 39.	Micrografía correspondiente a la composición C, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h y d) 12 h.	88
Figura 40.	Micrografía correspondiente a las composiciones A, B	89

	y C con 12 horas de molienda.	
Figura 41.	Resultados de tamaño medio de partícula en las composiciones A, B y C con 12 horas de molienda.	91
Figura 42.	Curvas de Histéresis de composición A.	91
Figura 43.	Curvas de Histéresis de composición A con tratamiento térmico.	93
Figura 44.	Curvas de Histéresis de composición A, B y C después de 12 horas de molienda.	94
Figura 45.	Difractogramas de las composiciones M05, M10 y M50 molienda en tiempo de 12 horas.	96
Figura 46.	Difractogramas de la composición M50, molienda en tiempos de 9, 12 y 16 horas.	97
Figura 47.	Difractogramas del producto de la composición M50 con 12 horas de molienda, con patrones de MnMoO_4 , FeMoO_4 , MoO_2 , Fe_2O_3 y MnO .	98
Figura 48.	Difractogramas del producto de la composición M50 con 16 horas de molienda, comparado con los patrones MoO_2 , Fe_2O_3 y MnO_2 .	99
Figura 49.	Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición M50 después de 12 horas de molienda.	100
Figura 50.	Difractogramas de la composiciones C y M50 molienda en tiempos de 12 horas.	102
Figura 51.	Difractogramas de las composiciones V05, V10 y V50 molienda en tiempo de 12 horas.	103
Figura 52.	Difractogramas de la composición V50 molienda en tiempos de 9, 12 y 16 horas.	104
Figura 53.	Difractogramas del producto de la composición V50 con 12 horas de molienda, V_2O_3 , MnFe_2O_4 , FeV_2O_4 , Fe_2O_3 y Mn_2O_3 .	104
Figura 54.	Difractogramas de la composición $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	105

	después de 12 horas de molienda.	
Figura 55.	Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición V50 después de 12 horas de molienda.	107
Figura 56.	Difractogramas de la composiciones B y V50 molienda en tiempos de 12 horas.	108
Figura 57.	Difractogramas de polvos de las composiciones A, B y C, M50 y V50 molienda en tiempos de 12 horas.	109
Figura 58.	Resultados de Espectrometría Raman en la composición A, B, C, M50 y V50 después de 12 horas de molienda.	111
Figura 59.	Resultados de Espectrometría Raman de las composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.	112
Figura 60.	Resultados de Espectrometría Raman en la composición V05, V10 y V50 después de 12 horas de molienda.	113
Figura 61.	Resultados de Análisis Termogravimétrico de composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.	114
Figura 62.	Resultados de Análisis Termogravimétrico de composiciones V05, V10 y V50 después de 12 horas de molienda.	115
Figura 63.	Micrografía correspondiente al polvo precursor MoO_2	117
Figura 64.	Micrografía correspondiente a la composición M05 después de 12 horas de molienda.	117
Figura 65.	Micrografía correspondiente a la composición M10 después de 12 horas de molienda.	118
Figura 66.	Micrografía correspondiente a la composición M50 después de 12 horas de molienda.	118
Figura 67.	Micrografía correspondiente al polvo precursor V_2O_3 .	119

Figura 68.	Micrografía correspondiente a la composición V05 después de 12 horas de molienda.	120
Figura 69.	Micrografía correspondiente a la composición V10 después de 12 horas de molienda.	120
Figura 70.	Micrografía correspondiente a la composición V50 después de 12 horas de molienda.	121
Figura 71.	Curvas magnéticas de las composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.	123
Figura 72.	Curvas magnéticas de las composiciones V05, V10 y V50 con 12 horas de molienda.	124

Índice de Tablas

Tabla 1.	Giro de los electrones del nivel 3d en los metales de transición.	36
Tabla 2.	Giro de los electrones del nivel 4d en los metales de transición.	37
Tabla 3.	Pureza de óxidos precursores.	50
Tabla 4.	Ecuaciones estequiométricas.	51
Tabla 5.	Condiciones de molienda.	51
Tabla 6.	Masa molar y densidad de los óxidos precursores.	55
Tabla 7.	Cantidad de masa utilizada de óxidos precursores en cada composición.	56
Tabla 8.	Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en las composiciones A, B y C.	75
Tabla 9.	Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en la composición M50.	101
Tabla 10.	Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en la composición V 50.	107
Tabla 11.	Valores de Conductividad Eléctrica en la composiciones M50 y V50 con tiempo de molienda de 12 horas.	115
Tabla 12.	Valores modales de tamaño de partícula en las composiciones M05, M10, M50, V05, V10 y V50 con tiempo de molienda de 12 horas.	122

Resumen.

Se estudió el proceso para obtener la ferrita de manganeso MnFe_2O_4 mediante mecanosíntesis a partir de mezclas de polvos de tres composiciones diferentes; $\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$. Se utilizó un molino de bolas de alta energía, en el que se introdujeron los polvos precursores, la molienda se realizó a temperatura ambiente en atmósfera de aire, durante intervalos de tiempo que oscilaron entre 0 y 16 horas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido, difracción de luz láser, análisis termogravimétrico, medición de conductividad eléctrica y análisis magnético. Los resultados obtenidos de la caracterización permitieron comparar las tres composiciones de polvos, de esto se concluye que se logra la síntesis de la ferrita con la utilización del MnO. Se discute la síntesis de la ferrita de manganeso y la variación de sus propiedades eléctricas y magnéticas al variar el tiempo de molienda en los polvos, se obtuvieron partículas con morfología irregular, por otro lado se observan variaciones de masa en las curvas de análisis termogravimétrico (debido a la presencia de nuevas fases que se forman durante los distintos tiempos de molienda), asimismo se observó contaminación por Fe debida al deterioro de los medios de molienda, así como el aumento de la formación de fases no deseadas después de 16 horas de molienda. Finalmente se analizó el efecto del V_2O_3 en la composición de $\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ y el efecto del MoO_2 en la mezcla $\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ al cabo de 12 h de molienda.

Abstract

Synthesis process was studied for obtain manganese ferrite MnFe_2O_4 by mechanosynthesis, the process start with mixtures of powders on three different compositions; $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In the process was used a ball mill of high energy, which introduced the precursor powder, milling was performed at room temperature in air atmosphere during intervals of time ranging from 0 to 16 hours. Materials were characterized using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, laser light scattering, thermogravimetric analysis, measurement of electrical conductivity and magnetic analysis. The results of characterization compared the three compositions of powders, it was concluded that achieved the synthesis of ferrite with the use of MnO. Here was presented the discussion of the synthesis of manganese ferrite and the variation of electrical and magnetic properties by varying the milling time, the results showed particles were irregular morphology, weight variations were observed in the thermogravimetric analysis (due to the presence of new phases formed during the different times of milling), also Fe contamination was observed due to the deterioration and the increased formation of unidentified phases after 16 hours of milling. Finally was examined the effect of V_2O_3 in the composition of $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and the effect of MoO_2 on $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the mixture after 12 h of milling.

1.- Introducción.

Desde la antigüedad se ha hecho uso de los materiales cerámicos¹, en un inicio se utilizaron materiales de arenas, rocas, arcillas², pero a medida que se estudian, controlan y mejoran los procesos y los materiales, han surgido nuevos productos, lo que ha llevado a crear clasificaciones que permitan ubicar a los diferentes tipos de cerámicos de acuerdo a sus características y aplicaciones². Ante la gran diversidad de materiales cerámicos se ha tenido la necesidad de establecer varias clasificaciones, una de las cuales los divide en dos grandes grupos: los materiales cerámicos tradicionales y los materiales cerámicos avanzados⁵, dentro de estos últimos hay una diversidad de materiales que presentan propiedades o comportamientos de interés asociados a la conductividad eléctrica, al magnetismo, la óptica, a las altas temperaturas, al desgaste^{2,6}, por mencionar algunos, este tipo de propiedades permiten utilizar a los cerámicos en dispositivos como lo son: equipos de alta fidelidad, hornos de altas temperaturas, usos en la industria aeronáutica, en sistemas de comunicación, dispositivos de microondas (Figura 1), sistemas de computo para el almacenamiento de información^{1,2,6}, en aplicaciones médicas⁴, sistemas de control⁷.



Figura 1. Aplicaciones de ferrita de manganeso: a) Magnetron con MnFe₂O₄ para la generación de microondas, b) Estudio para tratamientos de hipertermia localizada en tejidos, c) Inductores.

Dentro de los materiales cerámicos se encuentran diversos tipos que presentan cierto comportamiento magnético donde la respuesta magnética en ocasiones se ve modificada por la composición química y/o estructura atómica, una de estas agrupaciones de materiales se denominan ferritas⁶, este grupo se caracteriza por contener en su fórmula estructural elementos de hierro y oxígeno⁸, los cuales están enlazados con uno o varios metales².

La aplicación de estos materiales está condicionada de acuerdo a su respuesta magnética, su costo, la resistencia a la corrosión, la resistencia eléctrica a distintas temperaturas,^{1,9} por ejemplo en el caso de las ferritas utilizadas en los cargadores de teléfonos celulares y reproductores de música, su bajo costo es fundamental para ser competitivo en ese tipo de mercado, mientras que en sistemas satelitales o de transbordadores espaciales se requiere que adicionalmente puedan soportar temperaturas altas y bajas¹, ser resistente a la corrosión, alta captación o emisión de señales, dispositivos de menor peso, menores tamaños⁸. La respuesta magnética de los distintos tipos de ferritas puede ser amplia y presentar diferentes elementos en su composición, debido a lo anterior ha surgido la necesidad de clasificarlas. Las ferritas se clasifican de acuerdo a su estructura atómica en tres tipos: ferritas espinela, ferritas tipo granate y ferritas hexagonales⁸. En este trabajo se estudian las ferritas de manganeso con estructura espinela, estando constituidas por una composición de manganeso, hierro y oxígeno. La obtención de este tipo de ferritas se ha dado por diferentes tipos de síntesis como son: sol-gel, co-precipitación, mecano-síntesis, micro-ondas, reacción en estado sólido^{9,10,11}, siendo la mecano-síntesis un método sencillo utilizado en las últimas décadas, ha mostrado ser un camino adecuado en la síntesis de materiales, en el que la reacción se da con aporte de energía mecánica. Un proceso en particular es la molienda de alta energía, en donde mediante la utilización de un molino Spex en el que se colocan viales, los que en su interior contienen bolas que impactan contra los polvos precursores y provocan la reacción química, esta energía puede acumularse en forma de deformación plástica de los cristales, producción de defectos cristalinos y generación de nuevas superficies. Lo anterior produce en los precursores o reactivos regiones de especial reactividad química que facilitan los

procesos de movimiento atómico y formación de nuevas estructuras cristalinas en estado sólido a temperatura ambiente.¹² Según el sistema y condiciones de activación de este método de síntesis, se produce una reacción en fase sólida durante la molienda a temperatura ambiente¹¹ que induce cambios estructurales significativos, con la utilización de este método la temperatura necesaria para llevar a cabo ciertas reacciones puede ser alrededor de 20 °C^{11,13}. Este método de síntesis es relativamente nuevo y se ve afectado por cualquiera de las siguientes condiciones: el tipo de molino que se utiliza, el número de bolas, la cantidad de polvos¹² y en ocasiones simplemente el hecho de utilizar un molino doble a pesar de tener el mismo vial y las mismas esferas, puede ocasionar diferencia en la síntesis, hay un gran camino por recorrer con este método para explicar la diferencia en las propiedades de los materiales, entender porque se dan algunas reacciones no esperadas, o bien en ocasiones de una manera muy simple se da la reacción, también es un método sencillo que puede dar lugar a la síntesis de materiales que presentan bajas temperaturas de descomposición. Una de las ventajas de la mecano-síntesis en los cerámicos es que no se requieren temperaturas elevadas para lograr sintetizarlos (más de 800 °C)⁹. Como ocurre con algunas técnicas de procesamiento, la mecano-síntesis en ocasiones puede producir modificaciones en las propiedades eléctricas y/o magnéticas, lo cual resulta de interés para efectuar trabajos de investigación. Con base en lo anterior resulta evidente que la caracterización estructural es fundamental para evaluar la posible obtención de la ferrita, así como las caracterizaciones necesarias para determinar la respuesta eléctrica, magnética, la morfología, el tamaño de partícula y su respuesta termogravimétrica.

Las ferritas de manganeso, zinc, cobalto y níquel, han resultado de interés para diversos autores,¹³ sin embargo no fue posible al iniciar este trabajo encontrar trabajos relacionados que incluyeran elementos tales como el vanadio y el molibdeno, los cuales presentan en su último nivel de configuración electrónica giros de electrones impares, lo que pudiera permitir una variación en el nivel de inducción de las ferritas. En ese sentido en este trabajo se presentan los resultados del producto al agregar vanadio a las ferritas de manganeso para

evaluar los cambios en los valores de inducción y conductividad eléctrica, así como los cambios estructurales que pudiera ocasionar, de la misma manera se estudia la composición $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada con molibdeno, esperando un efecto favorable del molibdeno de acuerdo a su estado de oxidación.

Para facilitar la comprensión de este trabajo, se ha dividido en dos actividades principales, la primera es la mecano-síntesis y caracterización de la ferrita MnFeO_4 , usando como precursores polvos de tres óxidos de manganeso diferentes: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , y el óxido de hierro del tipo Fe_2O_3 . La segunda actividad consistió en evaluar el efecto del molibdeno y el vanadio en su calidad de elementos dopantes. Los viales y las bolas utilizadas fueron de las mismas dimensiones y materiales en todos los casos, trabajando con un molino de alta energía.

1.1. Justificación.

En la actualidad es muy amplio el uso de materiales magnéticos, por su relevancia tecnológica las ferritas con estructura espinela siguen siendo un tema de investigación, entre otras situaciones debido a su respuesta magnética combinada con su baja conductividad eléctrica, lo que las hace propicias para su aplicación en sistemas de alta frecuencia, dispositivos de micro-ondas, antenas, usos médicos. Su obtención por medio de mecano-síntesis adquiere relevancia en los últimos años debido a que esta técnica ha mostrado que es posible obtener materiales nanoestructurados en algunos casos con tamaños de partícula nanométricos, lo que confiere al material propiedades magnéticas diferentes, o incluso aún sin obtener esas escalas de tamaños se observan propiedades distintas simplemente por el método de síntesis utilizado, actualmente se producen comercialmente este tipo de ferritas aplicando temperaturas superiores a los $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ¹¹, situación que se puede evitar al obtenerlas a temperatura ambiente mediante el proceso de mecano-síntesis reduciendo el consumo de energía.

Tanto el vanadio como el molibdeno presentan en su último nivel de configuración electrónica giro de spin impar, esta configuración sugiere facilidad de inducción del

material al utilizar los elementos antes mencionados, aunado a que en la revisión bibliográfica no se encontró reportes de ferritas de manganeso dopadas con vanadio o molibdeno.

1.2. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar los productos obtenidos al usar el método de mecano-síntesis, esperando obtener la ferrita $MnFe_2O_4$ a partir de la mezcla de los óxidos precursores; $MnO+Fe_2O_3$, $Mn_2O_3+Fe_2O_3$, $MnO_2+Fe_2O_3$, evaluando distintos tiempos de molienda, registrando y evaluando las variaciones de los productos de las diferentes composiciones en propiedades magnéticas, eléctricas, térmicas, las posibles modificaciones en morfología, estructura y tamaño de partícula, también se estudian los resultados al utilizar los dopantes V^{3+} y Mo^{4+} , en las mezclas $Mn_2O_3-Fe_2O_3-V_2O_3$ y $MnO_2-Fe_2O_3-MoO_2$

1.3. Objetivos particulares.

A) Evaluar el efecto del tiempo de molienda desde 0 hasta 16 horas sobre el proceso de síntesis para la obtención de $MnFe_2O_4$, partiendo de las mezclas de polvos de $MnO+Fe_2O_3$, $Mn_2O_3+Fe_2O_3$, $MnO_2+Fe_2O_3$.

B) Caracterizar los polvos obtenidos en el tiempo de molienda con mayor porcentaje de la fase $MnFe_2O_4$, empleando DRX, DTP, ER, MEB, TGA, magnetómetro y mili óhmetro.

C) Evaluar la variación sobre las propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y morfológicas de la composición $Mn_2O_3+Fe_2O_3$ ante la presencia del catión V^{3+} .

D) Evaluar la variación sobre las propiedades magnéticas eléctricas, estructurales y morfológicas de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ ante la presencia del catión Mo^{4+} .

2. Antecedentes

El fenómeno del magnetismo se conoce desde hace miles de años. Las manifestaciones conocidas antiguamente son las que corresponden a los imanes naturales o bien conocidos como piedras imán, un ejemplo es la magnetita¹⁴. Posteriormente los griegos reflexionaron sobre las propiedades de atracción de la magnetita¹⁴, mientras que más al oriente los antiguos chinos conocieron las piedras con el poder de atraer el hierro¹⁵, pero no fue hasta más de veinte siglos después que las primeras descripciones de fenómenos magnéticos pasan a la etapa científica con la obra “De Magnete” publicada por William Gilbert de Colchester, quien deduce las propiedades de atracción de los polos opuestos y propuso una explicación a lo observado¹⁴.

El estudio de materiales magnéticos continuó hasta finales del siglo XIX en donde se manejaban las aleaciones de hierro, pero solo hasta el año 1909 Hilpert presenta el primer estudio sistemático entre la composición química y las propiedades magnéticas, ocupando ferritas de estructura espinel, de manganeso, de cobre, de níquel, cobalto, magnesio y zinc. Hilpert tenía la idea de tener núcleos de ferrita, pero fue hasta 20 años después en Francia, cuando Foriester inicio sus estudios químicos en preparación de varias ferritas y la medición de su magnetización de saturación, así como la temperatura de Curie³. En 1932 en Japón los investigadores en química Kato y Takei hicieron dos descubrimientos importantes relativos a ferritas, cuando ellos median la temperatura de Curie en ferritas, se dieron cuenta que al tener una solución sólida de magnetita y ferrita de cobalto, se magnetizaban fuertemente a 300 °C. Esta ferrita magneto de composición $Fe_3O_4 \cdot 3CoFe_2O_4$, fue comercializada bajo el nombre de “OP MAGNET” en el año de 1935, mientras que en los Estados Unidos de América fue llamado “Vectolite”. El segundo hallazgo fue cuando los investigadores mezclaron una gran cantidad de ferritas tipo espinela normal, con prácticamente nula magnetización, con ferritas espinela inversa con alta magnetización. Sorpresivamente encontraron que la permeabilidad de esas ferritas mixtas, tuvo

un valor de varias decenas de veces mayor, lo anterior dio lugar al nacimiento de núcleos de ferritas, en aquel tiempo las ferritas evaluadas de Cu-Zn fueron los mejores materiales para los núcleos³.

Posteriormente en Nueva Zelanda se presentó el trabajo de Verway y Heillmann, quienes estudiaron la distribución de iones sobre los sitios tetraédricos y octaédricos en los arreglos estructurales tipo espinela, otra aportación notable es la de Snoek quien con trabajos desde 1935 explica en su libro publicado en 1947, que entre las ferritas Mn-Zn y Ni-Zn se observan excelentes propiedades magnéticas, en ese momento predice que aquellas ferritas tendrían un importante impacto como materiales electrónicos³. Para el año 1952 la aplicación de ferritas se extiende a dispositivos de microondas. Un par de años después, en el año 1954 Albers-Schoenberg trabajó con ferritas de Mn-Mg, relacionado aplicaciones en memorias, con manejo de histéresis. La aplicación de ferritas en los dispositivos magnetoópticos se presentó en 1969 con contribución de Dillon. En este tiempo y después la gran cantidad de equipos electrónicos que se desarrollaron con ferritas y se distribuyeron a lo largo del mundo, han favorecido la utilización de las mismas. Debido a lo anterior se ha referenciado como la época de oro de las ferritas del año de 1935 al año 1970, debido al gran desarrollo y avance en ferritas.

Para la síntesis de cerámicos se tienen registrados diferentes métodos de obtención ¹⁶, sin embargo el uso de la mecano-síntesis ha sido amplio desde la década de 1970, con los trabajos de Boldirev, aumentando los reportes en la década de 1980¹².

En el año 2005 se publicó la síntesis de partículas nanométricas de $MnFe_2O_4$ utilizando el proceso de molienda mecánica, el trabajo presenta la reducción entre el Fe_2O_3 y el hierro, reportando 80% en mol la proporción de la ferrita en el producto¹⁷.

Un año después en el 2006 se obtienen magnetos permanentes de Mn-Al, estos son materiales nanoestructurados tal como lo muestra el artículo de Qi Zeng¹⁸.

En ese mismo año en el trabajo de Vladimir y colaboradores se presenta la síntesis de partículas de tamaño nanométrico de ferritas de magnesio, utilizando el proceso de mecano-síntesis, explicando que debido al proceso se tienen propiedades magnéticas asociadas a la distribución aleatoria de los cationes¹⁹, en el año de 2007 aplica tratamiento térmico al proceso de Mecano-síntesis para relajar su estado estructural y magnético²⁰.

En el año 2010 se ha utilizado el proceso mecanoquímico como un proceso de activación, Robert Freitas ha logrado obtener la primer estructura diamante por este método y ha patentado el proceso de Mecano-síntesis Diamante (DMS), también se trabajan materiales compuestos como lo refiere Polyakov, se presentó la síntesis de ferrita de calcio con estructura ortorrómbica cuyo autores son Berchmans y compañeros, Yang H presenta estudio de ferritas de manganeso con aplicaciones en Resonancia Magnética, bajo tal situación el proceso de mecano-síntesis sigue siendo un tema de estudio y de uso en la síntesis de materiales.

3. Marco Teórico

3.1. Materiales Cerámicos.

Las cerámicas y los vidrios representan algunos de los materiales para ingeniería más antiguos y durables ante el ambiente. El uso de materiales cerámicos se remonta a miles de años, junto con el de las piedras y la madera. Se empezaron a utilizar sobretodo en zonas donde escaseaban los materiales pétreos.

Los primeros ladrillos eran de arcilla mezclada con paja y secados al sol y se colocaban estando húmedos, por lo que se unían unos a otros solo por efecto de la presión. Se fabricaban con arcillas (sílice, óxido de aluminio y agua) por la gran plasticidad que estas tienen. En la década del 2000 los materiales cerámicos han permitido avances en la industria aeroespacial, electrónica, telecomunicaciones, médica, automotriz y de energía entre otros.

El término “cerámica” proviene de la palabra griega “keramikos”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción⁶.

Los cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un cerámico que tiene átomos metálicos (aluminio) y no metálico (oxígeno). Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tiene baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica y elevada resistencia a la compresión. Aunque la mayoría de los productos cerámicos son buenos aislantes eléctricos y térmicos, el SiC y el AlN tienen conductividad térmica parecida a las de los metales. Los productos cerámicos como el FeO y el ZnO, son

semiconductores y, además, han sido descubiertos materiales superconductores como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^{2,8}.

3.1.1. Materiales Cerámicos Avanzados.

Los cerámicos estructurales avanzados están diseñados para optimizar las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. A fin de alcanzar estas propiedades, se requiere en comparación con la cerámica tradicional, un control excepcional de la pureza, del procesamiento y de la microestructura. Se utilizan técnicas especiales para conformar estos materiales en productos útiles⁵.

Muchos de los cerámicos avanzados empiezan en forma de polvo, se mezclan con un aglutinante para mejorar su composición, y se prensan para lograr la forma requerida, una vez que se tiene el compacto después de prensar, se sinteriza para lograr la difusión de átomos y con ello disminuir la porosidad².

En algunos casos, particularmente en cerámicos avanzados, el conformado por compactación de polvos se efectúa a altas temperaturas, mediante prensas con moldes calientes o por compresión isostática en caliente. En este proceso los polvos se llevan en recipientes metálicos; entonces se calientan y compactan simultáneamente en un recipiente con gas inerte a presión⁶.

Los cerámicos avanzados incluyen los carburos, los boruros, los nitruros y los óxidos. Generalmente estos materiales se seleccionan tanto por sus propiedades mecánicas como físicas a altas temperaturas^{1,8}.

Un extenso grupo de cerámicos avanzados se usa en aplicaciones no estructurales, aprovechando sus propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, su buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, su capacidad de servir como sensores en la detección de gases peligrosos y por ser adecuados para dispositivos de prótesis y otros "componentes de repuesto para el ser humano"².

3.1.2. Estructuras cristalinas de materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos de acuerdo con su composición, presentan ciertas propiedades como son; resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, propiedades piezoeléctricas, magnéticas y conductividad eléctrica. En la mayoría de ocasiones estas propiedades se pueden relacionar con el arreglo estructural que presentan los cerámicos, que le confiere al material esas propiedades específicas^{1,2,6,7}. Existe una gran diversidad de estructuras cristalinas, como lo son: perovskita, cloruro de sodio, blenda de zinc, fluorita, antilfluorita, cloruro de sodio, rútilo, espinela, granate, coridon. A continuación se describen algunas estructuras cristalinas que se relacionan con el tema de estudio, las cuales son rútilo, espinela y granate.

Estructura tipo rútilo.

La celda unidad es tetragonal (Figura 2), con coordinación 6:3 para catión y anión, respectivamente (octaedro y triángulo). Esta estructura tiene cadenas paralelas de octaedros en sus orillas que dan lugar a una estructura cristalina prismática, esta estructura presenta números de coordinación 4, 6 y 8²¹.

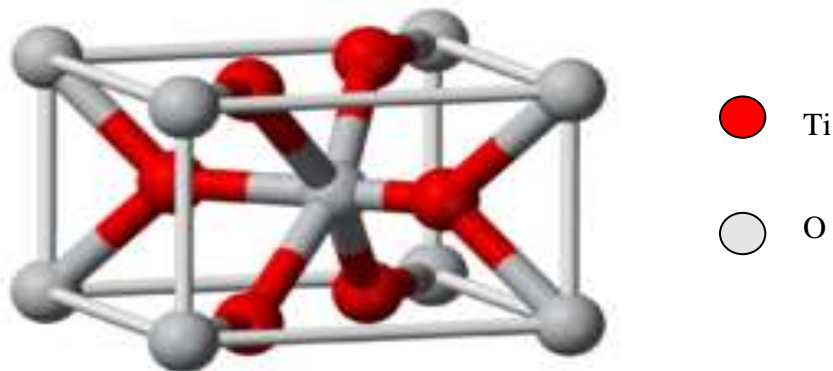


Figura 2. Estructura Rútilo TiO_2

Estructura espinela

La estructura espinela típica del MgAl_2O_4 se puede visualizar en la figura 3, presentando dos sitios octaédricos y un tetraédrico. En cada uno de estos sitios menores se localizan iones de oxígeno, los sitios se encuentran en las posiciones normales de una red cúbica centrada en las caras. Dentro de la estructura cúbica existe la formación de cubos pequeños, en los que están presentes cuatro sitios intersticiales octaédricos y ocho sitios intersticiales tetraédricos, de los cuales los cationes ocupan tres. En la estructura espinela normal los iones bivalentes ocupan sitios tetraédricos y los trivalentes, los octaédricos. En la espinela inversa, el ion bivalente y la mitad de los iones trivalentes se localizan en los sitios octaédricos. Esta estructura la tiene muchos cerámicos eléctricos y magnéticos importantes, incluyendo el Fe_3O_4 ^{1,7,21}.

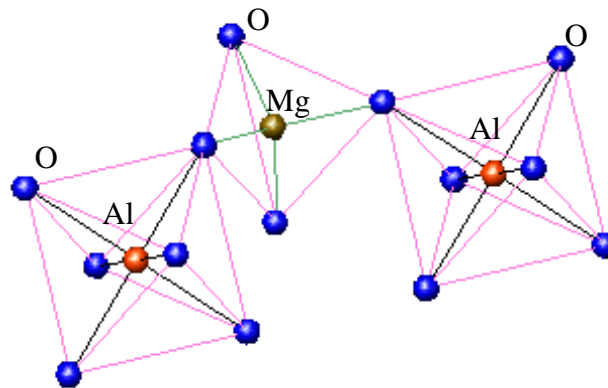


Figura 3. Estructura Espinela MgAl_2O_4

Estructuras tipo granate

La formula general es $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{ZO}_4)_3$ (Figura 4), es una estructura cúbica con tres sitios de coordinación, el sitio X corresponde a un catión divalente (Fe^{2+} , Mg^{2+}), mientras que el sitio Y representa un catión trivalente (Fe^{3+} , Cr^{3+}) en un arreglo octaédrico/tetraédrico por el anión $(\text{ZO}_4)^{4-}$ ($\text{SiO}_4)^{4-}$, una característica de esta

estructura cristalina es que acepta una gran variedad de sustituciones iónicas, acepta muy bien las tierras raras, es utilizada en dispositivos de microondas, dispositivos ópticos, la estructura tiene un ordenamiento magnético que le ayuda a utilizarse en productos que operen en altas frecuencias²¹.

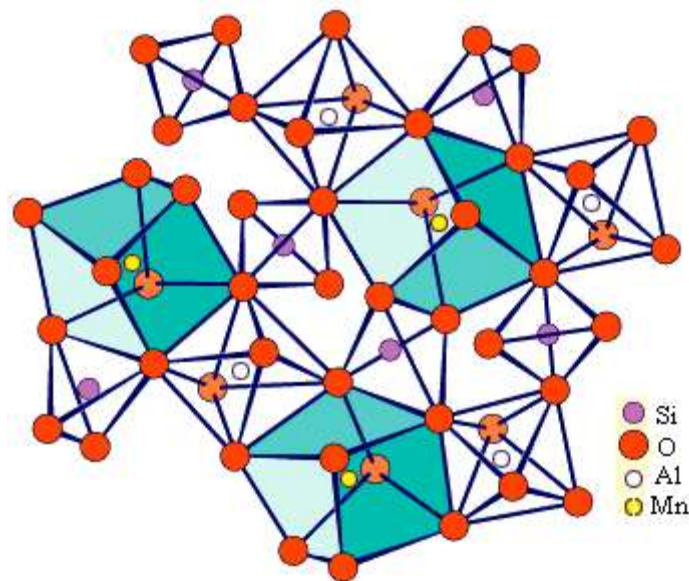


Figura 4. Estructura Granate $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$

3.1.3. Síntesis de materiales cerámicos.

Existen diferentes procesos de síntesis de cerámicos, algunos son de aplicación comercial, mientras otros son a nivel de laboratorio, cada uno de ellos puede ser de importancia de acuerdo a la necesidad que se tiene en función de sus propiedades físicas, tiempo de síntesis, resistencia térmica, propiedades químicas, costo, volumen de producción, o bien de acuerdo a las propiedades de los óxidos o carbonatos precursores, por ejemplo si se quisiera utilizar un método de síntesis dentro de los cuales se utilice el MnO_2 , hay que tomar en cuenta que no puede utilizarse un método en el cual se utilicen temperaturas mayores a $535^{\circ}C$, pues este óxido se descompone a partir de esta temperatura²².

Método Cerámico.

Consisten en calentar en una cámara, sólidos entremezclados a temperaturas que en ocasiones superan los 1200 °C, provocando la reacción para la síntesis del producto deseado, la figura 5 representa el método^{11,23}.

Para alcanzar temperaturas elevadas normalmente se utilizan hornos de resistencia eléctrica, técnicas de arco o incluso láseres²⁴. Las reacciones en estado sólido suelen ser lentas, los sólidos obtenidos no son habitualmente homogéneos. Este método es utilizado a nivel industrial debido a los volúmenes que se pueden manejar al reaccionar en condiciones de alta temperatura, hay que tomar en consideración las altas temperaturas utilizadas en este proceso y las diversas etapas del proceso^{23,11}.

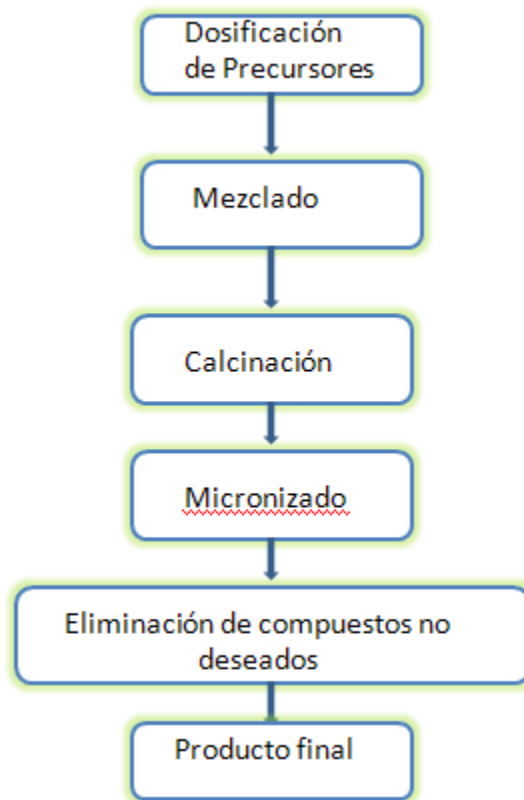


Figura 5. Representación del método cerámico

Síntesis por Micro-ondas.

Este procedimiento se ha utilizado recientemente para la preparación de óxidos metálicos, la única condición es determinar que los óxidos reaccionaran con la utilización de micro-ondas, ya que no todos los materiales reaccionan en este proceso. Inicialmente se utilizaron hornos de microondas domésticos, pero la técnica se ha perfeccionado. El principio se basa en que el campo eléctrico alterno de las microondas puede actuar sobre un sólido o un líquido de dos formas: mueve las partículas cargadas produciendo una corriente eléctrica oscilante; la resistencia a tal movimiento se traduce en la liberación de calor de conducción²⁵.

Método Sol Gel

En este método se utiliza una suspensión coloidal (sol) de partículas en un líquido. Un gel es un sólido semirígido en el que el disolvente está embebido en una red de material que es coloidal (un sol concentrado) o polimérico.

Para sintetizar sólidos se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores, y permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización, en la figura 6 se muestra el esquema⁶.

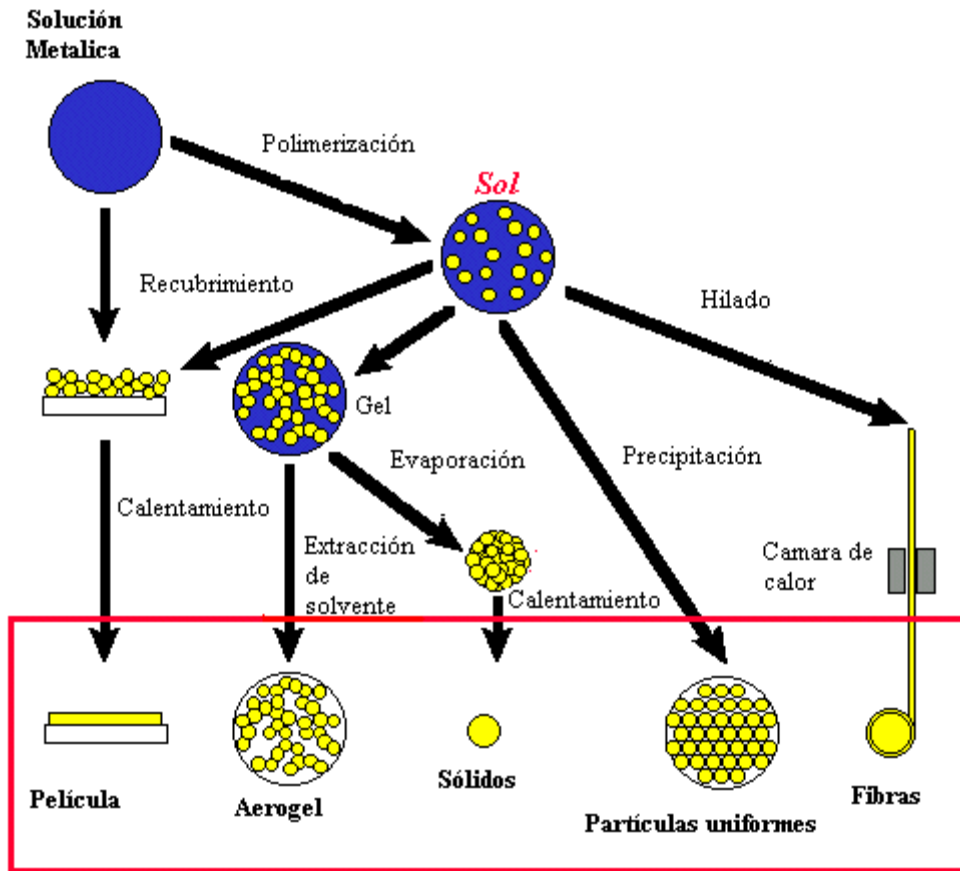


Figura 6. Método Sol-Gel

Método del Precursor.

En este método se mezclan los componentes sólidos formando un sólido-precursor en el que los compuestos se encuentran en las cantidades estequiométricas para la obtención del sólido. Se puede recurrir al método de disolución sólida precursora: partir de compuestos isoestructurales con un anión común, de modo que formen una serie continua de disoluciones sólidas.

En este método se evitan problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto, las temperaturas suelen ser menores a los del método cerámico²³.

Método Hidrotermal.

El procedimiento inicial consiste en calentar los reactivos en un recipiente cerrado (autoclave) con agua. La presión aumenta y el agua permanece líquida por encima de su temperatura de ebullición normal (agua supercalentada). Las temperaturas son inferiores a las necesarias en el proceso cerámico. El principio del uso del agua es la auto-ionización (en sustancias de NaCl, KCl y NH₄Cl las reacciones suelen acelerarse)^{12,24}.

Deposición Química en fase gaseosa (C V D)

Se preparan compuestos mediante la reacción provocada entre los vapores de óxidos metálicos, nitruros que se ponen en contacto con un sustrato (ver figura 7), al estar en contacto con el sustrato se promueve la reacción y se da lugar a la síntesis del compuesto, presentando difusión superficial en el sustrato, normalmente debido a la formación del compuesto se forman vapores ocasionados por el desprendimiento de elementos o compuestos del sustrato. Lo esencial del método consiste en mezclar materiales de partida volátiles a una temperatura adecuada y hacer reaccionar con el sólido^{26,27}.

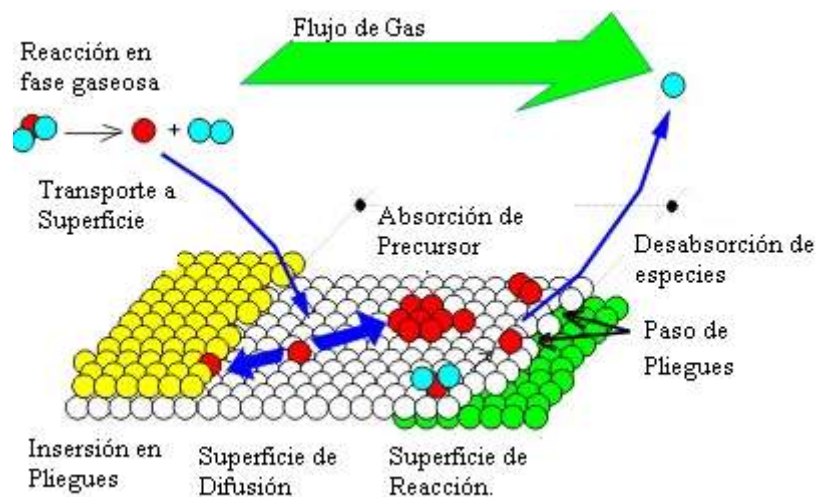


Figura 7. Representación del método de deposición química en fase de vapor.

Transporte Químico de Vapor (C V T)

En el método C V T uno o varios sólidos interaccionan mediante el transporte de compuestos volátiles, depositándose un producto sólido desde una zona de temperatura T_1 en una zona distinta a temperatura T_2 . El procedimiento se utiliza tanto para preparar compuestos como para hacer crecer cristales a partir de polvos o cristales menos puros²⁸.

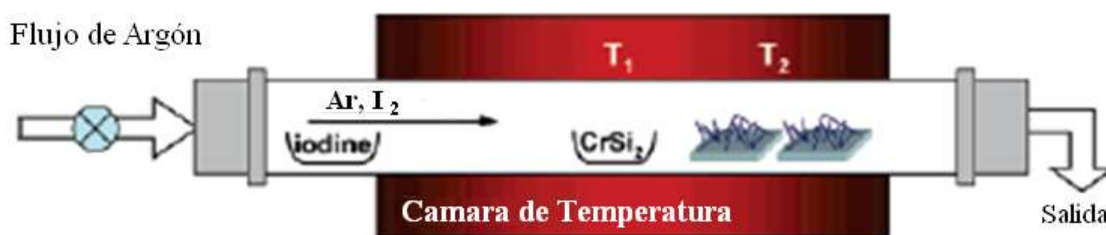


Figura 8. Representación del método de transporte químico en fase de vapor.

Coprecipitación.

Este método de síntesis utiliza un medio acuoso, el método requiere para la síntesis de cerámicos el estado iónico del medio acuoso con los materiales como óxidos, nitratos u oxalatos que son agregados como se muestra en la figura 9, se requiere otro compuesto base, se mezclan en cantidades estequiométricas y la síntesis se lleva a cabo en el medio acuoso con la aparición de precipitados, el método requiere tener control sobre el pH, la temperatura y las cantidades agregadas de compuestos^{24,29}.

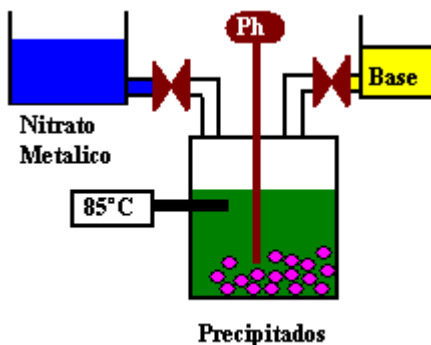


Figura 9. Representación del método de coprecipitación

3.1.4. Mecanosíntesis.

Los métodos mecanoquímicos son ampliamente utilizados para la síntesis de compuestos, el método de activación mecánica consiste básicamente en la molienda continua de los reactivos de partida utilizados en algunas ocasiones en el método cerámico y al igual que este método clásico, se puede realizar la reacción en estado sólido (Figura 10). Se ha comprobado que la activación mecánica de los sólidos cambia su reactividad, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación para que se den ciertas reacciones químicas, así al manejar únicamente sustancias en estado sólido, cambia la naturaleza del producto, el estado iónico se ve modificado, una de las ventajas de utilizar reacciones de fase sólida se debe a los requerimientos ecológicos, evitando el desecho de sustancias ácidas o compuestos secundarios que contengan plomo o zinc entre otros que contaminan los suelos, contribuyendo con este método al ahorro de agua, evitando contaminar con fluidos¹².

La activación mecánica de mezclas de compuestos provoca la dispersión de sólidos y su deformación plástica. Esos procesos causan la generación de defectos en el sólido, acelerando la migración de defectos en las partículas, incrementando el número de contacto entre ellas, y renovando la superficie de contacto. Normalmente el proceso de mecano-síntesis se caracteriza por un crecimiento de partícula debido a la dispersión, deformación y unión de los

compuestos, posteriormente a ello al tener partículas de mayor tamaño y al continuar el impacto de las bolas contra las partículas, se ocasiona que disminuya el tamaño de partículas por el desprendimiento de las secciones fracturadas previamente, generándose nuevas caras en las que se tiene una superficie nueva de contacto que facilitara la reacción. Por otro lado algunos procesos mecanoquímicos se hacen en estado líquido y se llega a utilizar alcohol para obtener tamaños más homogéneos y reducir la energía de activación, esto dependerá del producto que se desea obtener y sus características deseadas^{12,17}. La mecano-síntesis al tratarse de un proceso de aportación de energía mecánica, puede crear dislocaciones, vacancias, aunado al efecto producido por el tamaño de partícula que en ocasiones puede ser nanométrico, por lo que en este proceso se modifican tanto las propiedades eléctricas, magnéticas, e incluso se tiene referencia que debido a la deformación se pueden presentar cambios de fase, todo ello hace que la mecano-síntesis sea un tema de interés en la síntesis de materiales^{10,11,17}.

El tipo de molino a utilizar, los materiales precursores, el número de horas de molienda, el tamaño de bolas, la relación en peso bolas-polvo, el material de las bolas y contenedores, la consideración de radio atómico de los precursores, son fundamentales en el proceso para alcanzar o no un producto deseado, en ocasiones es difícil predecir que compuesto se obtendrá, pues el acomodo de cationes puede ser diferente al esperado, sin embargo hay condiciones que nos indican la viabilidad de la difusión en estado sólido y la formación del producto deseado^{12,16}.



Figura 10. Proceso de mecano-síntesis de alta energía.

Un punto importante a tomar en cuenta es el tipo de enlace atómico, el cual puede requerir mayor o menor energía para la ruptura de enlace del material utilizado, en algunas ocasiones el agua puede ayudar a disminuir esta energía de ruptura de enlace, un ejemplo es el SiO₂, que sin agua requiere una energía de 418 KJ/mol, mientras que con agua solo requiere de 92 KJ/mol¹².

Ventajas del método comparado con el comúnmente empleado de estado sólido.

Estabilización de fases que por otros métodos resultarían metaestables.

Reacciones químicamente limpias.

Mayor facilidad de procesado.

Mejoría de propiedades mecánicas y magnéticas del material.

Ahorro energético en las síntesis.

3.2 Materiales Magnéticos.

Los materiales magnéticos han existido desde la antigüedad, debido al interés sobre estos materiales, es necesario aprender los conceptos y conocimientos de las bases del comportamiento magnético que pueden ayudar a una mejor selección de material para aplicaciones en sistemas de comunicación, motores de inducción, aplicaciones médicas, entre otros. Debido a las investigaciones que se han realizado resulta ser un tema amplio del cual existen libros dedicados solo a este tema, para lograr relacionar los materiales magnéticos con sus propiedades, síntesis, composición y aplicaciones, se presentan a continuación conceptos básicos relativos al magnetismo.

3.2.1 Inducción magnética y magnetización.

Cuando un campo magnético (H), es aplicado a un material, la respuesta del material es llamado inducción magnética (B). La relación entre B y H es una

propiedad del material, la cual esta en función de la permeabilidad magnética, siendo esta ultima la capacidad de una sustancia para permitir hacer pasar dentro de sí campos magnéticos. En algunos materiales (en el vacío) B es una función lineal de H. A continuación se muestra la ecuación que relaciona el campo magnético con la inducción del material².

$$B=\mu_0(H+M) \quad \text{Ec.1.}$$

En donde M es la magnetización del medio y μ_0 es la permeabilidad del vacío. La magnetización es definida como el momento magnético (m) por unidad de volumen. El momento magnético es una propiedad de las partículas, en el que un vector se forma debido a las cargas eléctricas que circulan alrededor del núcleo de los átomos, pero también existe el momento magnético que se debe a el giro sobre el propio eje del electrón.

$$M=m/V \quad \text{Ec.2.}$$

En la ecuación anterior M (magnetización) es una propiedad del material, y depende de los momentos magnéticos individuales de los iones, átomos o moléculas constituyentes y como estos momentos dipolares actúan entre ellos⁷.

El comportamiento magnético de los materiales se puede asociar con la estructura atómica y el giro del electrón. Los electrones en los átomos giran alrededor del núcleo, además de girar el electrón sobre su propio eje, causando momentos magnéticos diferentes². El momento magnético de un electrón debido a su giro se conoce como el magnetón de Bohr (M_B)⁶. Siendo este una constante definida por la siguiente ecuación:

$$M_B= qh / (4\pi m_e) = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2 \quad \text{Ec.3}$$

Donde q es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m_e es la masa del

electrón²¹.

Tomando en cuenta el principio de exclusión de Pauli se puede observar la condición magnética de los elementos, este principio menciona que dos electrones con el mismo nivel de energía deben tener giros opuestos, lo que ocasiona la cancelación de momentos magnéticos (uno hacia arriba ↑ y otro hacia abajo ↓). El segundo efecto es que se cancelan entre sí los orbitales, por esa razón una capa llena presente en gran parte de los materiales no presentan un campo magnético neto. Solo algunos elementos, como los de transición, los lantánidos y los actínidos presentan un momento magnético neto. Puesto que sus niveles de energía contienen niveles de energía impar⁷. En la tabla 1 se muestran los giros de electrones de los elementos que corresponden a los metales de transición.

Tabla 1. Giro de los electrones del orbital 3d en los metales de transición.

Elemento	3d					4s
Sc	↑					↑↓
Ti	↑	↑				↑↓
V	↑	↑	↑			↑↓
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓
Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓
Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

A continuación se presenta la tabla 2 en la que se muestran el giro de los electrones de los orbitales 4d, esta tabla muestra los elementos con giros pares e impares. Se observa que el molibdeno, presenta giros impares en las cinco casillas, es el elemento con mayor número de momentos magnéticos, como es conocido los elementos con mayor número de giros impares, presentan mayor nivel de magnetización en comparación con los giros en par³⁰.

Tabla 2. Giro de los electrones del orbital 4d en los metales de transición.³⁰

Elemento	4d				
Y	↑				
Zr	↑	↑			
Nb	↑	↑	↑	↑	
Mo	↑	↑	↑	↑	↑
Tc	↑↓	↑	↑	↑	↑
Ru	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
Rh	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Pd	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

3.2.2. Flujo magnético (Φ).

El flujo magnético(Φ), es el producto del campo magnético que atraviesa un cuerpo por el área perpendicular de un material, esto se puede entender como las líneas de campo magnético que atraviesan un área perpendicular a la dirección

de líneas del campo como se muestra en la figura 11, el área esta definida por la forma del material. En general, el campo magnético que circula en el interior de un material es diferente al que esta presente en el exterior, esta variación esta en función del material utilizado, y la relación que refiere la facilidad de circulación de líneas de campos se conoce como permeabilidad³¹.

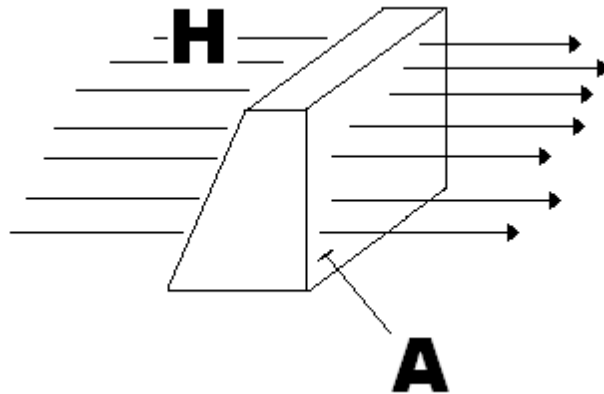


Figura 11. Líneas de flujo magnético sobre un área perpendicular A .

Si el flujo magnético interior es mucho menor que el flujo magnético exterior entonces el material es conocido como diamagnético. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético desde su interior. Si el flujo magnético interior es levemente mayor que el flujo exterior entonces el material puede ser paramagnético (Na, Al) o antiferromagnético (MnO, FeO). En materiales paramagnéticos y antiferromagnéticos, los átomos o iones constituyentes tienen momentos magnéticos opuestos. En los materiales paramagnéticos estos momentos dipolares son aleatoriamente orientados, y en los antiferromagnéticos, ellos son ordenados antiparalelos uno del otro. Finalmente, si el flujo magnético interior es mucho grande que el flujo exterior entonces el material es ferromagnético o ferrimagnético como se aprecia en la figura 12^{1,6}.

En ferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos de los átomos tienden a alinearse en la misma dirección. Los ferrimagnéticos son parecidos a

los antiferromagnéticos, donde los dipolos se alienan antiparalelamente, sin embargo algunos de los momentos dipolares son más grandes que los otros, así el material tiene un momento magnético total neto. Los ferromagnéticos y ferrimagnéticos tienden a concentrar el flujo magnético en sus interiores³².

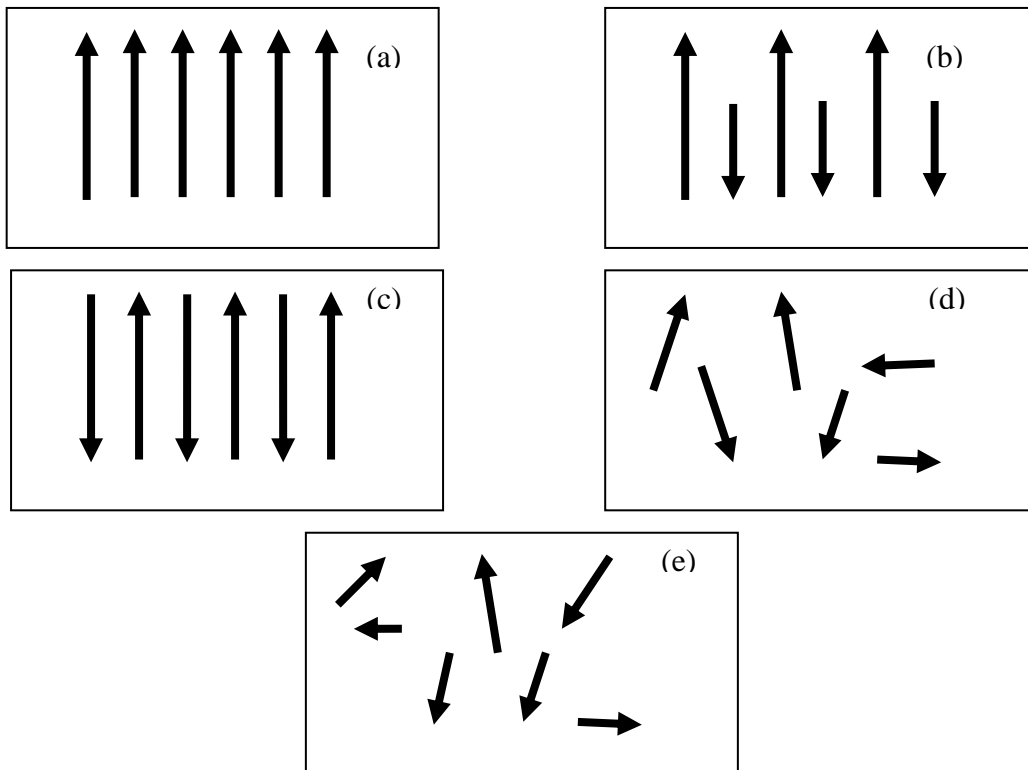


Figura 12. Orientación de dipolos magnéticos, (a) Ferromagnéticos, (b) Ferrimagnéticos, (c) Antiferromagnéticos, (d) Paramagnéticos y (e) Diamagnéticos^{32,2}.

3.2.3. Susceptibilidad y Permeabilidad magnética.

La susceptibilidad indica cómo responde un material en su grado de magnetización al aplicarse un campo magnético³². La razón entre la magnetización del medio M y el campo magnético aplicado H es llamada susceptibilidad magnética:

$$X=M/H$$

Ec. 4.

La permeabilidad es la facilidad que tienen los materiales a ser inducidos. Un material que concentra una gran cantidad de densidad de flujo en su interior tiene una alta permeabilidad. La permeabilidad está definida como el cociente de la inducción magnética B respecto al campo aplicado H, lo cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$\mu = B/H$$

Ec.5

Para relacionar la permeabilidad del medio, la susceptibilidad magnética y la permeabilidad del vacío se presentan la ecuación 1 y la ecuación 4 para poder deducir la ecuación.

$$B = \mu_0(H+M)$$

$$X = M/H$$

Al despejar M queda la siguiente expresión: $M = HX$

Posteriormente se sustituye la expresión anterior en la ecuación 1.

$$B = \mu_0(H+(HX))$$

$$B = \mu_0(1+X)H$$

Considerando que $\mu = \mu_0(1+\chi)$ se deduce que

$$B = \mu H$$

Ec.6

Donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre (vacío) y μ es la permeabilidad magnética del material

En la figura 13 se observan líneas de relación entre inductancia y el campo magnético aplicado H, se puede apreciar que grandes campos magnéticos son necesarios para causar pequeños cambios en la magnetización de los materiales paramagnéticos, mientras que en los materiales diamagnéticos, la pendiente de la curva M-H es negativa debido a que se repelen los campos magnéticos como consecuencia de que el campo interno es antiparalelo al campo externo. En el

caso de los materiales paramagnéticos la pendiente es positiva presentando la susceptibilidad y permeabilidad con valores pequeños y positivos, ligeramente superiores a la unidad, esto es posible de entender si se observa la figura 12 mostrada con anterioridad³².

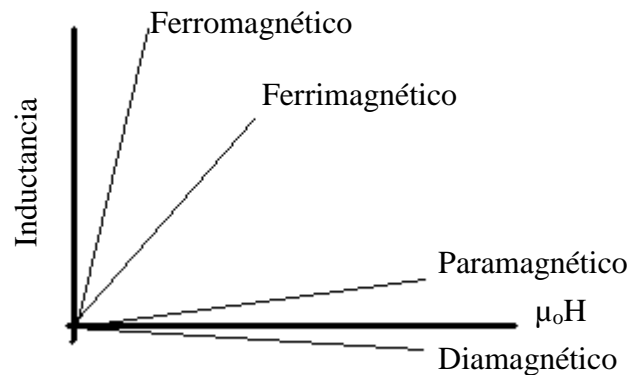


Figura 13. Inductancia de material magnético al incrementar el campo magnético².

Como se aprecia, en la figura 13 se representa en el eje horizontal el campo exterior aplicado, mientras que en el eje vertical se muestra el nivel de inducción del material expuesto a el campo exterior, en la imagen se puede observar que con pequeños campos aplicados a materiales ferromagnéticos se obtiene una inducción de mayor valor con respecto a los otros materiales, mientras que en el caso de los ferrimagnéticos se requiere un mayor campo exterior, para alcanzar algunos valores de inducción alcanzados en los materiales ferromagnéticos, también es posible observar en la línea correspondiente a los paramagnéticos y diamagnéticos que después de aplicar valores más altos de campo magnético externo, no es posible alcanzar los niveles máximos de inducción presentados por los ferromagnéticos y ferrimagnéticos³².

3.2.4. Curva de histéresis magnética.

La gráfica de B contra H es la representación del comportamiento de un material

ferromagnético o ferrimagnético por la magnetización y desmagnetización del mismo. Esta curva es de interés debido a la información que se obtiene de ella, la curva indica el punto de saturación magnética B_s , que es el máximo nivel de inducción magnética del material al aplicar un campo magnético exterior, otro punto que se observa es la inducción remanente B_r que es el valor de inducción que se presenta en el material después de quitar el campo magnético exterior, mientras que H_c es el campo magnético coercitivo, el cual nos indica el valor necesario de campo magnético exterior aplicado para que el valor de inductancia sea cero después de haber sido magnetizado el material, entre más alto sea el valor absoluto de H_c nos refiere que es un material que conserva su nivel de inducción y si rebasa el valor de $1 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$ se le considera un material magnético duro o imanes permanentes, esto es debido a que al presentar una amplitud mayor en el campo magnético coercitivo indica que requiere un mayor campo magnético tanto como para imantarse como para desimantarse, en caso contrario al presentarse una figura de ancho central reducido nos indica que se tiene un material magnético suave³⁰.

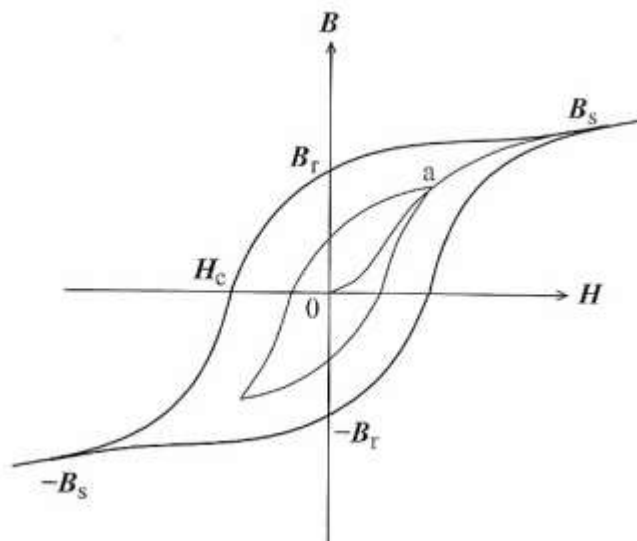


Figura 14. Curva de histéresis magnética.

Un material blando o suave es fácilmente saturado pero también fácilmente desmagnetizado. Los materiales magnéticos duros y blandos tienen aplicaciones complementarias. Los materiales suaves se utilizan para mejorar la densidad de flujo magnético producida cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través del material, los materiales suaves presentan a menudo las siguientes características: magnetización de alta saturación, alta permeabilidad, pequeño campo coercitivo, pequeña remanencia, pequeño ciclo de histéresis, resistividad eléctrica elevada y respuesta rápida e campos magnéticos de alta frecuencia².

Las aplicaciones de los materiales magnéticos son determinadas en gran parte por las características mostradas por sus curvas de histéresis³¹.

3.3. Ferritas

Las ferritas forman parte de los materiales ferrimagnéticos más importantes tecnológicamente hablando. Las ferritas son óxidos ferrimagnéticos y son eléctricamente no conductores. Y debido a ello se utilizan en dispositivos o cuerpos donde la conductividad eléctrica es perjudicial como lo muestran la mayoría de los materiales ferromagnéticos. Por ejemplo se utilizan extensamente en dispositivos de alta frecuencia, porque un campo de corriente alterna no induce corrientes parásitas indeseables en el material.

Hay tres tipos comunes de ferritas con simetrías estructurales diferentes que son: las ferritas tipo espinela, las ferritas tipo granate y las ferritas hexagonales⁷.

3.3.1. Ferritas con estructura tipo espinela.

Las ferritas cúbicas tienen la fórmula general $MOFe_2O_3$, donde M es un ion divalente, tales como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} . Las ferritas cúbicas se cristalizan en una estructura de espinela. Los aniones de oxígeno están empaquetados en un arreglo cúbico centrado en las caras (CCC) tal que hay dos clases de espacios entre los aniones, los sitios coordinados tetraédricos y los

sitios coordinados octaédricos⁸. La figura 15 muestra la estructura de espinela de la ferrita cúbica.

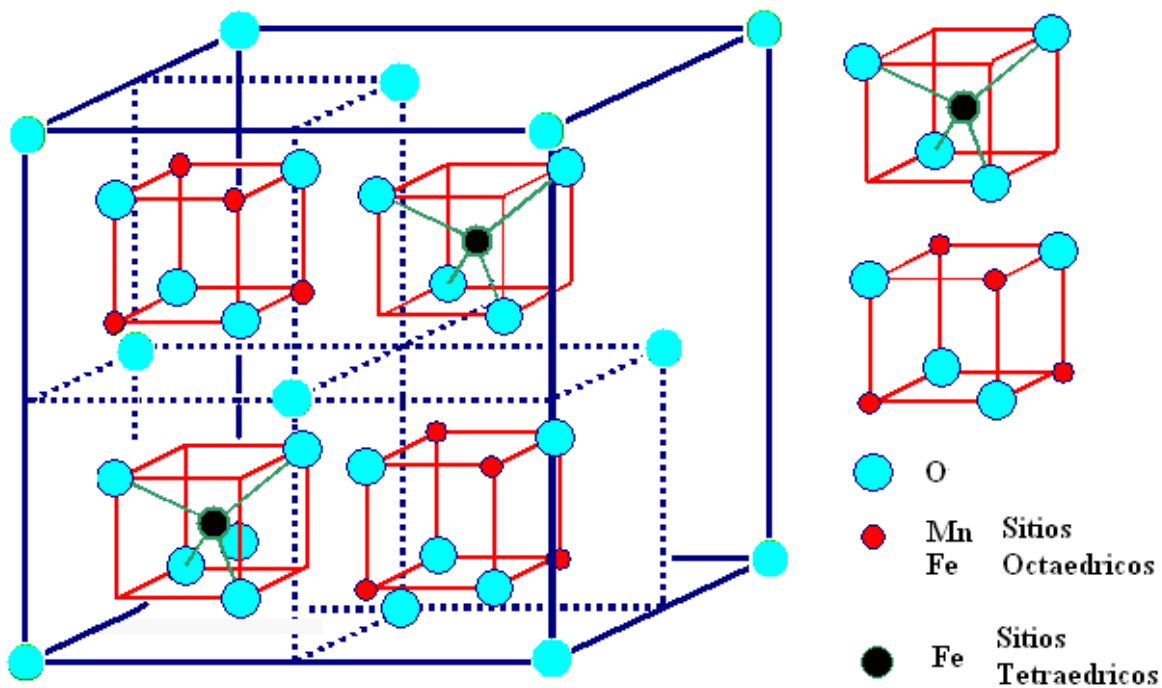


Figura 15. Estructura tipo Espinela $MnFe_2O_4$

En la estructura de espinela normal, los iones divalentes M están en los sitios tetraédricos, y los iones de Fe^{3+} ocupan los sitios octaédricos. En la estructura espinela inversa, los iones divalentes ocupan algunos de los sitios octaédricos y los iones de Fe^{3+} están divididos igualmente entre los sitios tetraédricos y octaédricos³³. Ejemplos de ellos son las ferritas de Hierro, de Cobalto y de Níquel, todos ellos son ferrimagnéticos. Los momentos de espines de todos los iones de Fe^{3+} en los sitios octaédricos están alineados paralelos a los otros, pero dirigidos en sentido opuesto a los momentos de los espines de los iones Fe^{3+} ocupando los sitios tetraédricos. Entonces los momentos magnéticos de todos los iones Fe^{3+} se cancelan y no hacen una contribución neta a la magnetización del sólido. Sin embargo todos los iones divalentes tienen sus momentos alineados paralelos a los otros, y este momento total es responsable de la magnetización neta¹.

Así la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada a partir del producto de los momentos de espín neto de cada catión divalente y de la concentración de los cationes divalentes. Las ferritas cúbicas son blandas, y así son fácilmente magnetizadas y desmagnetizadas. Al combinar la alta permeabilidad magnética, su magnetización de saturación, y la baja conductividad eléctrica, permite que sean particularmente apropiadas como núcleos para las bobinas de inducción que funcionan en altas frecuencias³². Su alta permeabilidad concentra la densidad del flujo dentro de la bobina y realza la inductancia, y al aumentar la resistividad eléctrica reduce la formación de las corrientes parásitas indeseables^{21,33}.

3.3.2. Ferritas de manganeso (FM).

La ferrita de manganeso es una ferrita de estructura espinela, al estar presente esta estructura es ubicada dentro de los materiales magnéticos suaves, debido a que se presentan momentos magnéticos en la estructura espinela que se cancelan, este tipo de ferrita presenta un comportamiento ferrimagnético y ha sido un material ampliamente utilizado solo o con iones de otros metales desde el año de 1935^{3,4}, los usos van desde cintas magnéticas, núcleos de inducción, dispositivos médicos, usos para el tratamiento del cáncer, uso en dispositivos de microondas, dispositivos de televisores, antenas^{9,32,34}. En este tipo de materiales al utilizar manganeso, se obtienen niveles de inducción en el material con valores próximos a 50 emu/g^{35,36}, lo que hace que la ferrita sea de interés de estudio. El manganeso como se puede observar en la tabla 1, presenta el máximo número de giros de electrón impares en el nivel 3d, lo que le confiere propiedades magnéticas superiores a otros elementos y aunado a la formación de la estructura espinela, sigue siendo un elemento de interés para la formación de ferritas^{30,4}.

4. Desarrollo Experimental

Para alcanzar los objetivos previamente expuestos se desarrolló la siguiente estrategia experimental.

4.1. Estrategia experimental para la obtención de las FM.

En el presente trabajo se propuso una estrategia que involucra las siguientes fases de experimentación: determinación de condiciones de molienda, cálculos estequiométricos para determinar la cantidad de masa de los óxidos precursores dentro del vial, mecano-síntesis de ferritas, caracterización de los polvos obtenidos por molienda mecánica, compactación y sinterización de los polvos y finalmente caracterización de los compactos sinterizados (Figura 16).

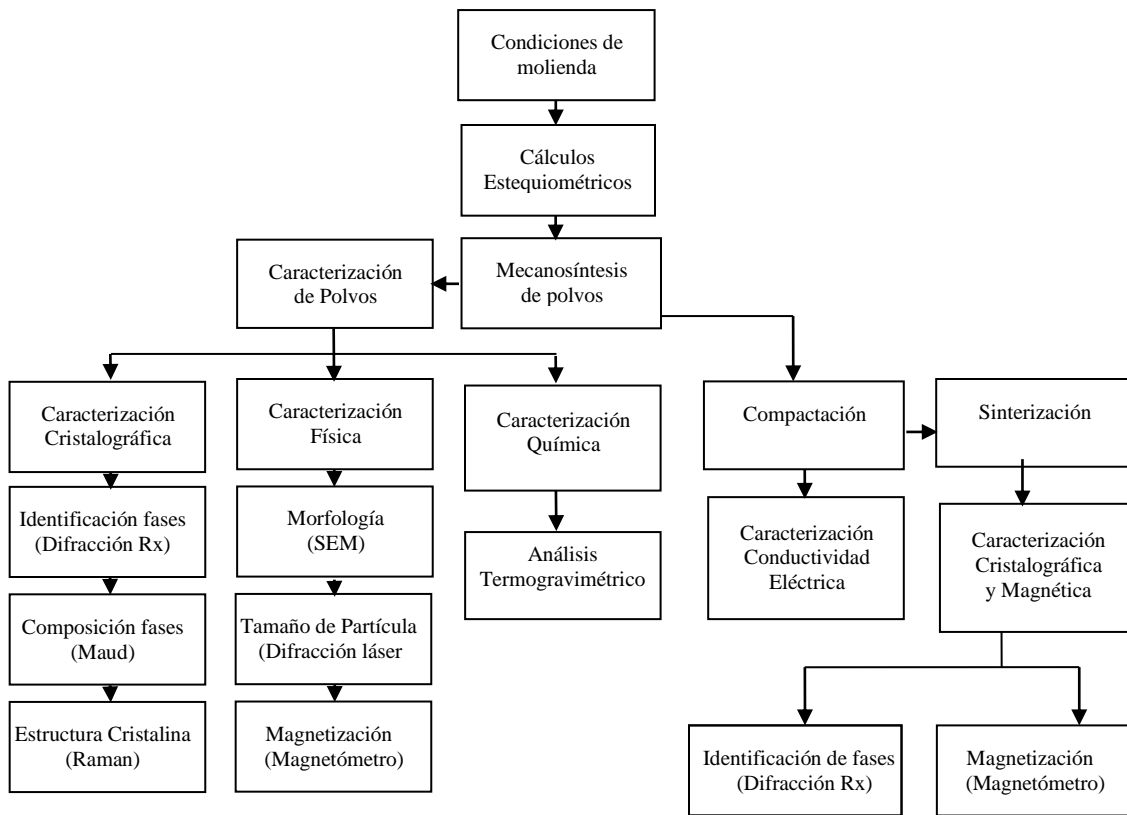


Figura 16. Diagrama de Proceso Experimental.

4.1.1. Determinación de condiciones de molienda.

El método de mecano-síntesis presenta ventajas con respecto al método tradicional cerámico, algunas de ellas son: llevar el proceso de reacción a temperatura ambiente, flexibilidad para obtener diferentes compuestos en un mismo equipo, disminuir el tiempo de proceso al utilizar molinos de alta energía, en algunos casos obtener niveles de inducción magnética mayores y disminución en la conductividad eléctrica, tamaños nanométricos que pudieran aumentar el nivel de inducción magnética, disminución de costos al utilizar menos cantidad de energía eléctrica. En el proceso de síntesis de materiales se requiere establecer y tener el control sobre las condiciones del proceso, en ese sentido en este trabajo se determinaron las condiciones de cantidad y tamaño de bolas, material de los viales y bolas, proporción de polvo-vial, así como tiempos de molienda que fueron estudiados.

4.1.2. Cálculos Estequiométricos.

En esta etapa se calcularon las cantidades de los óxidos precursores en función de las cantidades estequiométricas, las proporciones de acuerdo a la densidad de los óxidos usados y el volumen del vial que se determinó anteriormente. Se prepararon tres composiciones diferentes utilizando tres polvos de óxido de manganeso diferentes MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 y polvo de Fe_2O_3 . Adicionalmente se calcularon dos composiciones más que fueron dopadas con V_2O_3 y MoO_2 . Con esto se logró delimitar y controlar las composiciones de estudio.

4.1.3. Mecano-síntesis de FM.

La síntesis se realizó en un molino de alta energía, el proceso se llevó a cabo durante varios ciclos que incluyen lapsos de descansos de 30 minutos después de 90 minutos de molienda, la síntesis esta en función del tiempo de molienda, los tamaños de partícula de los polvos precursores, las superficies en contacto, la estructura semejante entre compuestos y las proporciones estequiométricas.

4.1.4. Compactación de polvos de FM.

En ésta etapa el polvo de ferrita obtenido se clasificó en un molde utilizando una prensa hidráulica, en este caso en particular, se tiene un molde que da forma a pastillas cilíndricas, la pastilla servirá para estudiar algunas de sus propiedades como son su resistencia eléctrica, y que permitirá más adelante sinterizarla para darle resistencia mecánica

4.1.5. Sinterización.

La sinterización puede considerarse como una etapa en el procesamiento de cerámicos y consiste en el suministro de calor a los polvos compactados hasta una temperatura inferior al punto de fusión, el calor provoca la difusión de átomos, dependiendo de la temperatura alcanzada se pueden presentar varios cambios en la conductividad eléctrica y los valores de inducción magnética en el material, se presenta una reducción de tamaño y número de poros, normalmente en temperaturas altas se presenta crecimiento de grano, esta etapa lleva a lograr una mejor consistencia de la pieza. Al existir un movimiento de átomos, las partículas quedan químicamente unidas⁶.

4.1.6. Caracterización de polvos y compactos.

Debido al interés sobre sus propiedades físicas y químicas para sus posibles aplicaciones, se realizaron distintos tipos de caracterizaciones realizando evaluaciones de: saturación magnética, conductividad eléctrica, morfología que presentan los polvos, el tamaño de partícula y la pérdida de masa por descomposición térmica del compuesto. Se caracterizaron tanto a los polvos como a los compactos en verde y los compactos sinterizados solo se caracterizaron mediante DRX, conductividad eléctrica y saturación magnética.

4.1.6.1. Caracterización de la estructura cristalina.

Mediante difracción de rayos X se llevó a cabo la evaluación de la estructura cristalina, con la finalidad de identificar fases tales como la ferrita con estructura espinela de acuerdo a los picos característicos reportados, aunado a esos

resultados mediante el análisis Rietveld realizado con el software Maud, fue posible conocer el porcentaje en volumen de ferrita obtenida, pudiéndose determinar la eficacia y la eficiencia del método de mecano-síntesis, posteriormente mediante análisis termogravimétrico, se pudieron observar las temperaturas de fusión, descomposición, reducción y oxidación en función de un tratamiento térmico específico.

4.1.6.2. Caracterización magnética.

Por otro lado con la finalidad de evaluar el comportamiento magnético del material sintetizado, se determinó el ciclo de histéresis magnética mediante la utilización de un magnetómetro de muestra vibrante, como es conocido el nivel de inducción presentó variaciones de acuerdo a la forma y tamaño de partícula, por lo que resultó de interés relacionar los valores de saturación magnética con el tamaño de partícula y la morfología de los polvos.

4.1.6.3. Caracterización de conductividad eléctrica.

En el caso de dispositivos para aplicaciones de alta frecuencia, se requieren materiales que sean capaces de inducirse temporalmente y al mismo tiempo presenten una baja conductividad eléctrica, para evitar calentamientos que son fuente de pérdida de energía, por tal motivo el estudio de resistencia eléctrica resulta de interés en estos materiales, para la medición de esta propiedad se requiere de un cuerpo sólido con un área superior a los elementos de sujeción para la medición eléctrica, por tal situación se llevó a cabo la elaboración de compactos con forma de pastilla, a los que una vez sinterizados se evaluó su respuesta magnética y su resistencia eléctrica.

Finalmente, se compararon los resultados derivados de la caracterización, tanto en la etapa de obtención de la $MnFe_2O_4$, como aquellos resultados que se obtuvieron de los productos en los que intervienen los polvos de V_2O_3 y de MoO_2 .

4.2 Desarrollo experimental.

La experimentación consistió en aplicar el proceso de mecano-síntesis, por este método se procesaron cinco composiciones, tres de ellas con la finalidad de obtener $MnFe_2O_4$, utilizando polvos precursores basados en los óxidos de manganeso MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 y óxido de hierro Fe_2O_3 . En las otras dos composiciones se estudió el efecto del dopaje con óxido de molibdeno MoO_2 , se esperaba la sustitución de MoO_2 en lugar de MnO_2 dando lugar a $MnMoFe_2O_4$, mientras que con óxido de vanadio V_2O_3 se esperaba la sustitución de este último óxido por Mn_2O_3 , lo que daría lugar a $MnVFe_2O_4$.

4.2.1. Ecuaciones estequiométricas.

Los óxidos precursores que se emplearon son de la marca Sigma-Aldrich con una pureza mayor o igual al 98%, sus purezas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Pureza de óxidos precursores.

Producto	Identificación	Pureza
Fe_2O_3	CAS 1309-37-1	$\geq 99\%$
MnO	CAS 1344-43-0	99%
Mn_2O_3	CAS 1317-34-6	99%
MnO_2	CAS 1313-13-9	$\geq 99\%$
V_2O_3	CAS 1314-62-1	$> 98\%$
MoO_2	CAS 1868-43-4	$> 98\%$

En la tabla 4 se muestran las mezclas entre los materiales de partida utilizados y su balance estequiométrico, esperando que el proceso de molienda mecánica permitiera obtener los productos esperados.

Tabla 4. Ecuaciones estequiométricas.

Composición	Óxidos Precursores	Productos
A	$\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4$
B	$\frac{1}{2} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2$
C	$\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
M50	$\frac{1}{2} \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.50}\text{Mo}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
M10	$\frac{1}{2} \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
M05	$\frac{1}{2} \text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
V50	$\frac{1}{4} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2$
V10	$\frac{1}{4} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2$
V05	$\frac{1}{4} \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{V}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\rightarrow \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{4} \text{O}_2$

4.2.2. Condiciones de molienda.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en trabajos de otros autores^{13,19}, se estableció un rango desde 0 hasta 16 horas de molienda; de igual manera en función de los resultados reportados, la relación en peso entre las bolas y el polvo se ha establecido en las proporciones que muestra la tabla 5, donde adicionalmente se resumen las condiciones de molienda.

Tabla 5. Condiciones de molienda.

Tipo de molino	Spex (sacudimiento)
Temperatura	Ambiente
Atmósfera dentro del vial	Aire
Tiempos de Molienda	0,1,3,7,9,12 y 16 horas
Capacidad del Vial	50 cm ³
Material del Vial	Acero Inoxidable
Número de Bolas	6
Material de las Bolas	Acero endurecido

Diámetro de las Bolas	12.7 mm
Relación en peso bolas-polvo	8:1

En el caso de los materiales de las bolas, el material utilizado es de acero endurecido, una de las razones de utilizar este material es porque contiene hierro, lo que disminuye la probabilidad de contaminación por otros elementos, además de proporcionar una dureza adecuada para llevar a cabo la reacción, con respecto al diámetro de las bolas, se seleccionó el diámetro de 12.7 porque resulta ser un tamaño adecuado al espacio del vial, existe referencia de resultados satisfactorios en trabajos con diámetros de 6 y 9 mm, pero como se sabe a mayor diámetro de bola se tiene mayor efectividad en el proceso,^{34,37} por tal motivo al colocar seis bolas dentro del vial se obtuvo la síntesis del cerámico.

La relación 8:1 de bolas polvo se encuentra dentro de los valores reportados comúnmente usados,⁹ estableciendo así una proporción adecuada que evita el exceso de contaminación.¹¹

4.2.3. Determinación de la cantidad de precursores dentro del vial.

Para el cálculo de las cantidades de óxidos necesarios que se introducen dentro de los viales es necesario tomar en cuenta la relación en volumen polvo-vial, controlando de esa manera la libertad de movimiento de las bolas dentro del vial, La relación en volumen vial-polvo es de 40:1, de acuerdo a la relación de masa bola-polvo descrita anteriormente, esta relación de volumen permite deducir que el volumen total de los óxidos es de 1.27 cm³, de acuerdo al volumen del vial referido en la tabla 4 que es de 50 cm³; con lo anterior es posible plantear las ecuaciones necesarias para calcular la masa requerida de cada óxido precursor. Debido a que se utilizan composiciones que parten de dos y tres óxidos, a continuación se presentan las ecuaciones necesarias para lograr determinar la masa requerida de cada óxido considerando que se parte de tres óxidos, la ecuación es aplicable para determinar los valores requeridos en las composiciones que utilizan dos

óxidos, solamente se tiene que tomar en cuenta dar el valor de cero al volumen o masa de la tercer variable, identificada con el subíndice “c”.

Ecuación de volumen total:

$$V_T = V_a + V_b + V_c \quad \text{Ec. 7}$$

En donde:

V_T = Volumen total de la composición en el vial.

V_a = Volumen de primer óxido.

V_b = Volumen de segundo óxido.

V_c = Volumen de tercer óxido.

Para determinar el volumen en función de la masa se aplica la siguiente ecuación:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{Ec. 8}$$

V = volumen (cm^3).

m = masa (g).

ρ = densidad (g/cm^3).

Sustituyendo la ecuación 8 en la ecuación 7, la expresión se establece de la siguiente manera:

$$V_T = \frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_c}{\rho_c} \quad \text{Ec. 9}$$

m_a = Masa del primer óxido (g).

m_b = Masa del segundo óxido (g).

m_c = Masa del tercer óxido (g).

ρ_a = Densidad del primer óxido (g).

ρ_b = Densidad del segundo óxido (g).

ρ_c = Densidad del tercer óxido (g).

En la ecuación 9 se tiene la relación entre la masa de cada óxido y el volumen ocupado por la composición, sin embargo se tienen más incógnitas que ecuaciones, para dar solución se realiza lo siguiente:

La masa esta en función de la masa molar ($m_{mol\ x}$) y el número de moles (N_x)

$$m_x = m_{mol\ x} (N_x). \quad \text{Ec.10}$$

De acuerdo al esquema de reacciones propuestas en la tabla 3, se conoce el número de moles en cada reacción, bajo tal situación se pueden conocer: el volumen total, la masa molar y el número de moles.

Si se sustituyera la masa molar, la densidad y el número de moles en la ecuación 9 darían como resultado el volumen total correspondiente a la reacción, presentando un valor diferente al volumen requerido (V_R) de 1.27 cm^3 , para lograr mantener el volumen y la relación estequiométrica, se añade un factor de proporcionalidad el cual permite mantener la igualdad en la ecuación y así mantener el volumen de 1.27 cm^3 , de esta manera en la ecuación 11 se tiene una ecuación con una incógnita representada por F_p .

$$V_R = \frac{V_T}{F_p} = \frac{\frac{m_{mol\ a} (N_a)}{\rho_a} + \frac{m_{mol\ b} (N_b)}{\rho_b} + \frac{m_{mol\ c} (N_c)}{\rho_c}}{F_p} \quad \text{Ec. 11}$$

Al despejar F_p la ecuación es la siguiente:

$$F_p = \frac{\frac{m_{\text{mol a}} (N_a)}{\rho_a} + \frac{m_{\text{mol b}} (N_b)}{\rho_b} + \frac{m_{\text{mol c}} (N_c)}{\rho_c}}{V_R} \quad \text{Ec. 12}$$

De acuerdo a las condiciones experimentales la densidad y el volumen son constantes, por lo tanto la ecuación 8 puede representarse de la siguiente manera:

$$V_R = \frac{m_{\text{mol a}} (N_a)(F_p)}{\rho_a} + \frac{m_{\text{mol b}} (N_b)(F_p)}{\rho_b} + \frac{m_{\text{mol c}} (N_c)(F_p)}{\rho_c}$$

Lo anterior permite establecer que la masa requerida de cada óxido (m_{RO}), se determina con la siguiente expresión.

$$m_{RO} = m_{\text{mol x}} (N_x)(F_p). \quad \text{Ec.13}$$

Una vez definidas las ecuaciones anteriores, para determinar la cantidad de cada óxido a utilizar en cada composición de acuerdo a las proporciones estequiométricas, se requiere conocer la masa molar y la densidad de cada óxido utilizado, en la tabla 6 se muestran los datos.

Tabla 6. Masa molar y densidad de los óxidos precursores.

Polvo	Masa molar (g/mol)	Densidad (g/cm ³)
MnO	70.94	5.45
Mn ₂ O ₃	157.87	4.5
MnO ₂	86.94	5.03
V ₂ O ₃	149.88	4.87
MoO ₂	127.94	6.47
Fe ₂ O ₃	159.62	5.24

La tabla 4 correspondiente al esquema de reacciones, presenta la relación estequiométrica de compuestos, que es fundamental para determinar la masa requerida de cada óxido, en la tabla 7 se muestra un concentrado de las proporciones moleculares propuestas de cada óxido precursor en cada composición.

Tabla 7. Cantidad de masa utilizada de óxidos precursores en cada composición.

Composición	Óxido	Proporción Molecular	Masa (g)
A	MnO	1	2.0712
	Fe ₂ O ₃	1	4.6631
B	Mn ₂ O ₃	0.50	2.0897
	Fe ₂ O ₃	1	4.2237
C	MnO ₂	1	2.3112
	Fe ₂ O ₃	1	4.2452
M50	MnO ₂	0.50	1.1097
	Fe ₂ O ₃	1	4.0754
	MoO ₂	0.50	1.6332
M10	MnO ₂	0.90	1.0550
	Fe ₂ O ₃	1	4.2575
	MoO ₂	0.10	1.1014
M05	MnO ₂	0.95	1.1097
	Fe ₂ O ₃	1	4.0754
	MoO ₂	0.05	1.6332
V50	MnO ₂	0.25	1.0550
	Fe ₂ O ₃	1	4.2575
	V ₂ O ₃	0.25	1.1014
V10	Mn ₂ O ₃	0.45	1.0550
	Fe ₂ O ₃	1	4.2575
	V ₂ O ₃	0.05	1.1014
V05	MnO ₂	0.475	1.0550
	Fe ₂ O ₃	1	4.2575
	V ₂ O ₃	0.025	1.1014

4.2.4. Molienda.

El proceso de síntesis se realizó en un molino del tipo Milling/Mix Spex 8000D, operándolo de acuerdo a las indicaciones del fabricante, durante la molienda se supervisó el libre movimiento de las bolas, el cual se realizó sin ninguna novedad.

4.2.5. Compactación.

La compactación de los polvos se llevó a cabo, utilizando una prensa hidráulica ENERPAC modelo IPE-5005, se utilizó un molde con forma cilíndrica, para obtener pastillas de 16 mm de diámetro, la presión de trabajo para la realización de compactos fue de 9.15 MPa, se obtuvieron compactos resistentes a la manipulación para su caracterización.

4.2.6. Secado y sinterización.

Se utilizaron dos hornos con propósitos diferentes, el propósito del primer horno es de secado de crisoles, ya que después de hacer caracterización de análisis termogravimétrico, se requiere la limpieza de crisoles, en dicho proceso es necesario colocar al crisol en temperaturas mayores de 1100°C, para alcanzar esas temperaturas se utiliza un horno Barnstead International modelo F21135 con cámara de tubo 21100 de 1350 Watts, que cumple con lo requerido.

Un segundo horno es el Lindberg/Blue M de 12.6 Kilowatts, es utilizado con el propósito de sinterizar los compactos obtenidos con tratamientos térmicos ³⁸, este horno permite programar los procesos de calentamiento a velocidades controladas.

4.2.7. Caracterización mediante difracción de rayos X.

Para hacer la caracterización microestructural así como el seguimiento de la evolución en la síntesis se utilizaron dos equipos de difracción de rayos X, debido a que se contó con el apoyo externo de dos instituciones que amablemente participaron en este trabajo, la primera parte de la caracterización fue realizada en

un equipo Philips X'Pert. Esos resultados se obtuvieron en 2θ en intervalos de 20 a 60° con incrementos de 0.05° (2θ). Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La segunda parte de caracterización se realizó con un equipo difracción de rayos X, modelo Philips PW1710 con radiación CoK α ($\lambda=0.17902 \text{ nm}$). El rango utilizado en 2θ corresponde al intervalo de 20 a 90°, durante la medición se utilizaron incrementos de 0.05 (2θ). El refinamiento (Método Rietveld) de estos resultados fue realizado usando el software MAUD.

4.2.8. Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido.

Los resultados de la morfología de partícula se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6300, utilizando un rango de voltaje entre 20 y 30 kV, con magnificaciones de 1100X y 5000X. Para obtener mejores imágenes se aplicó un recubrimiento de polvo de oro, lo que aumento la conductividad de las partículas. Cabe mencionar que también se adquirieron imágenes con 1100X, 10000X y 15000X, pero para los fines de interés las magnificaciones de 5000X y 1100X resultaron satisfactorias.

Debido a la presencia de aglomerados en las imágenes tomadas con el MEB a los productos obtenidos directamente de las moliendas, se buscó la dispersión de partícula utilizando varios caminos; el primero fue la utilización de agua que no presentó la dispersión deseada, después se utilizó alcohol como dispersante, lo cual no mostró mejores resultados, posteriormente se utilizó el liquido comercial Darvan (Polimetacrilato de sodio con agua) diluido en agua, lo que de igual manera no mostró dispersión, después se volvieron a utilizar cada uno de los líquidos mencionados anteriormente, utilizando un equipo de ultrasonido para separar por medio de este proceso la dispersión, resultando el alcohol el mejor dispersante en combinación con el ultrasonido, finalmente se modificó el tiempo hasta 60 minutos en ultrasonido, posteriormente se deja que el alcohol se volatilice quedando el polvo seco para ser colocado en el portamuestra del MEB.

4.2.9. Caracterización mediante análisis termogravimétrico.

Para complementar el análisis del proceso de síntesis, se realizaron ensayos termogravimétricos en donde los productos de las diferentes moliendas se depositaron en crisoles de alúmina dentro de un calorímetro Mettler Toledo STAR 851, con un rango de temperatura entre 300 y 1100 °C aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, bajo una atmosfera de nitrógeno, las muestras de polvo fueron entre 2 y 14 mg. Se hace notar que el límite de 1100°C es debido a que el equipo esta limitado a dar lecturas correctas hasta 1150°C y por debajo de los 400°C, no se observaron cambios de interés.

4.2.10. Caracterización para la determinación de distribución de tamaños de partículas DTP.

La caracterización correspondiente a tamaño medio de partícula se realizó en un equipo de difracción de luz láser marca BECKMAN COULTER modelo LS 13320, se utilizó el software del fabricante, el rango de detección de tamaño de partícula fue de 0.04 a 2000 µm, utilizando la medición del patrón de luz dispersada.

Debido a que los resultados en un inicio presentaron tamaños medios alrededor de 800 nm, los cuales son superiores a los que se han reportado en la literatura, se les consideró como aglomerados, para la dividir los aglomerados se utilizó el liquido comercial Darvan diluido en agua, la composición fue de 5 gotas de Darvan por cada 200 mililitros de agua, para mejorar la dispersión se introdujeron dentro de un equipo de ultrasonido durante 20 minutos 40 mililitros de la composición dispersante con las partículas de la composición que requirió caracterizarse.

4.2.11. Caracterización de resistencia eléctrica.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo empleando un mili ohm-metro modelo GOM-802 de la marca Instek, las muestras fueron preparadas en forma de pastilla utilizando la prensa y el troquel antes mencionados, dando forma a compactos de 3 gramos, 16 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

4.2.12. Caracterización de comportamiento magnético.

En la caracterización magnética se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante, marca Lake Shore, modelo 7300/9300. Los análisis se realizaron de acuerdo a la norma ASTM A 811-97, que es el método de prueba estándar para polvos magnéticos suaves. La medición se realizó sometiendo la muestra en polvo a un campo magnético externo. La muestra fue colocada en el centro de 2 electromagnetos y que aplican el campo magnético, de tal manera que el magnetómetro, con ayuda de una computadora y software registra los cambios en el momento magnético de la muestra. Se operó a temperatura ambiente y aplicando un campo magnético de 12000 Oe. En la mayoría de los casos se empleo 0.25 mg de muestra.

4.2.13. Caracterización mediante Raman.

Para realizar esta caracterización se colocaron las muestras de los polvos de interés en un espectrómetro Spectrum GX de marca Perkin Elmer, NIR FT-Raman, el espectro podrá confirmar la presencia de estructura espinela y la presencia de sitios tetraédricos y octaédricos, de acuerdo al espectro encontrado y el análisis del mismo. El rango de observación es de 300 a 800 cm^{-1} , debido a que en el trabajo de Guzman³⁹ refiere la identificación de sitios tetraédricos y octaédricos alrededor de 600 cm^{-1} , para la estructura espinela.

5. Resultados y Discusión.

Los resultados de este trabajo se presentan en dos secciones; en la sección 5.1 se presentan y discuten los resultados obtenidos después de caracterizar las composiciones $\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$, se comparan los resultados al utilizar los diferentes óxidos de manganeso. En la sección 5.2 se comparan y analizan los resultados obtenidos dopar con V^{3+} y Mo^{4+} .

5.1. Composiciones $\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{MnO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A continuación se presentan las diferentes caracterizaciones de las composiciones A, B, y C.

5.1.1. Caracterización de la estructura cristalina.

En la figura 17 se muestran los patrones de DRX, utilizando radiación de Cu en la caracterización de los polvos de $\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenidos del proceso de molienda durante distintos tiempos en el rango de 0 a 9 h. La intensidad de los picos de los precursores disminuye gradualmente con el tiempo de molienda, apareciendo un pico de MnFe_2O_4 en aproximadamente $2\Theta=35^\circ$ en los difractogramas de la mezcla después de 3 horas de molienda, después de 7 horas de proceso se observa el incremento de la intensidad del pico, debido al aumento de proporción de la ferrita de manganeso, al mismo tiempo los picos de los óxidos están desapareciendo. En el patrón de 9 horas de molienda, los picos de los materiales de inicio no existen, la reacción que se da en la tabla 3 correspondiente a la composición A que se llevó a cabo, los resultados se asemejan al trabajo desarrollado por Osmockrovic³⁸.

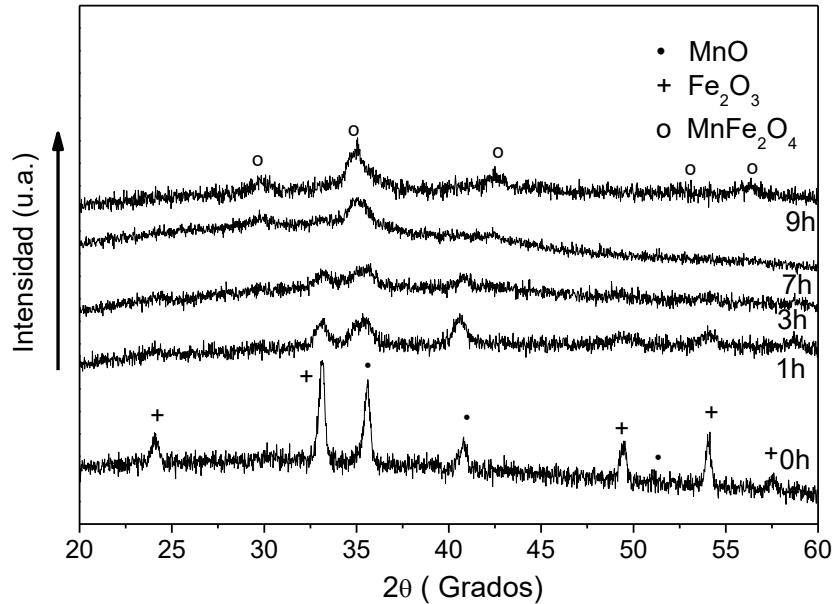


Figura.17. Difractogramas de los productos derivados de la composición A con tiempos de molienda de 0 a 9 horas.

En la figura 18 se observan los espectros de DRX obtenidos utilizando radiación de Co en el equipo Phillips PW1710, los resultados corresponden a polvos de la composición A, después de tiempos de molienda de 12 y 16 horas, en el caso del espectro correspondiente a 12 horas se observan los picos correspondientes a la ferrita MnFe₂O₄, picos en 20.9°, 34.6°, 40.8°, 49.7°, 62°, 66.3°, 73.2°, 87.3°, en los resultados aparece la presencia de un pico de hierro a 52.4 °; la presencia de óxido de hierro II (FeO) en 42°, 48.9° y 71.6°, esta última presencia de FeO origina una sumatoria de intensidades en forma constructiva con los picos de la ferrita, con los resultados anteriores se confirma que la síntesis se realizó en la mayor parte del producto de la molienda, mediante el proceso de mecanosíntesis en un tiempo de 12 horas. Para visualizar lo anterior más adelante en la figura 18 se muestran los difractogramas de los óxidos precursores, del óxido de hierro II, del hierro y del producto de la composición de MnO+Fe₂O₃ después de 12 horas de molienda, en donde se pueden observar las correspondencias con los picos de las fases presentes.

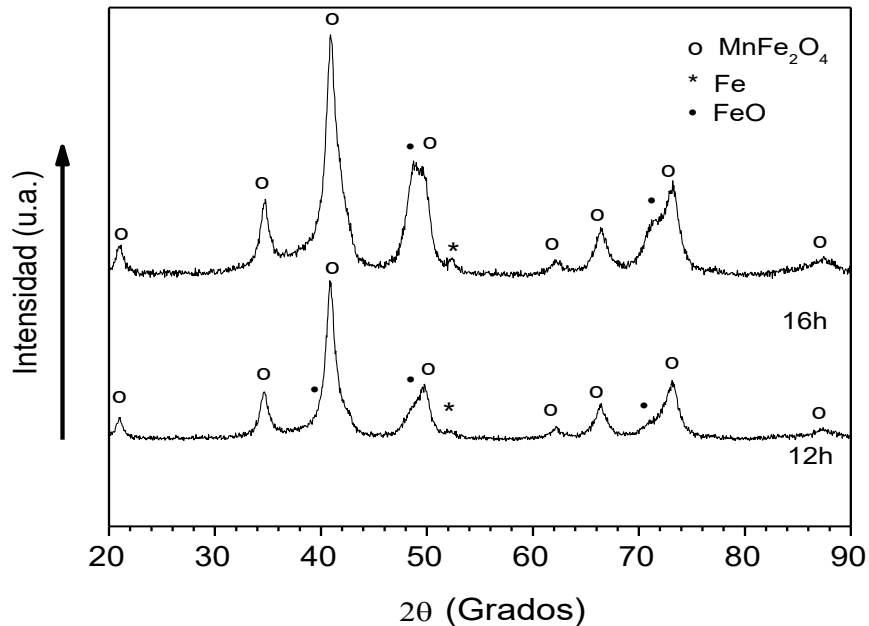


Figura 18. Difractogramas de los productos derivados de la composición A con tiempos de molienda de 12 y 16 horas.

En lo que se refiere al resultado obtenido después de 16 horas de molienda de la composición A, es posible observar el incremento de Fe y FeO, que posiblemente se debe a la contaminación ocasionada por las bolas de acero, esto resulta perjudicial en la síntesis de la ferrita, pues ese tipo de óxidos no son deseables en este proceso en particular. Hay que recordar que si a 12 horas se obtiene la ferrita deseada, extender el tiempo de molienda resulta solo de interés cuando el producto en este estudio mantiene o incrementa la proporción de fase de ferrita o disminuye en proporción pero se siguen manteniendo valores iguales o superiores de magnetización y valores menores de conductividad eléctrica, de no ser así el aumento de horas de molienda es tiempo invertido sin beneficio, consumo de energía innecesario y un material con menores niveles de respuesta a sus aplicaciones. En este sentido al llegar a 16 horas de molienda se puede decir que debido a la contaminación y los valores obtenidos en saturación magnética y conductividad eléctrica, no es recomendable continuar con mayor cantidad de horas de molienda. De acuerdo a la evaluación de 0 a 16 horas se presenta la

fase de ferrita FeMn_2O_4 , en mayor proporción en el proceso correspondiente a 12 horas. En la figura 19 se muestra un comparativo de espectros entre los resultados de la composición A, los óxidos precursores y la ferrita de manganeso

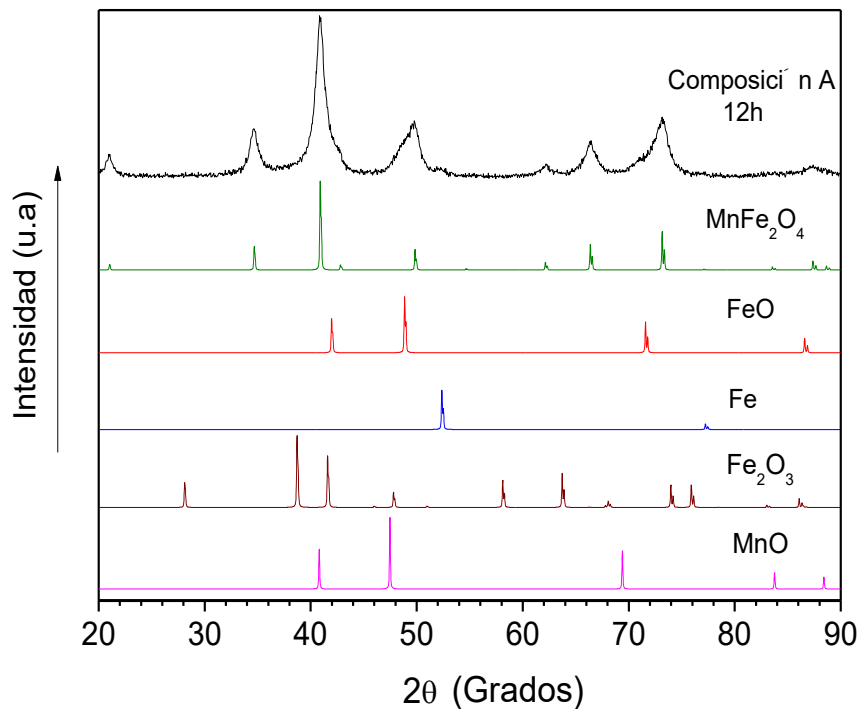


Figura19. Difractogramas de los óxidos MnFe_2O_4 , FeO , Fe , Fe_2O_3 , MnO y la composición A.

Una vez que los difractogramas muestran la presencia de la fase de ferrita en mayor proporción a 12 horas, es posible realizar el cálculo de porcentaje en volumen utilizando el refinamiento Rietveld, esta actividad se realiza utilizando el software Maud, los resultados se muestran en la figura 20, dentro de los resultados se confirma que existe 93.3% de ferrita de manganeso, 6.67% de óxido de manganeso II, y 1% de óxido de hierro II, el resto del porcentaje parece indicar la presencia de hierro y óxido de hierro III. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible decir que el método de mecano-síntesis tiene altos niveles de eficacia al utilizar la composición A para la síntesis de la ferrita MnFe_2O_4 .

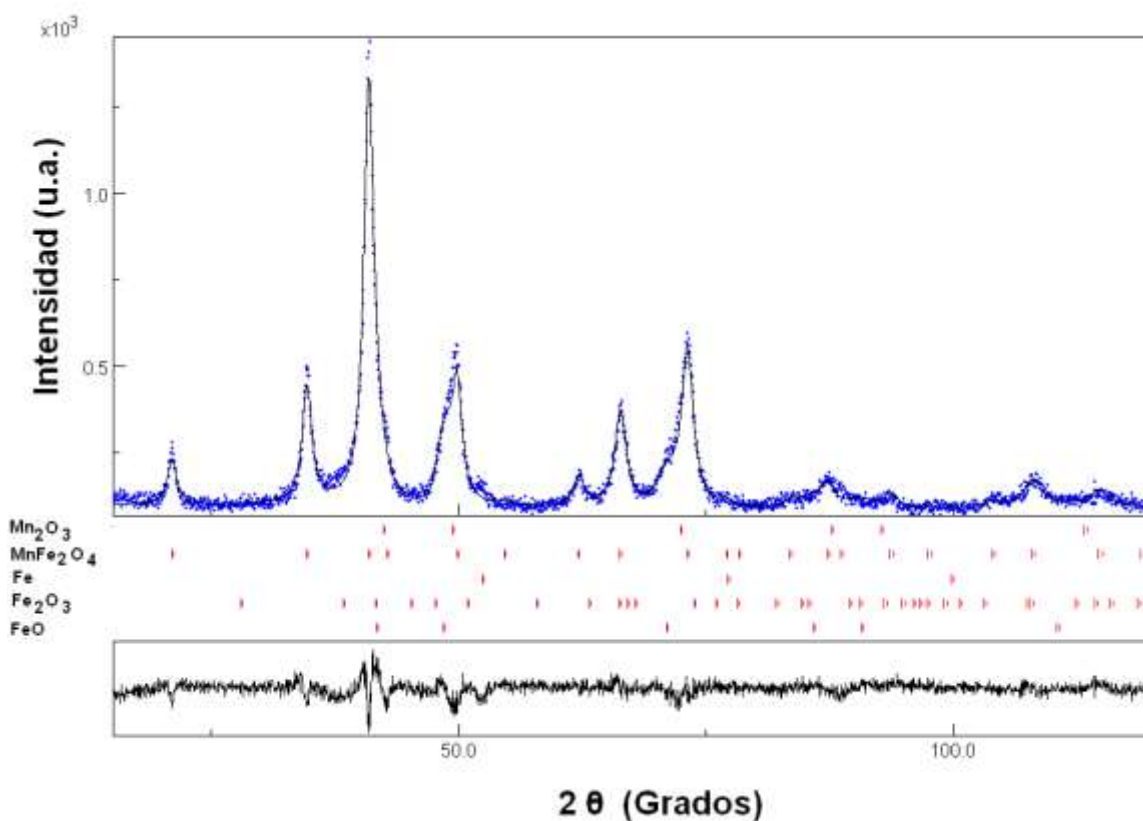


Figura 20. Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición A al cabo de 12 horas de molienda.

Los patrones de DRX de los polvos mostrados en la figura 21, denotan la evolución estructural, con diferentes tiempos de molienda en un rango desde 0 hasta 9 h, los resultados corresponden a la composición química B: $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. La intensidad de los picos de los precursores disminuye gradualmente con el tiempo de molienda. Se puede observar la aparición de un nuevo pico de MnFe_2O_4 (34.6° en el difractograma) después de 9 horas de molienda, notando que los picos del óxido de hierro III persisten con menor intensidad.

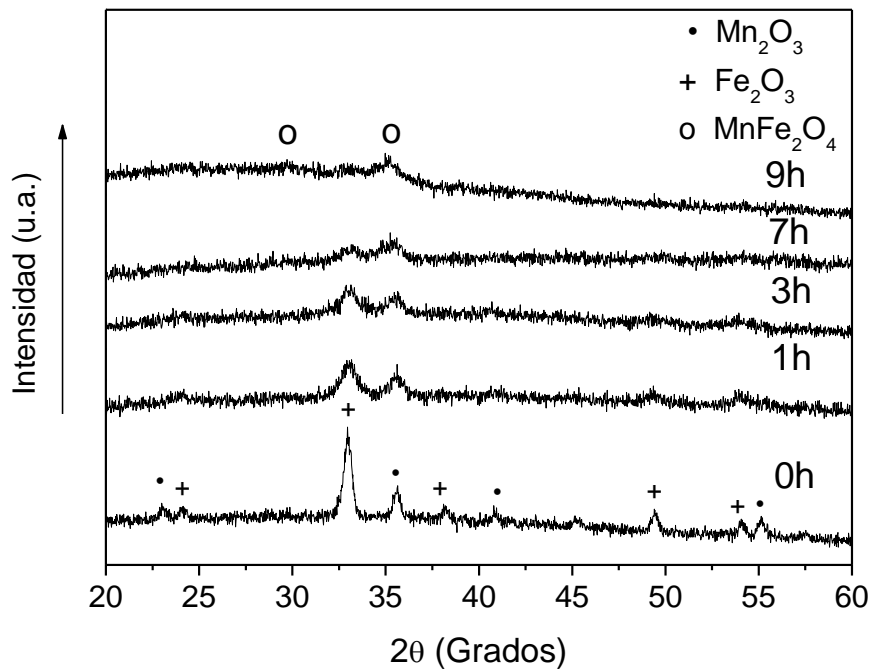


Figura 21. Difractogramas de los productos de la composición B con tiempos de molienda de 0 a 9 horas.

En la figura 22 se observan los espectros de difracción de rayos X, que corresponden a tiempos de molienda de 12 y 16 horas de la composición B, de manera semejante a los resultados anteriores de 12 y 16 horas, se presentan resultados que fueron obtenidos utilizando radiación de Co, en el caso del espectro correspondiente a 12 horas se observan los picos correspondientes a la ferrita $MnFe_2O_4$, destacando de manera importante la presencia de picos de óxido de hierro III, así como una aparente presencia de hierro, los resultados muestran que la síntesis se realizó en gran parte del producto de la molienda. En la figura 22 es posible correlacionar lo anterior al comparar los patrones de DRX de los óxidos precursores, del hierro y del producto de la composición de $Mn_2O_3+Fe_2O_3$.

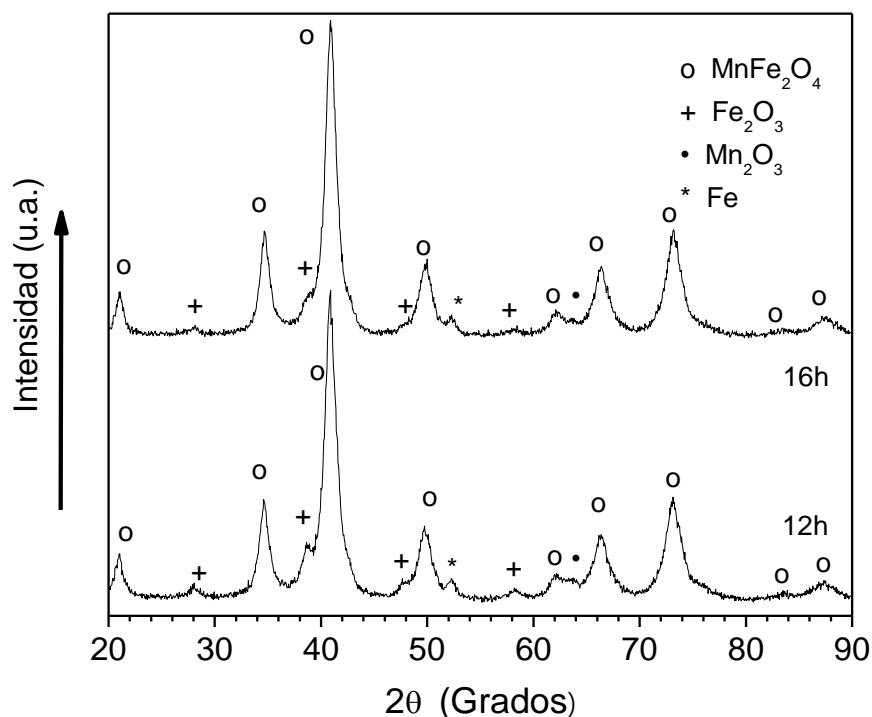


Figura 22. Difractogramas de los productos derivados de la composición B con tiempos de molienda de 12 y 16 horas.

En lo que se refiere al resultado correspondiente al producto obtenido después de 16 horas de molienda de la composición B, se observa el incremento de Fe, el cual se atribuye a la contaminación ocasionada por las bolas de acero, esto resulta perjudicial en la síntesis de la ferrita. En este sentido al llegar a 16 horas de molienda se puede decir que debido a la contaminación y los valores obtenidos en sus propiedades magnéticas y conductividad eléctrica, no es recomendable continuar con mayor número de horas de molienda. De acuerdo a la evaluación de 0 a 16 horas se presenta la fase de ferrita FeMn₂O₄, en mayor proporción en el proceso correspondiente a 12 horas. La figura 23 muestra los picos de los diferentes compuestos, que pudieran estar presentes.

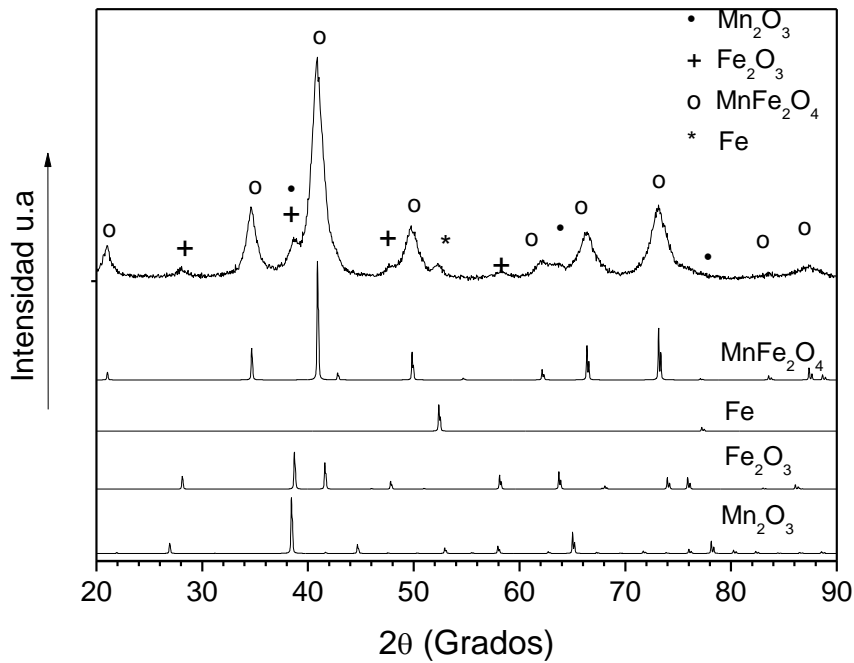


Figura 23. Difractogramas de los óxidos MnFe₂O₄, Fe, Fe₂O₃, Mn₂O₃ y el producto de la composición B después de 12 horas de molienda.

En la figura 24 se presenta el resultado del refinamiento correspondiente al producto de la composición B, después de 12 horas de molienda, dentro de los resultados se determina que existe 86.17% de ferrita de manganeso, 10.82% de óxido de hierro III, 1.17% de óxido de manganeso III y 1.74% de hierro. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible decir que el método de mecano-síntesis es una opción en la síntesis de la ferrita MnFe₂O₄, a partir de los óxidos Mn₂O₃ y Fe₂O₃.

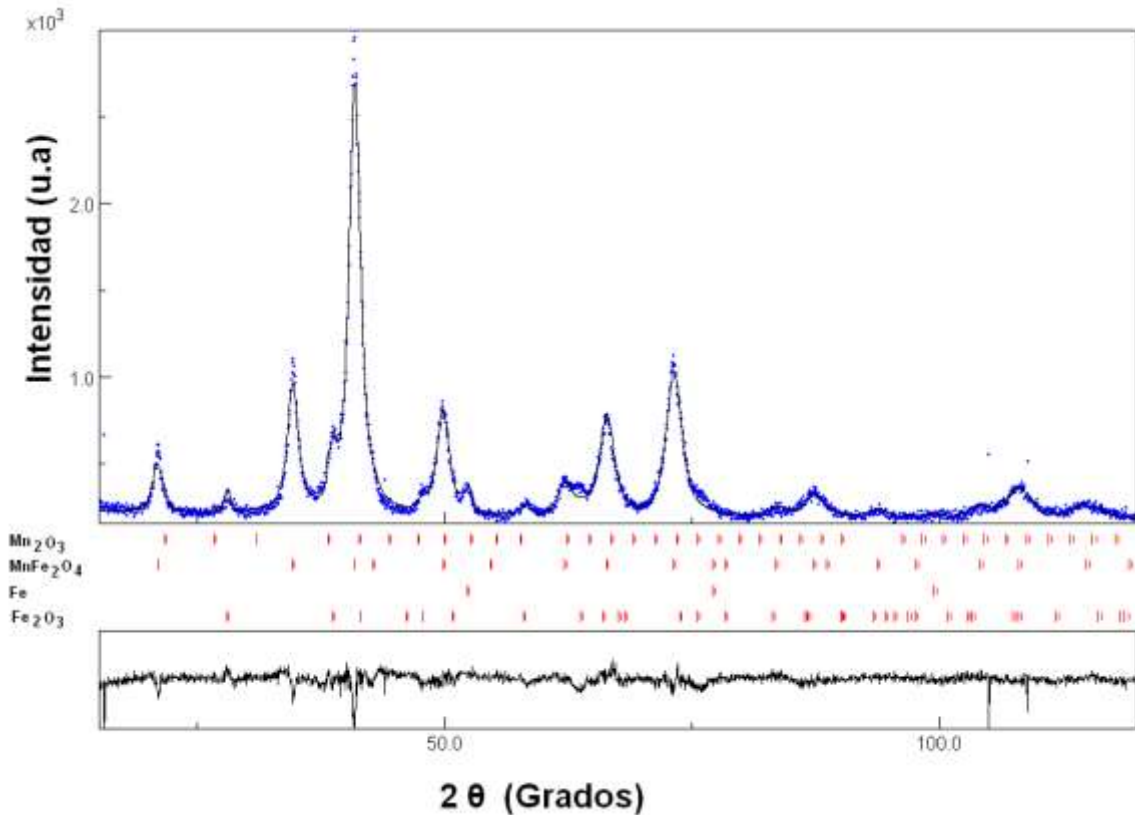


Figura 24. Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición B después de 12 horas de molienda.

Los espectros de DRX de los polvos del proceso de molienda de los óxidos de $\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, se pueden apreciar en la figura 25, la secuencia de evolución estructural en un rango de tiempo de 0 a 9 h, utilizando radiación de Cu. La intensidad de los picos de precursor disminuye gradualmente con el tiempo de molienda. No es posible observar la presencia de nuevos picos después de 9h de molienda, solo se pueden apreciar los picos del óxido de hierro III (alrededor de 24.0° y 33.0°), y un pico de óxido de manganeso IV (alrededor de 35.7°). En el espectro de 9 horas de molienda, se muestra que la reacción que se propuso en la tabla 3 correspondiente a la composición C no se lleva a cabo. Los óxidos podrían estar reaccionando o bien simplemente pueden estar presentando difusión o deformación, lo que ocasiona que la estructura presente variaciones que se manifiestan con la disminución de intensidad en los picos en el difractograma, se puede apreciar claramente la modificación estructural al aumentar el número de

horas de molienda, en base a lo anterior al no presentarse picos correspondientes a otros compuestos diferentes a los óxidos precursores, es posible que existan varios compuestos en cantidades menores y no se alcanzan a observar debido a su bajo porcentaje en volumen. Lo cual se podrá corroborar con las siguientes caracterizaciones, por el momento solo se puede observar que la molienda de alta energía ha provocado cambios de tamaño de partícula (picos anchos y poco definidos) en los óxidos precursores.

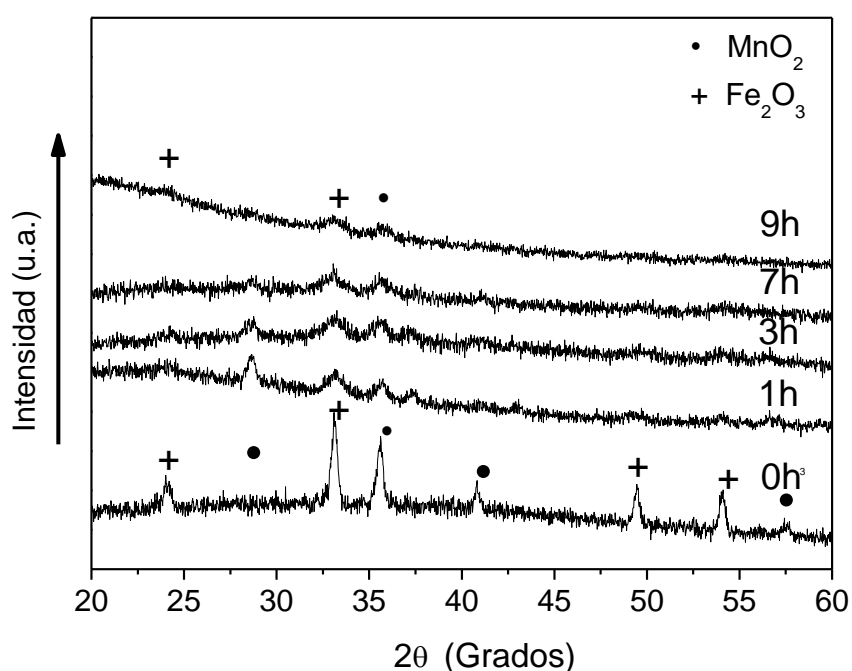


Figura 25. Difractogramas de polvos de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ en tiempos de molienda de 0 a 9 horas.

En la figura 26 se observan los espectros de DRX obtenidos con radiación de Co, que corresponden a tiempos de molienda de 12 y 16 horas de la composición C, en donde se pueden observar los picos de los óxidos presentes en la composición de 12 horas, a diferencia de la radiación de Cu la radiación con Co permite observar picos que en los difractogramas de 12 horas no se lograron distinguir con la radiación de Cu, en el espectro correspondiente a 12 horas se observan picos

correspondientes al óxido de hierro III que permiten observar una mayor presencia de esta fase en el producto de la molienda, se observa el pico del óxido de manganeso IV a 33.4° con baja proporción, los resultados permiten deducir que debido a la energía de impacto del proceso, se ha llevado a cabo la reducción del óxido de manganeso MnO_2 a los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , los cuales denotan su presencia en el pico que se presenta a 52.7° , y que se confirma con el refinamiento Rietveld que se muestra más adelante. En la figura 25 es posible correlacionar lo anterior al comparar los patrones de difracción de Rx de los óxidos precursores del Mn_2O_3 , de Mn_3O_4 y del producto de la composición de $MnO_2+Fe_2O_3$. Con los resultados anteriores se confirma que la síntesis esperada no se presentó con el proceso de molienda de 12 y 16 horas.

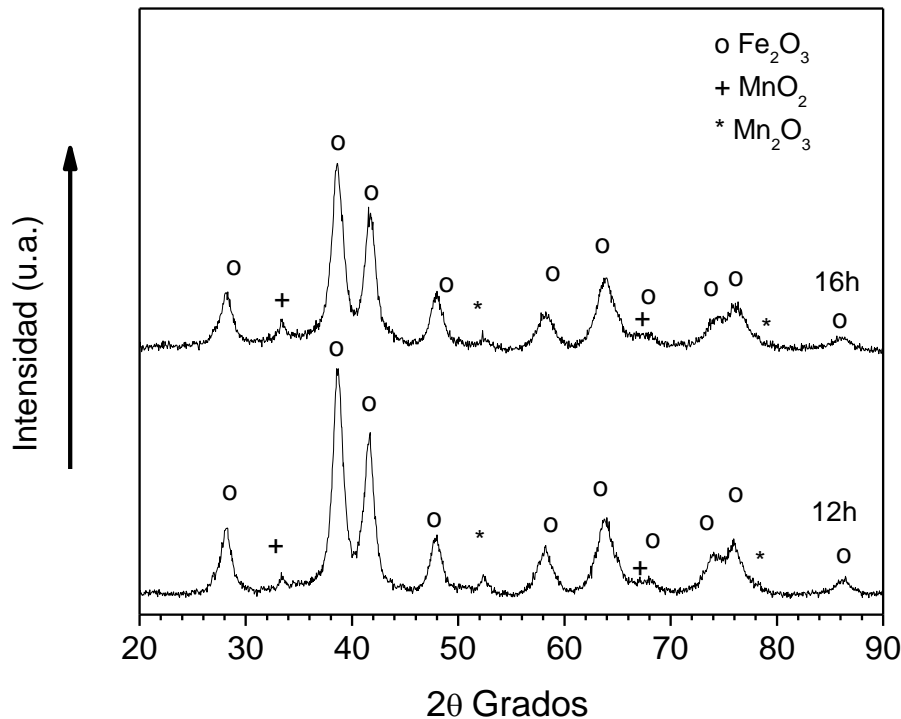


Figura 26. Diffractogramas de polvos de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ en tiempos de molienda 12 y 16 horas.

En lo que se refiere al resultado correspondiente al producto obtenido después de 16 horas de molienda de la composición C, se puede observar un espectro semejante al de 12 horas, no se aprecia contaminación de manera importante con respecto al de 12 horas. La presencia de óxidos precursores y la presencia de partículas desprendidas de las bolas fue debido al daño originado por el impacto. En este sentido al llegar a 16 horas de molienda se puede decir que la estructura no presenta una diferencia importante respecto al de 12 horas en los cuales no se logran obtener la ferrita, por tal motivo no es recomendable seguir con el proceso cuando en ese tiempo no fue obtenida la ferrita. A continuación se presenta en la figura 27 diferentes espectros de los posibles óxidos que pueden estar contenidos después de 12 horas de molienda en la composición C.

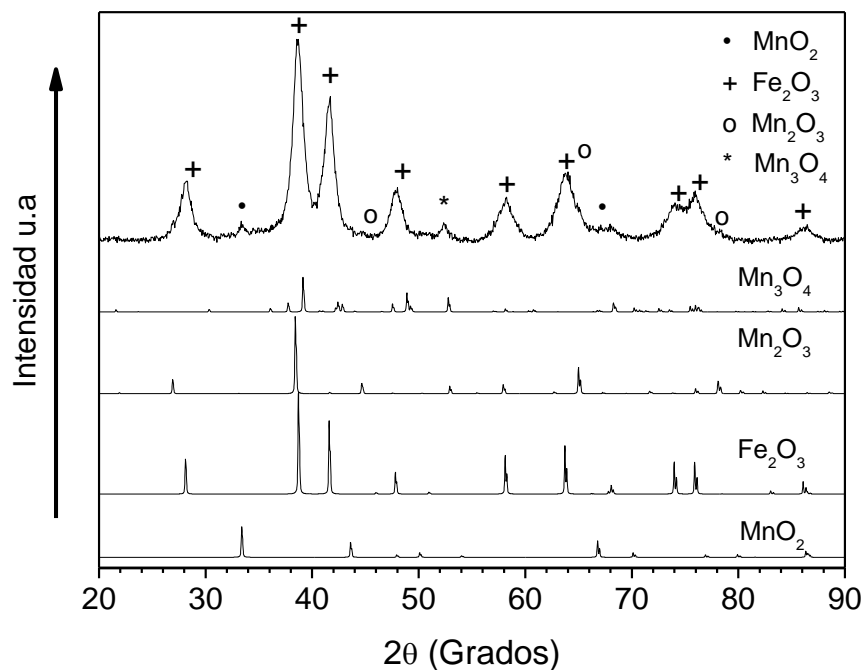


Figura 27. Difractogramas de los óxidos Mn₃O₄, Mn₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂ y el producto de la composición C después de 12 horas de molienda.

La parte de análisis mediante el refinamiento Rietveld (figura 28), permite conocer los porcentajes de los óxidos presentes en la molienda de 12 horas, la figura 20

muestra la presencia de los óxidos presentes que concuerda con los mencionados en el párrafo anterior, en los resultados se confirma que existe 91.55% de Fe_2O_3 , 4.69% de Mn_2O_3 , 1.66% de Mn_3O_4 , 2.1% de óxido de manganeso II.

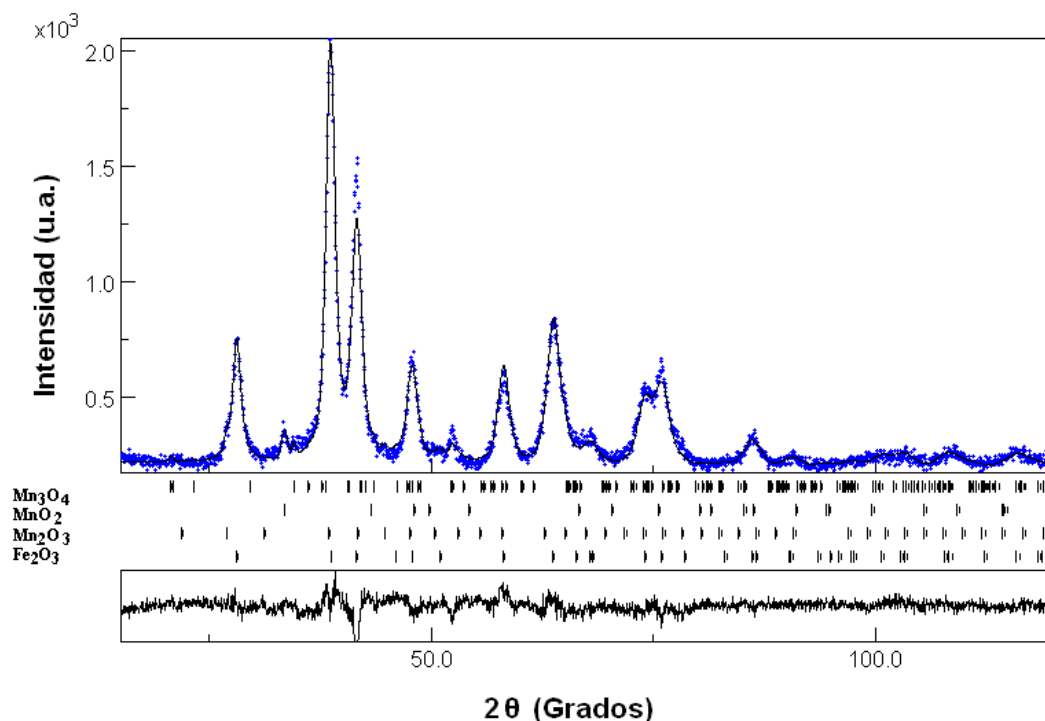


Figura 28. Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición C después de 12 horas de molienda.

A continuación en la figura 29 se comparan los resultados de las tres mezclas diferentes, se puede observar que tanto en las composiciones A y B se sintetizó la ferrita MnFe_2O_4 , lo que indica que el proceso de mecano-síntesis es una ruta favorable después de 12 horas de molienda utilizando los óxidos MnO o Mn_2O_3 , observándose una mayor facilidad de síntesis en la composición A. En la composición química B, los resultados muestran una situación diferente, la reacción se lleva ligeramente en menor proporción debido a que el Mn_2O_3 , requiere mayor cantidad de energía que el MnO para reaccionar, muy probablemente otro factor que facilita la reacción es el tamaño de partícula que se obtuvo durante las diferentes horas de molienda, situación que se discute en el

apartado de morfología y tamaño de partícula, lo anterior dio lugar a un porcentaje menor de $MnFe_2O_4$, lo que indica que al utilizar los anteriores óxidos con estructura cúbica, permiten la formación de la estructura espinela, mientras que en la composición C se observa que el óxido de manganeso (estructura Rutilo) en combinación con el óxido de hierro (estructura cúbica) y la aportación de energía no logran formar la ferrita, no obstante se pueden observar disminuciones en la intensidad de picos, indicando que hay presencia de los óxidos precursores, la dificultad de la formación de la espinela y el seguir observando la presencia de MnO_2 se relaciona con el incumplimiento de las reglas de Hume Rothery, al existir dos estructuras diferentes que son la Rutilo y la cúbica².

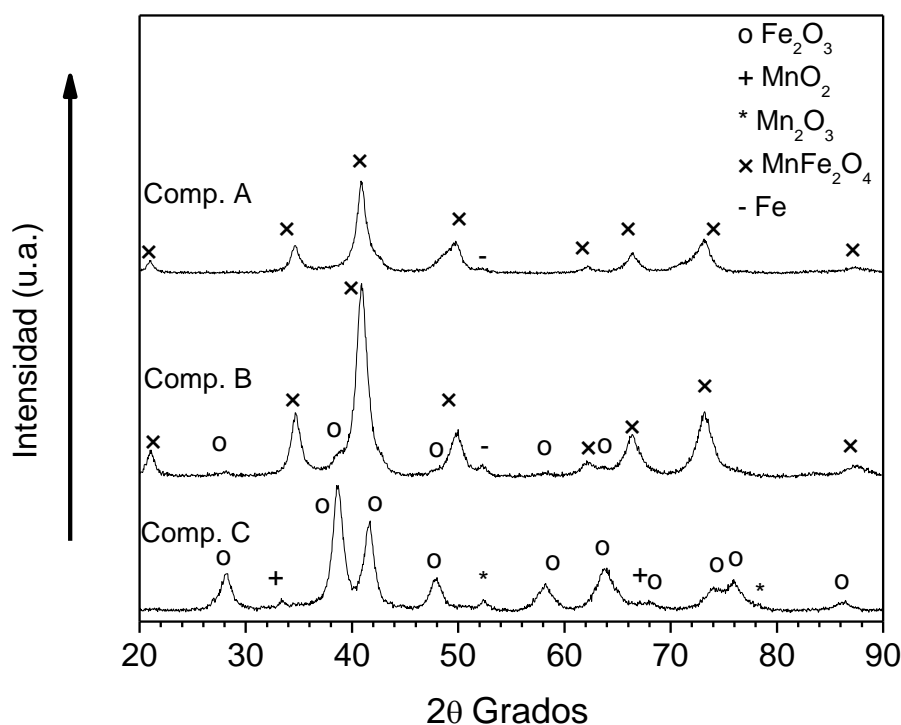


Figura 29. Difractogramas de rayos X de polvos de las composiciones químicas A, B y C al cabo de 12 horas de molienda.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld, que se resumen en la tabla 8 se puede observar que la composición A, presenta una mayor eficacia de reacción, dando lugar a un porcentaje de ferrita mayor al 90 %, mientras que la composición B no reacciona en su totalidad el óxido de hierro III, subsistiendo en valores cercanos al 10% en volumen, finalmente la composición C, en comparación con las anteriores prevalece el óxido de hierro III en proporción de 90% en volumen con respecto al producto de esta última composición. Los resultados de parámetro de red en la composición C, muestran una disminución en el parámetro “a”, ocasionada por las deformaciones que ocasiona el proceso, donde en condiciones previas a la molienda se tiene un valor de “a” de 4.4041Å y el valor de “c” corresponde a 2.8765Å, que al compararse con los valores de la tabla 9, se aprecia la variación aproximadas del 1%. Una situación semejante la presenta el Fe₂O₃, con un valor en el parámetro “a” de 5.0355Å y un valor en “c” de 13.7471 Å.

Tabla 8. Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en las composiciones A, B y C.

Composición	Fases	% Volumen de Fase	Parametro de Red
A	MnFe ₂ O ₄	93.31	a=8.499
	MnO	0.01	a=4.284
	Fe ₂ O ₃	0.00009	a=5.035 c=13.956
	FeO	6.67982	a=4.356
	Fe	0.00009	a=2.866
B	MnFe ₂ O ₄	86.17	a=8.488
	Mn ₂ O ₃	1.17	a=9.456
	Fe ₂ O ₃	10.82	a= 5.051 c= 13.680
	Fe	1.84	a=2.870
C	MnO ₂	2.10	a=4.391 c=2.919
	Mn ₂ O ₃	4.69	a=9.404
	Fe ₂ O ₃	91.55	a= 5.037 c= 13.736
	Mn ₃ O ₄	1.66	a=9.851,b=9.954 c=3.012

5.1.2. Análisis mediante Raman.

En la caracterización anterior se observó un mejor resultado en la composición A constituida por MnO y Fe_2O_3 , por tal motivo resulta de interés analizar los resultados de espectrometría Raman obtenidos en tiempos de 0 a 12 horas de esta composición, aunado a lo anterior se discuten los resultados de la composición en la que no se presentó la síntesis, se analiza la parte de sitios tetraédricos y octaédricos en los rangos referidos en el trabajo desarrollado por Guzmán³⁹, en el trabajo referido se presenta el espectro Raman de una estructura espinela, determinando que las crestas de líneas curvas posteriores a un pico presentado 600 cm^{-1} , corresponden a sitios tetraédricos mientras que las crestas que se presentan en valores cercanos inferiores a 600 cm^{-1} corresponden a sitios octaédricos, posteriormente se comparan los resultados de las tres composiciones a 12 horas de molienda.

La figura 30 permite observar que después de 9 horas de molienda se tiene un espectro característico de una estructura espinela, en la línea se aprecia un pico a 660 cm^{-1} que corresponde a la estructura espinela,³⁹ detectada de MnFe_2O_4 por DRX, como es conocido, picos en valores iguales o superiores a 600 en la estructura espinel corresponden a sitios tetraédricos, mientras que picos por debajo de este valor corresponden a los sitios octaédricos, de tal manera que se aprecia que un inicio en un tiempo de 0 horas, no hay presencia importante de estructuras tetraédricas y octaédricas, sin embargo al transcurrir 1 hora del proceso, se puede distinguir la presencia de los primeros sitios del hierro, después de 3 horas se distinguen sitios octaédricos, esto es debido al movimiento de los cationes, por esa razón en DRX se apreció la disminución en las intensidades de picos característicos de los óxidos precursores, finalmente después de 12 horas se observan tanto los sitios tetraédricos correspondientes al hierro, presentando un pico amplio a 660, mientras que se observan los sitios octaédricos correspondientes al hierro y manganeso a 400 y 500, la amplitud del ancho de las picos se ha visto incrementada, con este incremento respecto a la línea correspondiente a 9 horas, indica que el material es más susceptible a la

magnetización³⁹. Como se observa en la figura 29, el aumento de horas hasta llegar a 12 horas, permite distinguir la disminución de distorsiones en cuanto a las líneas, presentando una respuesta de curvas suaves en los sitios de la espinela, con ello se puede apreciar el efecto de síntesis por medio del método mecanoquímico, que logra una difusión adecuada para la formación de la estructura espinela a partir de óxidos precursores de estructura cúbica.

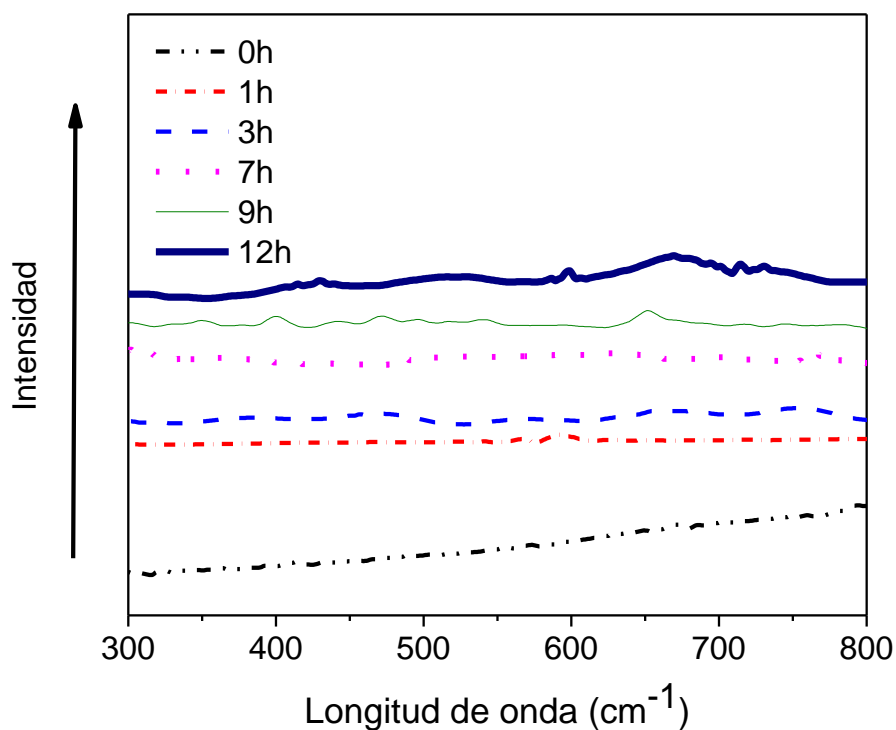


Figura 30. Resultados de Espectrometría Raman en la composición A en molienda en tiempos de 0 a 12 horas.

Los resultados que se muestran en la figura 31, son pertenecientes a la composición $\text{MnO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$, en ellos no se aprecia la formación de la estructura espinela, como se corroboró en los resultados de DRX, esto se puede atribuir a las características de la estructura Rútulo que presenta una estructura distorsionada con respecto a la cúbica como se dio a conocer en el capítulo tres de este trabajo, sin embargo se presentan en el lugar de los picos octaédricos y tetraédricos picos en sitios similares a la espinela, sin dar lugar a ella, considerando que se trabaja

con la estructura cúbica del óxido de hierro, con óxido de manganeso IV puede dar lugar a la formación de sitios octaédricos y tetraédricos después de 12 horas de molienda, pero sin tener estructura espinela.

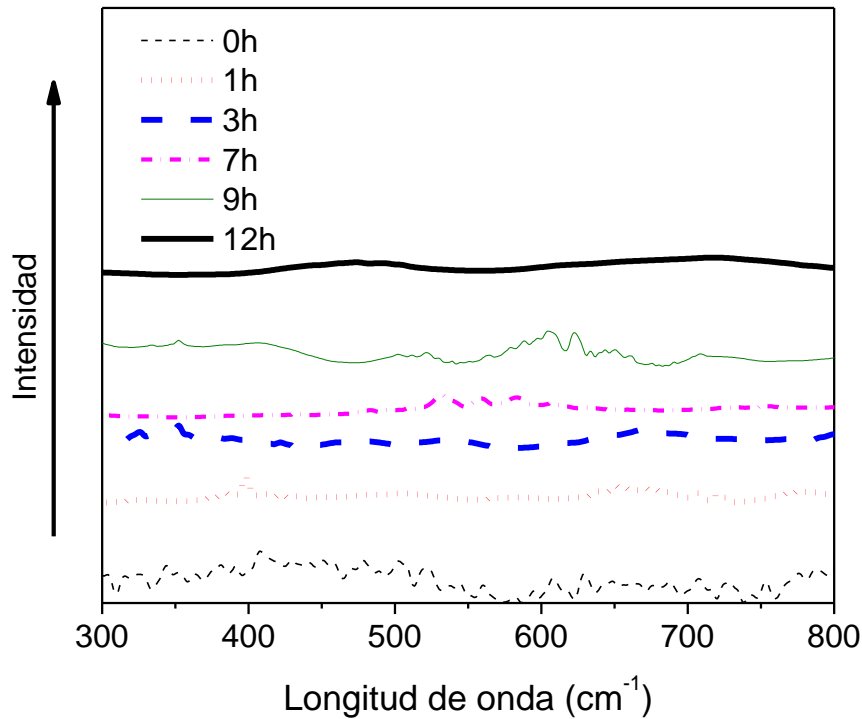


Figura 31. Resultados de Espectrometría Raman en la composición C en molienda en tiempos de 0 a 12 horas.

Al comparar los resultados obtenidos de las composiciones A, B y C, se puede observar en la figura 32 que tanto en la composición A y B se presenta la estructura espinel, presentando picos más anchos la composición A, esto traerá como resultado un mayor grado de magnetización en la composición A respecto de la B, si se presta atención entre la composición A y C, se pueden observar una tendencia en altura y ancho de picos, si se tratará de una estructura espinela, se podría decir que la composición C presenta sitios tetraédricos y octaédricos, pero no es así, no presenta el pico característico de la espinela que en la composición se presenta a 600 cm^{-1} , además de que por DRX se demostró que no es estructura espinela, pero si puede tener sitios tetraédricos u octaédricos que

logren presentar propiedades de magnetización, semejantes a la de alguna de las composiciones espinel, ya que se pueden observar picos anchos que le confieren propiedades magnéticas al material.

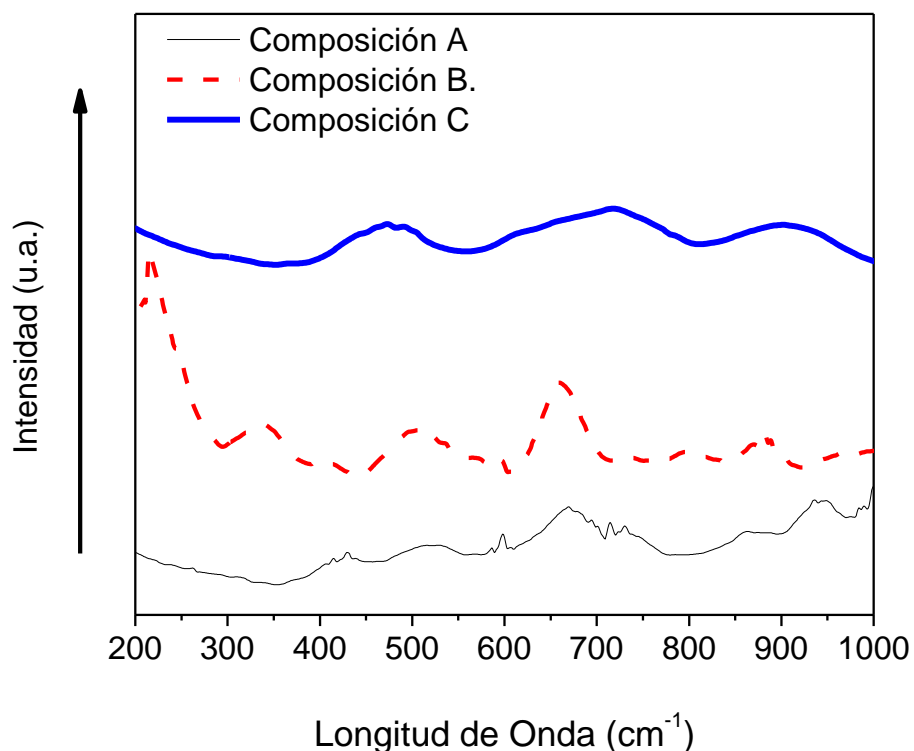


Figura 32. Resultados de Espectrometría Raman en las composiciones A, B y C después de 12 horas de molienda.

5.1.3. Caracterización mediante análisis termogravimétrico.

Los datos de los resultados obtenidos por termogravimetría de la composición $\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, se presentan en las curvas de la figura 33. Al observar la curva correspondiente de 1 hora se aprecia una pendiente que inicia a 940°C , de esta pendiente es posible deducir dos eventos: el primero es la descomposición del óxido MnO que se reduce a Mn_2O_3 gama, esta reducción inicia de acuerdo a las referencias a partir de 300°C ,⁹ presentando la descomposición de este último a 940°C , una situación similar se presenta en la curva relativa a 3 horas de molienda, nuevamente se presenta la misma reducción, solo que ahora la

proporciones del Mn_2O_3 y MnO dan lugar a Mn_3O_4 en $1000^\circ C$, el análisis de datos permite asociar la información obtenida con los resultados de la figura 16, pertenecientes a los espectros de difracción de rayos X, en los que fue posible percibir la presencia de MnO , es evidente que después de 7 horas de molienda, la pendiente ha disminuido de manera notable, la curva tiende a permanecer sin variaciones de masa mayores al 1%, con estos resultados en combinación con los de DRX, es posible decir que el MnO ha reaccionado de manera favorable en la síntesis de la ferrita de manganeso, revelando que la ferrita es químicamente estable en el rango de medición hasta $1100^\circ C$. La línea curva de 9 horas presenta un comportamiento sin disminución de masa, mientras se aprecian variaciones que se pueden atribuir a la pérdida gradual del oxígeno, presentada en el Fe_2O_3 , esto corresponde a la curva característica de este último óxido. En la línea de 12 horas de molienda, concuerdan los resultados a los obtenidos con DRX y Rietveld, en donde se tiene ferrita en 93% de ferrita y Fe_2O_3 , nuevamente se observa la pérdida de oxígeno del Fe_2O_3 .

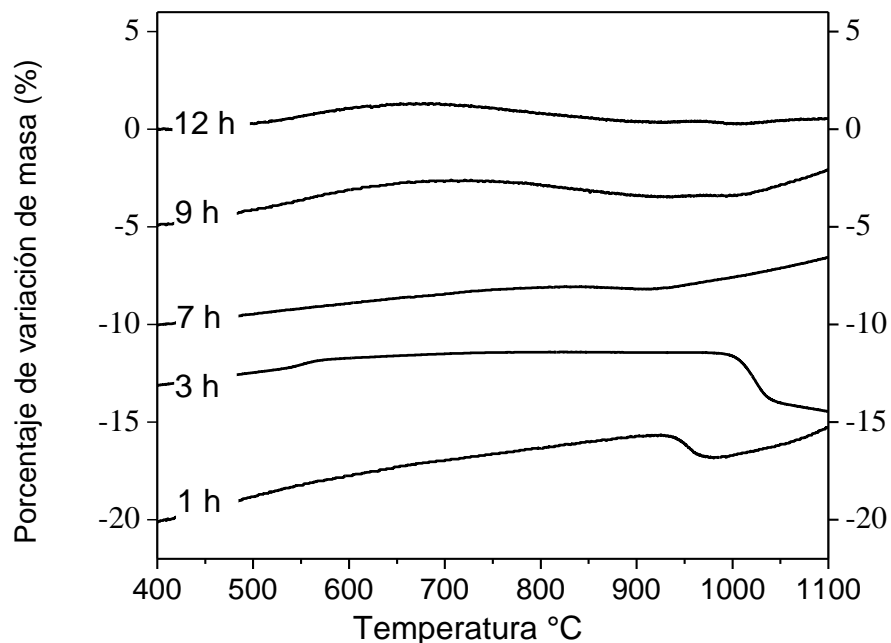


Figura 33. Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición A en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.

La figura 34 al igual que la anterior se puede relacionar con los resultados de difracción de rayos X en la composición B, la descomposición del Mn_2O_3 fue observada en la pendiente entre $800^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ en las líneas correspondientes a tiempos de 1,3,7,9 y 12 horas, lo que fue indicativo de la presencia de Mn_2O_3 . El Mn_2O_3 del material precursor a partir de $800^{\circ}C$ se descompuso para formar $MnO.Mn_2O_3$ (Mn_3O_4). En la línea perteneciente a los resultados de 12 horas de proceso, se observó la presencia de Mn_2O_3 gama, que se presentó a $940^{\circ}C$ la descomposición.

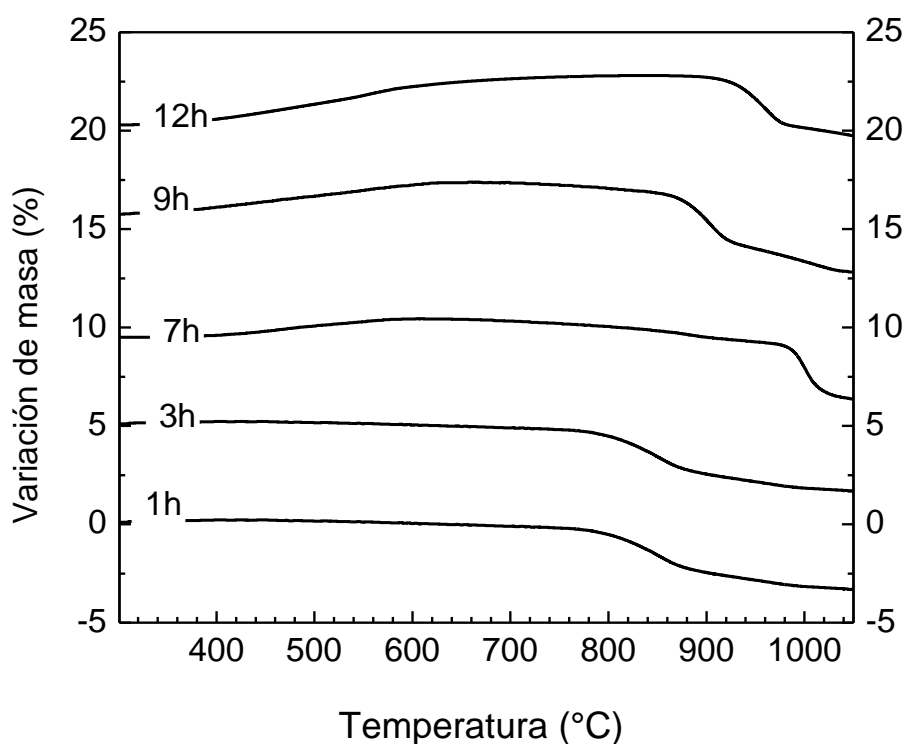


Figura 34. Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición B en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.

Las curvas de los resultados correspondientes a 1 hora de molienda, de la composición $MnO_2+Fe_2O_3$ se pueden apreciar en la figura 35, en donde fue posible observar la pérdida de masa por la descomposición de MnO_2 a $535^{\circ}C$, más allá de esa temperatura se lleva a cabo un proceso de reducción del óxido de

manganeso IV a óxido de manganeso III alfa, posteriormente al llegar alrededor de 800°C, al estar presente el Mn_2O_3 se presenta su descomposición a 940°C. En la línea correspondiente a los datos de 7 horas de molienda se observa una pérdida menor de masa, debido a que el MnO_2 ha empezado a reaccionar con el proceso mecanoquímico, dando lugar a Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , en lo que se refiere a los resultados pertenecientes a 9h, se aprecia que la presencia de MnO_2 ha disminuido en gran porcentaje, más no en su totalidad, es evidente que al no presentarse la ferrita de manganeso, continua la descomposición a 940°C, finalmente la línea de los resultados relativos a 12 horas del proceso mecanoquímico, debido a la presencia del Mn_2O_3 , se puede apreciar ligeras reducciones de manera constante a lo largo del rango de temperaturas.

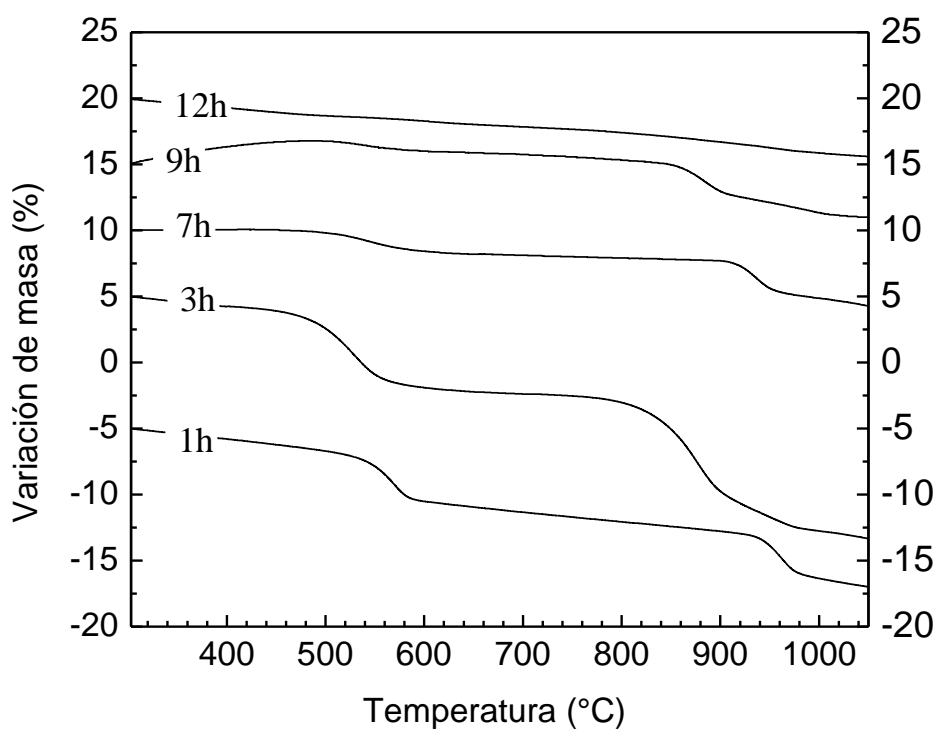


Figura 35. Resultados de Análisis Termogravimétrico en la composición C en molienda en tiempo de 0 a 12 horas.

5.1.4. Caracterización eléctrica.

Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica son presentados en la figura 36 en los que se observaron un aumento de la conductividad eléctrica al incrementar el tiempo de molienda, en este sentido el mayor valor de conductividad se obtuvo en la medición la composición de $\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, esto se puede deber al movimiento de cationes, la difusión a temperatura ambiente permite obtener arreglo atómico en el que aumenta el nivel de conductividad, logrando un fácil movimiento de electrones, lo anterior se puede relacionar con las fases que obtuvieron al analizar los resultados de DRX, en donde la composición C permanece con mayor porcentaje de los óxidos precursores manteniendo su estructura cristalina, lo que parecería dar un menor movimiento cationico del hierro y el manganeso, esto fue posible considerarlo debido a que la estructura Rutilo que presenta un enlace con dificultad de formar sitios octaédricos que den lugar a la estructura espinela, lo anterior pudiera ser ocasionado, por ser la estructura Rutilo una estructura abierta, esto es que hay átomos que no se enlazan con átomos de la siguiente celda unitaria, lo que ocasiona que el flujo de electrones se vea más limitado con respecto a la composición A. Finalmente la disminución de conductividad de la composición B con respecto a la composición A, se puede explicar por una mayor presencia de óxidos detectados por DRX, los cuales presentan una conductividad más baja y en combinación con los de la estructura espinela presentan una conductividad eléctrica similar a la de la composición C. Al momento de medir la conductividad resulta de interés el material obtenido al utilizar la composición C, después de 12 horas de mecano-síntesis, debido a que presenta baja conductividad lo que evita calentamientos ocasionados por la circulación de corrientes eléctricas en el interior del material, esto pudiera tener incluso aplicaciones en dispositivos de altas frecuencias.

Los resultados de la figura 36 corresponden a la medición de conductividad de pastillas en verde, y son un valor promedio de las lecturas realizadas.

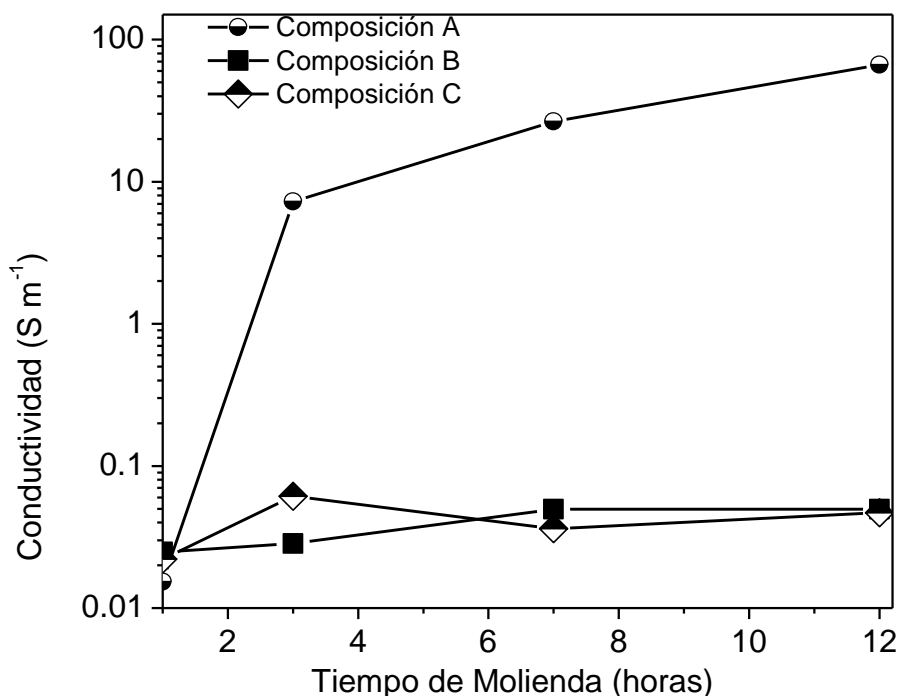


Figura 36. Resultados de conductividad eléctrica en las composiciones A, B y C.

5.1.5. Caracterización Morfológica.

En la figura 37 se muestran las imágenes correspondientes a las distintas composiciones químicas, en ellas se puede observar que las partículas poseen morfología irregular, presentando algunos aglomerados ocasionados por la molienda, se observan un número importante de partículas de tamaños entre 0.4 y 0.6 μm al compararse con la línea de referencia de 1 μm .

En la micrografía de la Figura 37a se observa homogeneidad en el tamaño de partícula de los polvos de la composición A, antes de iniciar el proceso de molienda. A un costado en la figura 37b se observan partículas y aglomerados de diversos tamaños ocasionados por la molienda, se puede observar el incremento de tamaño debido a la deformación y unión de partículas después de 3 horas³⁷, en la micrografía mostrada en la figura 37c es posible observar partículas y

aglomerados, bien definidos de mayores dimensiones al anterior, lo cual es típico del proceso, posteriormente al cabo de 9 horas (figura 367d), se observan menores variaciones de tamaño con respecto a la anterior, estos menores tamaños resultan benéficos para la síntesis ya que hay una mayor superficie para llevarse a cabo la reacción, además de no quedar cubiertos los materiales precursores dentro de los aglomerados de mayor tamaño, posteriormente en la figura 37e se pueden observar partículas entre 400 y 500 nm, en las cuales con la aportación de energía se ha logrado la síntesis. Finalmente en la figura 37f se observan partículas de tamaño semejante a las de 12 horas de molienda, solo que se perciben menor número de aglomerados. El proceso de mecano-síntesis genera como se puede observar variación en el tamaño de partícula y aglomerados; primero partículas con aglomerados, estos aglomerados se observa su formación durante un tiempo de tres horas, su tamaño medio disminuye con el incremento de tiempo de molienda, como se aprecia en los tiempos de 9 y 12 horas.

En la figura 37f, se observaron tamaños de partícula pequeños, en teoría se podría esperar un nivel de inducción más alto en comparación con las partículas obtenidas del proceso mecanoquímico de 12 horas, se puede atribuir que la contaminación debida a las bolas, ocasiona la presencia de óxidos y la disminución de proporción de la ferrita de manganeso, esos óxidos dan lugar a la disminución de inducción magnética, que se mostrará más adelante.

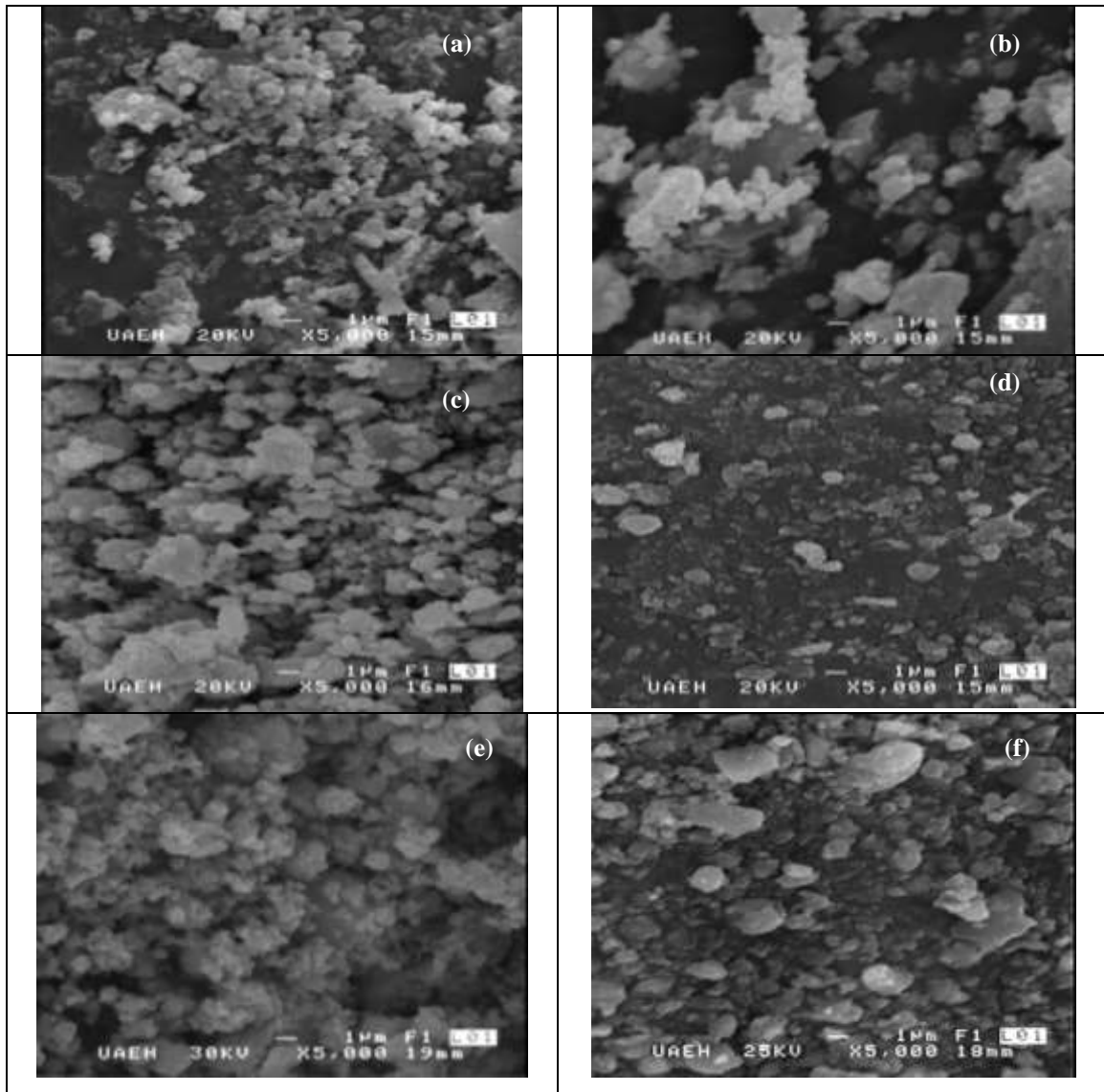


Figura 37. Micrografía correspondiente a la composición A, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h, d) 9h, e) 12h y f) 16h

En la micrografía 38b, se presenta una mayor cantidad de aglomerados con tamaños entre 1 y 2 micrómetros, y marca la diferencia inicial con la figura 37b, esta situación empieza por afectar el proceso, eso puede también deberse a que el Mn_2O_3 tiene dureza entre 4 y 5 Mohs, y facilita la compactación de los aglomerados de mayor tamaño, al existir menor dureza en comparación con el MnO (5.5Mohs), se amortigua el impacto de las bolas sobre el material, esto absorbe energía de impacto. Otro factor es que el material no puede reaccionar porque no está en contacto debido a que se encuentra dentro del aglomerado.

Continuando con la comparación de las composiciones A y B, en la micrografía de 9 horas se aprecia la formación de aglomerados de mayor tamaño en la composición de Mn_2O_3 , lo que ocasiona un retardo en el tiempo de síntesis. Para el tiempo correspondiente a 12 horas cuando los picos del difractograma de la figura 21 muestran estar definidos en la síntesis, se observan tamaños con poca variación, en este caso la presencia de óxido de hierro III, puede ser ocasionada debido a los aglomerados presentados durante el proceso.

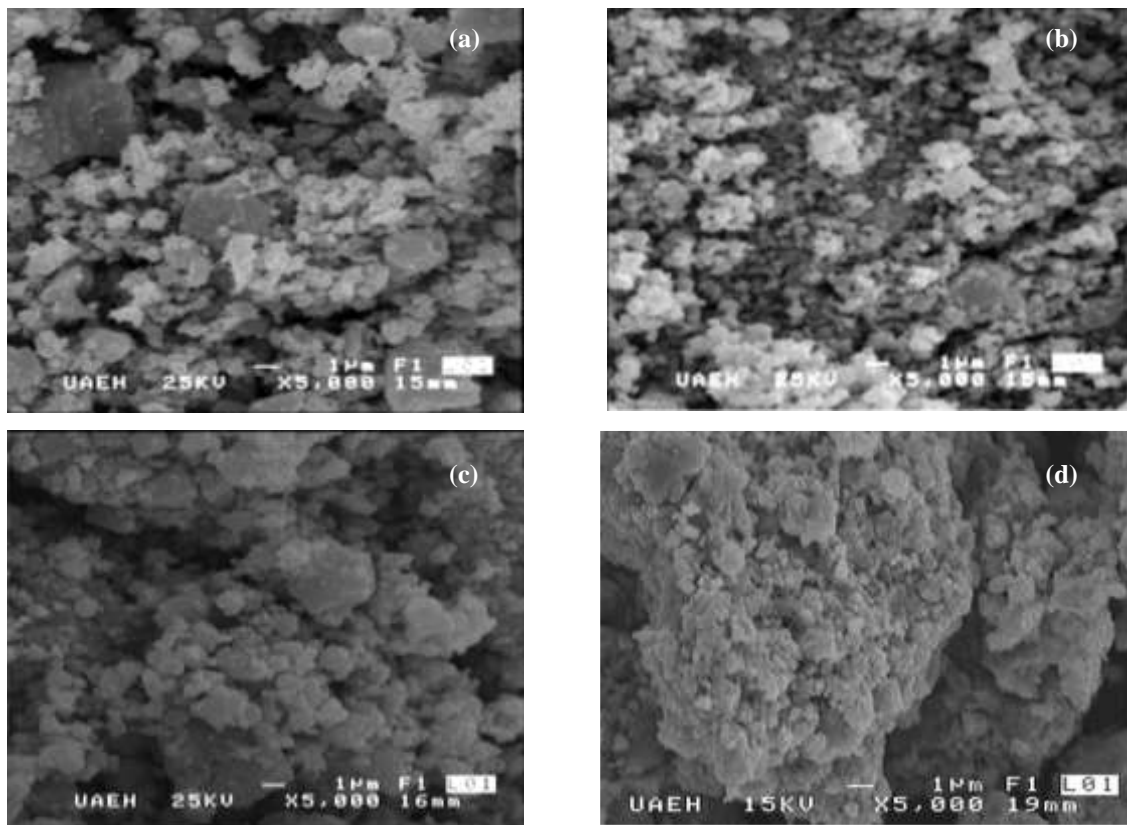


Figura 38. Micrografía correspondiente a la composición B, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h y d) 12 h.

En la micrografía de la figura 40a se presentan partículas que tienen desde el inicio aglomerados, a diferencia de las composiciones anteriores, la apariencia física muestra la unión de partículas de pequeño tamaño, que dan lugar a los aglomerados, esto se puede deber a su dureza mayor aproximada de 6.3 Mohs, además de otros factores que provoca su estructura Rutilo. En la figura 38c se

observa una morfología de aspecto esponjoso, que resulta diferente de la morfología correspondiente a los óxidos anteriores, un factor puede ser el movimiento de los átomos que resulta complicado por la distorsión de la estructura Rutilo, en comparación del movimiento dentro de la estructura cubica de los óxidos MnO y Mn₂O₃ en las que se obtuvo la estructura espinela de MnFe₂O₄, la micrografía correspondiente a 12 horas (figura 39d), mantiene variados tamaños de partícula, lo que sin duda altera el estado original de los óxidos.

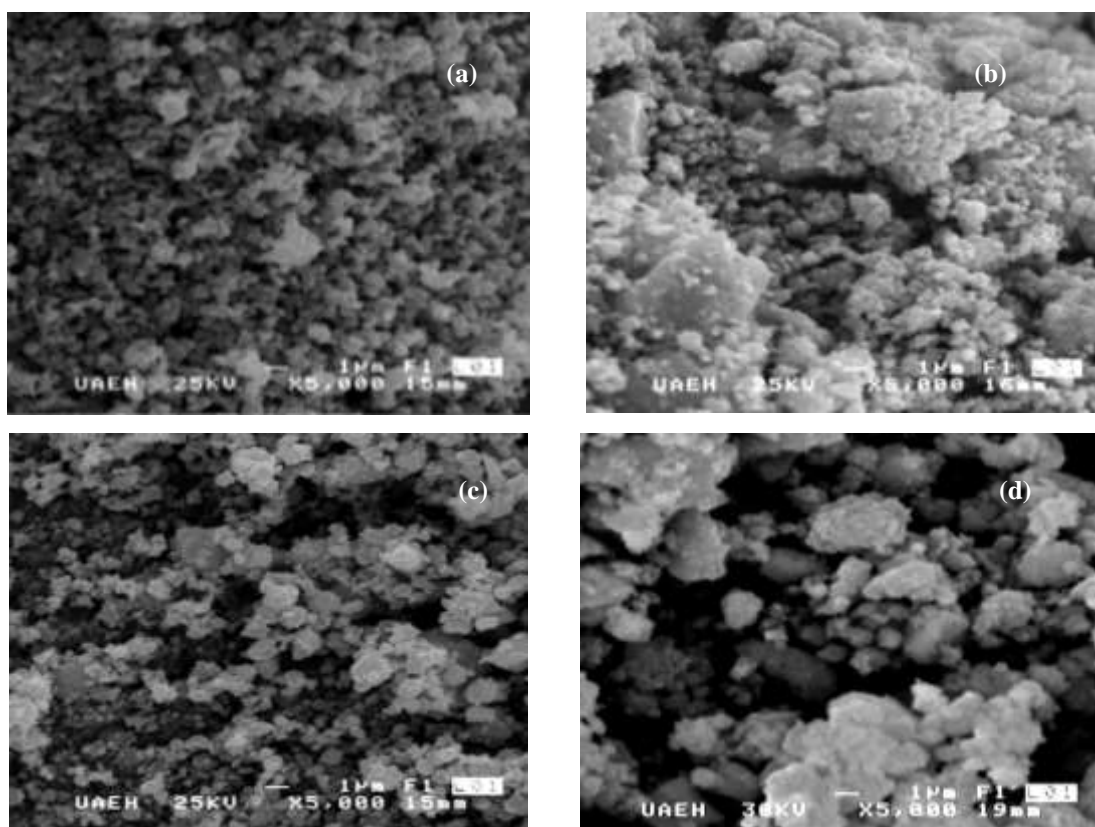


Figura 39. Micrografía correspondiente a la composición C, en tiempos de molienda de: a) 0h, b) 3h, c) 7h y d) 12 h.

A continuación en la figura 40, se observan las imágenes de las partículas después de 12 horas de molienda de las composiciones A, B y C, se puede observar una gran similitud entre la composición A y B, lo cual hasta el momento ha sucedido en la caracterización con DRX y TGA, mientras que la composición C

presenta tamaños semejantes, pero con partículas más homogéneas distribuidas en la imagen.

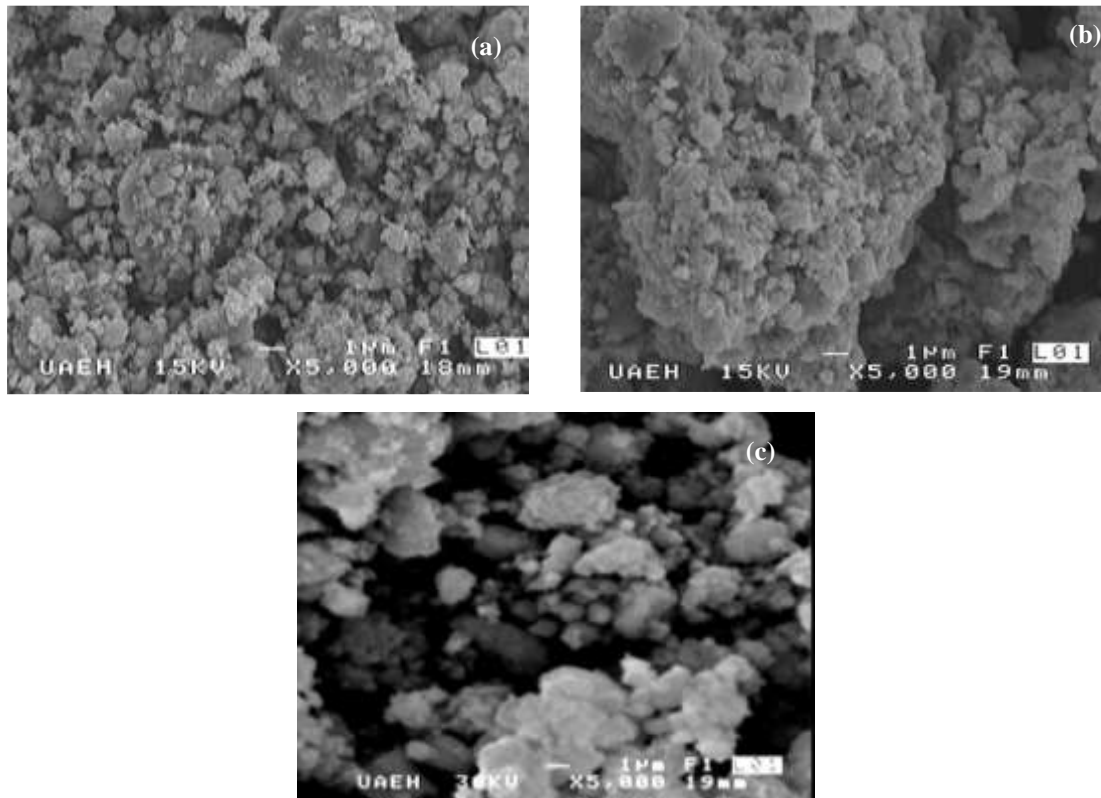


Figura 40. Micrografía correspondiente a las composiciones A, B y C con 12 horas de molienda.

5.1.6. Caracterización de tamaño de partícula.

El tamaño de partícula en el proceso de mecano-síntesis, es variable a través del tiempo de molienda, regularmente en un inicio empieza a crecer debido a la deformación de las partículas, o bien se sueldan, como se puede observar en la figura 41, dando lugar al aumento de tamaño medio, dando facilidad a la difusión de átomos, una vez que ha crecido se presenta la fractura, y la formación de nuevas superficies de reacción facilitando la síntesis. Como se puede observar en la línea de la composición A el proceso inicia por unir los polvos precursores, logrando homogenizar la mezcla (ver figura 37) de tal manera que los resultados

de DRX presentan disminución en las intensidades de los picos, pero no presentan la formación inmediata de un nuevo compuesto, en ese momento la partícula va creciendo hasta llegar a 7 horas de molienda, una vez que se tiene la mezcla y unión en ese punto, en el proceso con la aportación de energía y el límite de deformación de las partículas, se facilita la fractura, mediante la cual se generan superficies de fácil reacción, dando lugar a la síntesis con mayor facilidad, esto provoca tamaños de partícula de menor tamaño, que permite que reaccione gran parte de la mezcla, manteniendo posteriormente ese tamaño correspondiente al nuevo compuesto, lo relevante de este proceso en particular es que a pesar de tener partículas de tamaño entre 80 nm y 6 μm , la fase de MnFeO_2 alcanza valores superiores al 90% de volumen en la composición.

La composición B presenta incrementos de menor variación al transcurrir el tiempo de trabajo, se aprecia el incremento debido a la unión y deformación, pero no se observa la reducción de tamaño, probablemente esto propicie una variación en el proceso de síntesis de la ferrita de la composición B con respecto de la composición A, mientras que la composición C, presenta el aumento y disminución de tamaño, finalizando en tamaño similar a la composición B. Hay que recordar que el método de síntesis en algunas ocasiones, puede propiciar propiedades magnéticas de interés en el polvo, al reducir el tamaño normalmente se alcanzan niveles mayores de inducción, pero si el tamaño es demasiado pequeño, en tamaños menores a los 20 nm, suele disminuir los valores de inducción en cuanto menor es el tamaño, esto lo ha demostrado el trabajo reportado por Osmokrovic, al trabajar con ferritas de manganeso en tamaños nanométricos³⁸.

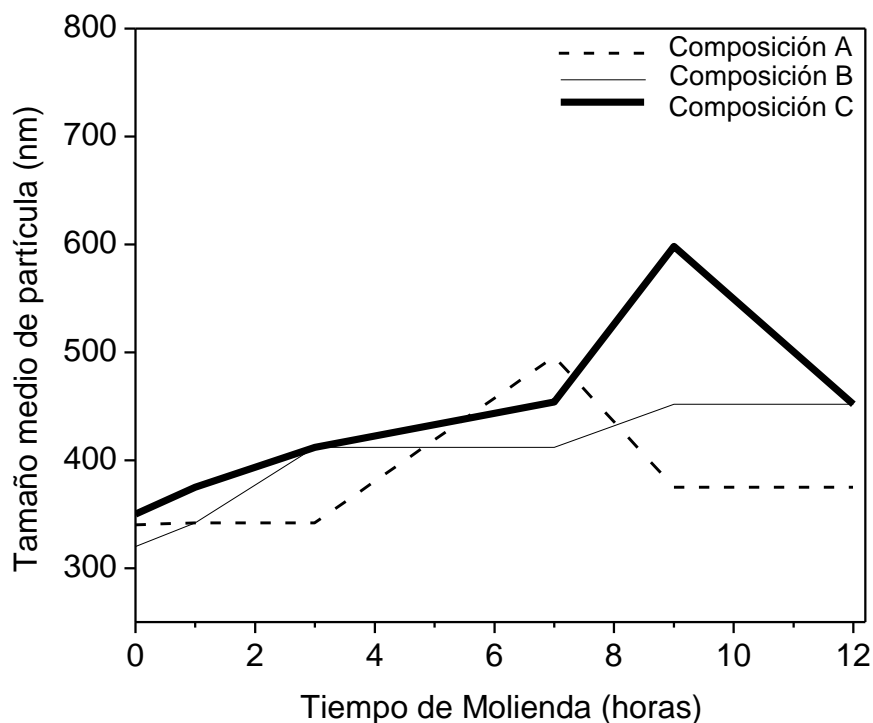


Figura 41. Resultados de tamaño medio de partícula en las composiciones A, B y C con 12 horas de molienda.

5.1.7. Caracterización magnética.

Las caracterizaciones previas han aportado información acerca de los resultados que han de presentarse en esta sección, debido a la formación de la estructura espinela detectada por DRX, presentando la mayor proporción a 12 horas de molienda, el incremento de amplitud en lo ancho de los picos observada en sitios tetraédricos y octaédricos, el tamaño de partícula, la contaminación presente a 16 horas de molienda, todo ello es soportado por los resultados magnéticos que se muestran en la figura 42, los resultados fueron obtenidos a diferentes tiempos de molienda en la composición A.

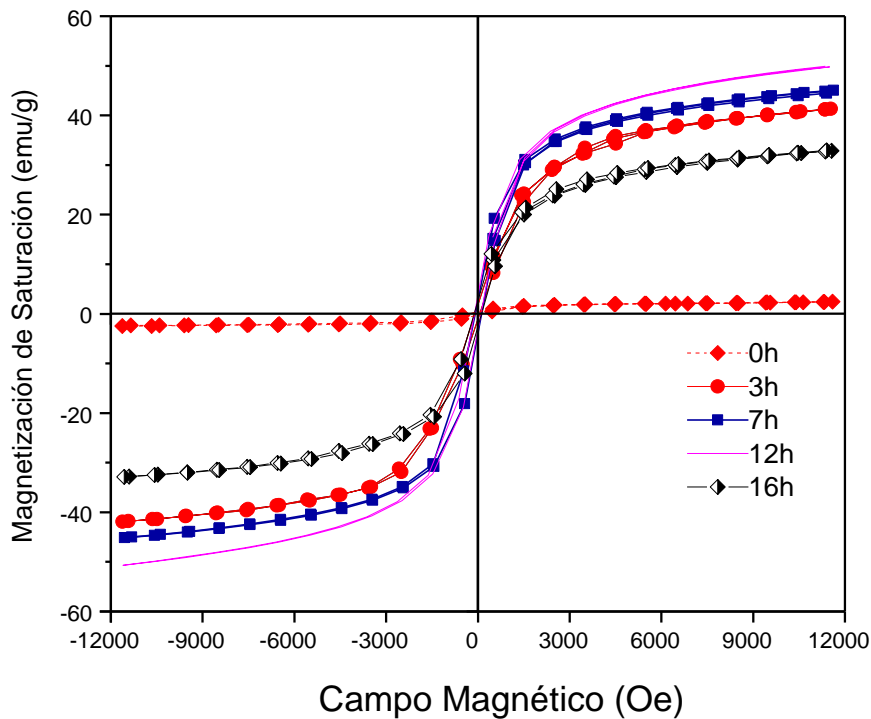


Figura 42. Curvas de Histéresis de composición A.

En la figura 43 se presentan las curvas de histéresis de la composición A después de aplicar tratamientos térmicos de 200°C, 600°C y 800°C, se puede observar la disminución de valores de saturación magnética a medida que se realizan tratamientos térmicos de más alta temperatura, lo que puede ser ocasionado por la modificación en el tamaño de partícula, la autodifusión que se presenta en los polvos, debido a que el proceso mecanoquímico provoca deformaciones, siendo afectados con el aumento de temperatura se promueve el movimiento de átomos, que además da lugar a la reducción de esfuerzos. Lo anterior puede ocasionar la disminución de saturación magnética, otra situación que se pudiera presentar es el movimiento de la estructura espinela, se sabe que al tener la estructura de espinela correspondiente a $MnFe_2O_4$, no deben existir variaciones estructurales a temperaturas inferiores a 1000 °C, y el estudio de termogravimetría así lo indica, muestra buena estabilidad en esas temperaturas la

molienda de 12 horas, pero también es conocido que las deformaciones mecánicas afectan el acomodamiento de los átomos, y al eliminar los esfuerzos residuales ese orden se ve alterado, aunado a la modificación de tamaño de partícula, y además recordar que la estructura espinela presenta un momento magnético resultante que la suma de todos esos momentos originan el valor de saturación magnética, lo cual podría el tratamiento térmico modificar, suponiendo que en el reacomodo atómico, se pudieran cancelar esos momentos, lo cual aún teniendo la estructura espinela pudieran estarse cancelando los momentos. Situación que se podría evaluar con resultados de difracción de rayos X y espectrometría Raman.

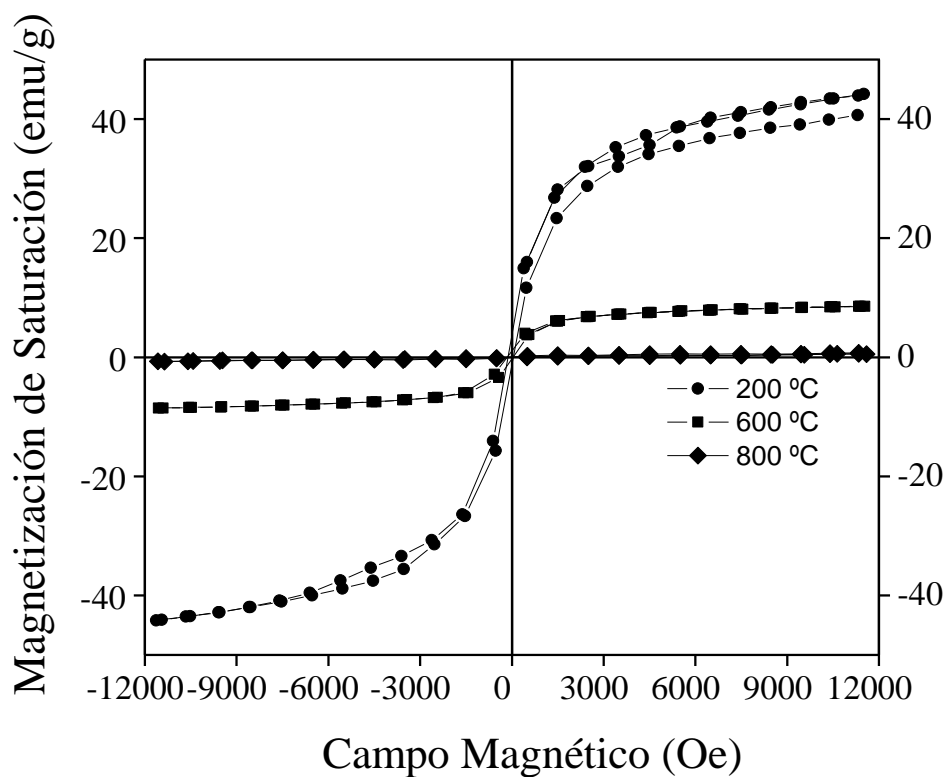


Figura 43. Curvas de Histéresis de composición A con tratamiento térmico.

La caracterización magnética de las tres composiciones al cabo de 12 horas de molienda se muestra en la figura 44. Los resultados indican que la composición C

presenta un mayor grado de magnetización que la composición B, debido a la presencia de sitios tetraédricos detectados en los resultados de espectrometría Raman, así como lo reportado en la literatura, los valores de inducción magnética incluso se puede comparar con los resultados obtenidos en la ferrita $MnFe_2O_4$ con tamaños de partícula nanométricos, como lo muestra los trabajos desarrollado por Chao⁴⁰ y Zhang⁴¹. Sin duda la caracterización realizada con espectroscopia Raman indica la presencia de sitios tetraédricos, picos de mayor ancho que los obtenidos en la composición B, originan una mejor respuesta magnética, la morfología presentada es semejante entre las tres composiciones, y el seguimiento de tamaño de partícula muestra un comportamiento similar entre la composición A y la C, todo lo anterior posiblemente se relaciona, dentro del proceso de mecanosíntesis y los resultados de inducción magnética de 40 emu/g son mayores a los obtenidos en el trabajo presentado por Christy en el que reporta valores de 33 y 40 emu/g³⁵.

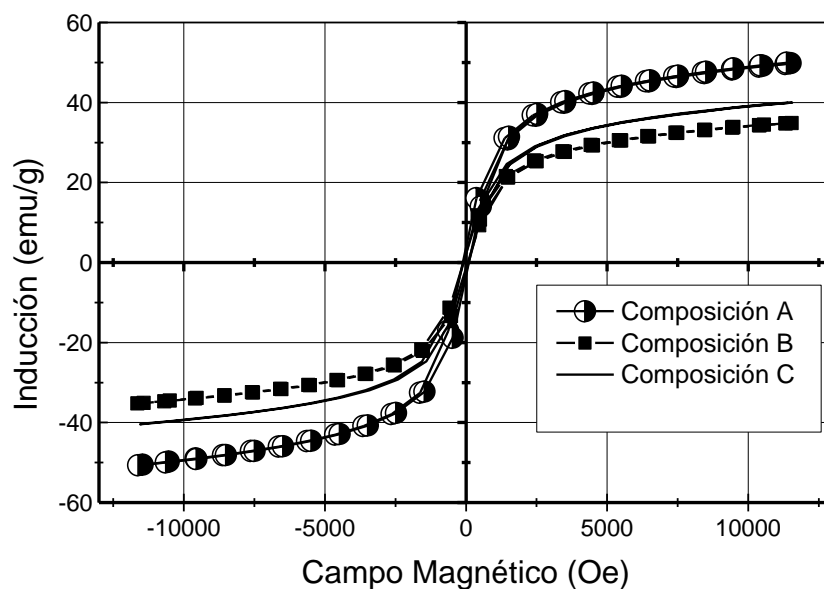


Figura 44. Curvas de Histéresis de composición A, B y C después de 12 horas de molienda.

5.2. Composiciones $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ y $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_2$.

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos con la presencia de V^{3+} , al modificar la composición inicial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+Mn}_2\text{O}_3$, en donde se sustituyó parte del Mn_2O_3 agregado por V_2O_3 . Otra composición que se modifica es la $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+MnO}_2$, en donde una parte del MnO_2 agregado se sustituyó por MoO_2 , ambas composiciones presentan una variación molar del 5, 10 y 50% de V_2O_3 con respecto de Mn_2O_3 , así como el 5,10 y 50% de MoO_2 agregado en los óxidos precursores en sustitución de MnO_2 , las reacciones se pueden apreciar en la tabla 3 que fue mostrada con anterioridad en el punto 4.2.1.

5.2.1. Caracterización microestructural.

Anteriormente en los resultados de DRX de las composiciones A y B, se presentó un gran porcentaje de la ferrita MnFe_2O_4 después de 12 horas de molienda, teniendo ese tiempo como referencia, se caracterizaron los polvos obtenidos después de 12 horas de molienda, en las composiciones M05, M10 y M50, los resultados se muestran a continuación en la figura 45. Se puede apreciar que al incrementar la proporción de MoO_2 , da lugar a la síntesis de FeMoO_4 , MnMoO_4 , lo que ocasiona una gran diversidad de óxidos en el producto de la molienda; al detectarse una parte de la fase MnMoO_4 , se puede observar lo importante que resulta el que al tener estructuras del mismo tipo, que en este caso es la estructura Rutilo, presente en el MnO_2 y MoO_2 facilita la síntesis, por lo tanto si se parte de esa premisa, es de suponerse que la fase FeMoO_4 debiera estar presente en una muy baja proporción, debido a la diferencia de estructuras.

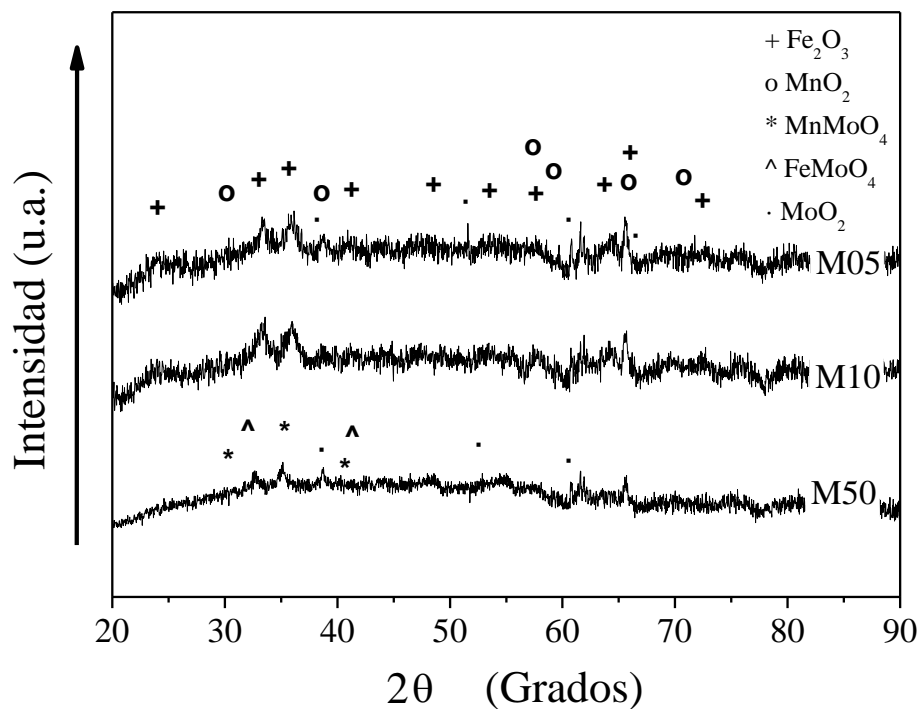


Figura 45. Difractogramas de las composiciones M05, M10 y M50 molienda en tiempo de 12 horas.

Con los resultados anteriores se observa la variación en los picos de composición M50 con respecto a las composiciones M05 y M10, se observa una disminución considerable de Fe₂O₃, ante tal situación resulta de interés presentar en la figura 46 los resultados de la caracterización por DRX realizada con radiación de cobalto a la composición M50 en tiempos de 9, 12 y 16 horas. En los resultados se observan picos en el mismo ángulo entre 9 y 16 horas, pero a 12 horas los resultados obtenidos son diferentes, esto es atribuible al orden de introducción de los óxidos precursores dentro de los viales, ya que se altera el resultado si se agrega primero el MnO₂, después el Fe₂O₃ y al final MoO₂, los resultados varían cuando se introduce primero el Fe₂O₃, después el MnO₂ y por último el MoO₂, en el primer caso se tiene la posibilidad de reaccionar el óxido de hierro II con los otros precursores debido a que estaría en contacto con los otros dos óxidos y se podrían unir a la estructura del óxido de hierro los cationes del molibdeno y el

manganeso, pero al colocar en un extremo el Fe_2O_3 , la reacción se modifica. En el tiempo de 16 horas se percibe la formación de una nueva fase en los picos a 42.0° , 49.1° , 71.5° , 79.7° y 87.2°C , que hasta el momento no ha sido identificada de acuerdo a la base de datos proporcionada por el software "Find it" versión diciembre 2003, sobre esa misma línea el pico en 30.2 puede atribuirse al MoO_2 . Hasta el momento se desconoce si los picos no identificados se encuentren en una base de datos más actualizada.

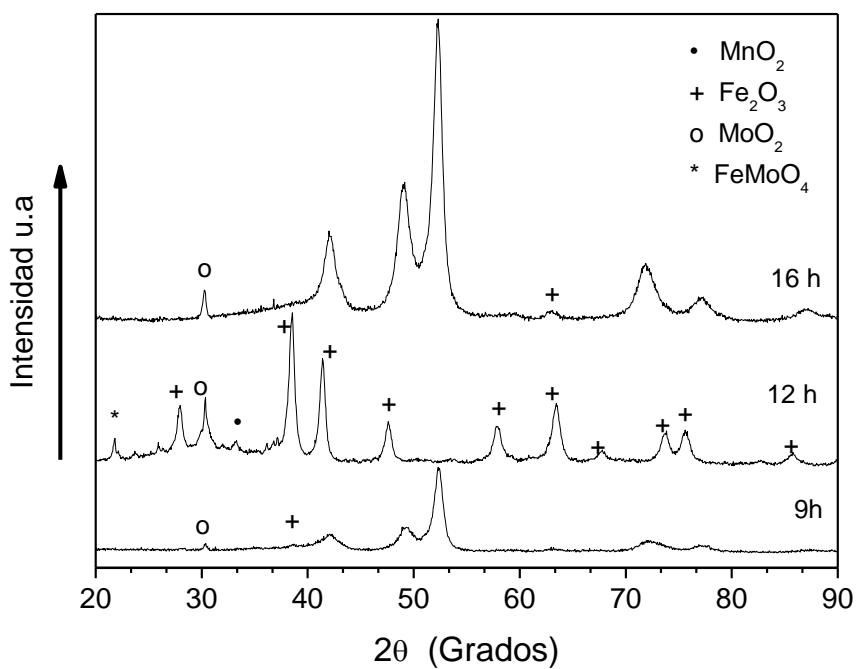


Figura 46. Difractogramas de la composición M50, molienda en tiempos de 9, 12 y 16 horas.

En lo que respecta al resultado correspondiente a 12 horas de molienda, se puede observar que el resultado muestra la presencia de las fases Fe_2O_3 , MnO_2 , MoO_2 y FeMoO_4 , es necesario relacionar este resultado con el resultado obtenido en la figura 26, para poder establecer el porque se presenta la presencia de picos en angulos diferentes en la molienda de 12 horas, realmente se observa la falta de reacción entre los óxidos precursores, tal y como se presentó en la composición C. Recordar que la estructura Rútulo del MnO_2 cercana al Fe_2O_3 , puede ser la causante de que no se de la reacción esperada, debido a la diferencia estructural,

referido por las reglas de Hume-Rotery. A diferencia del MoO_2 y MnO_2 que al estar en contacto con la misma estructura pueden dar lugar a otra fase estructural.

En la figura 47 se observan las fases presentes en el producto obtenido después de 12 horas de molienda de la composición M50, se puede apreciar que el Fe_2O_3 reaccionó en poca proporción para formar compuestos diferentes, básicamente se tiene la presencia de los óxidos precursores, de acuerdo a la concordancia de los picos, se observa una gran correspondencia entre el espectro Fe_2O_3 y el espectro obtenido de la molienda, mostrando una importante presencia de MoO_2 , por tal motivo resulta de interés el estudio del proceso al modificar la introducción de polvos precursores en la composición M50.

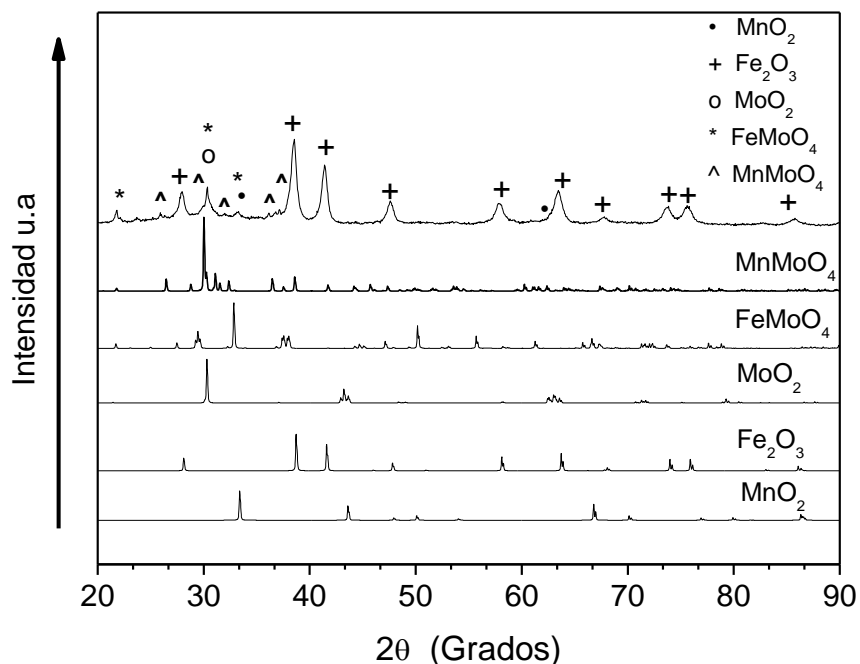


Figura 47. Difractogramas del producto de la composición M50 con 12 horas de molienda, con patrones de MnMoO_4 , FeMoO_4 , MoO_2 , Fe_2O_3 y MnO_2 .

La figura 48 únicamente permite relacionar el espectro obtenido después de 16 horas de molienda con el MoO_2 y el MnO_2 . El espectro resulto completamente diferente al existir Mo^{4+} , resulta de interés ahora caracterizarlo eléctricamente y

magnéticamente, determinar el proceso de su obtención, establecer en que orden se introduce cada óxido, además de que pudiera estar presente una fase no identificada. Por el momento hay que tratar de identificar plenamente la fase, apoyándose en bases de datos más actualizadas, seguramente el desplazamiento de los oxígenos y la incorporación del Mo^{4+} , estén dando lugar a la reacción, en este caso no se observa un alto grado de contaminación por hierro. De alguna manera el Mo^{2+} puede ser o no un elemento que facilite la reacción de esta fase, pues como se aprecia en la figura 45 a nueve horas de molienda se tiene presente la fase, pero después de 16 horas los picos han aumentado su intensidad, mientras que en el proceso de 12 horas, se observan los óxidos precursores que se encuentran presentes. Por tal situación la mecano-síntesis es un método en el cual al variar el orden de introducción de polvos, puede variar por completo el resultado obtenido, en el caso de las mezclas ternarias de polvos

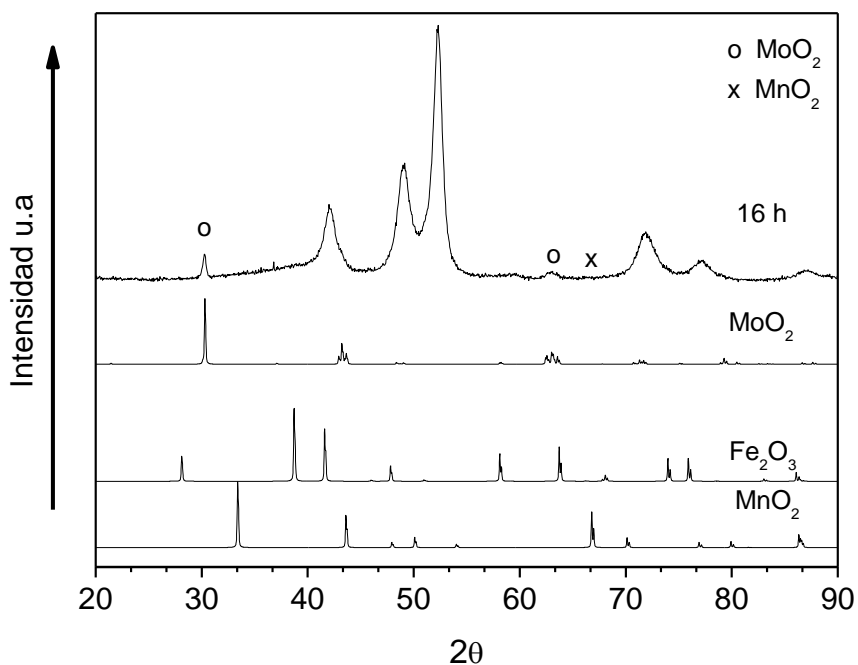


Figura 48. Difractogramas del producto de la composición M50 con 16 horas de molienda, comparado con los patrones MoO_2 , Fe_2O_3 y MnO_2 .

Al realizar Refinamiento Rietveld, utilizando las estructuras de los posibles óxidos obtenidos y algunos otros óxidos que contengan elementos de Fe, Mn y Mo, se obtuvieron los resultados mostrados en la figura 48, el programa de refinamiento fue eliminando los óxidos que se propusieron con los elementos antes mencionados. El espectro analizado corresponde a la composición M50 en un tiempo de 12 horas de molienda, finalmente después de tres corridas de analisis se llegó a los resultados de la figura 49. El analisis en un inicio con la cantidad de picos pareciera con cierto grado de dificultad, pero al guiarse con la información de la figura 46 e introducir los valores de porcentaje, aunado a un analisis de textura y esfuerzo, debido al proceso mecanoquímico utilizado, termina por determinar las fases presentes. Lo novedoso de los resultados es la síntesis de FeMoO_4 , en donde se observa el movimiento de cationes dando lugar a las fases detectadas.

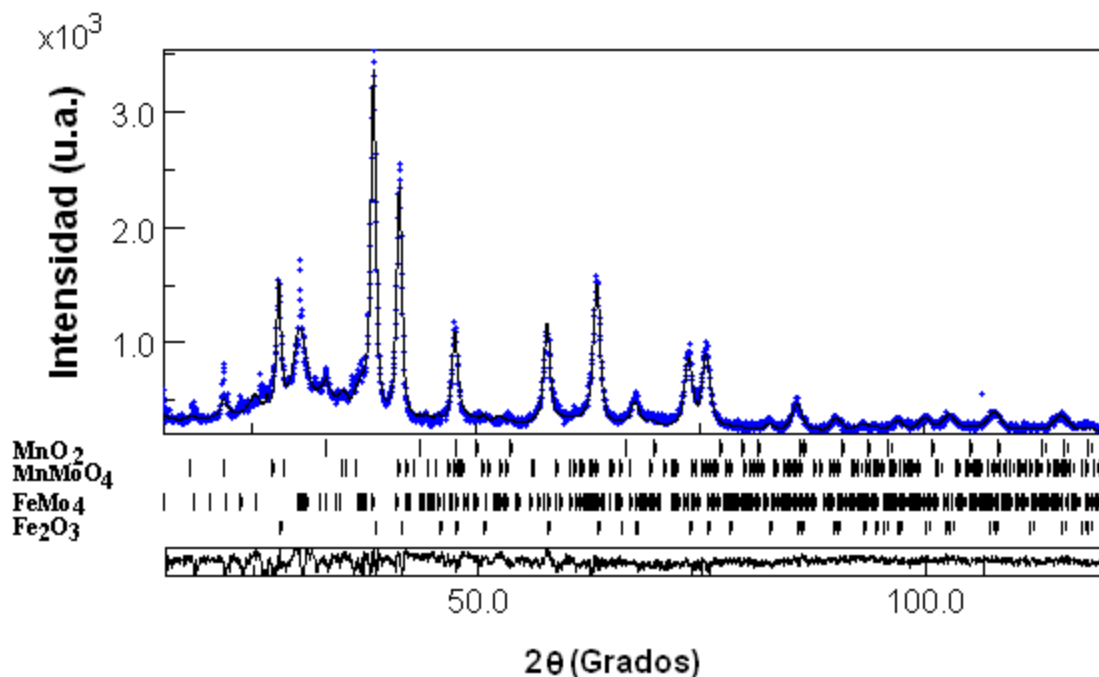


Figura 49. Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición M50 después de 12 horas de molienda.

En la tabla 9 se presentan los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld, en donde se observa que al agregar el Mo^{4+} , reacciona con el manganeso y el hierro, de manera independiente, se observa poco porcentaje de Mn, esto es debido a la proporción molecular, dentro de MnO_2 , se tienen 2 oxígenos por un catión de manganeso.

Tabla 9. Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en la composición M50.

Polvos	Fases	% Volumen de Fase	Parámetro de Red
MnO_2	MnO_2	0.36	a=4.4167 c=2.8677
	MnMoO_4	1.19	a= 4.7132 b=5.6932 c=5.0636
Fe_2O_3	FeMoO_4	32.26	a= 9.9387 b=10.1751 c=7.2234
MoO_2	Fe_2O_3	66.19	a=5.0532 c=13.7903

Parte de la finalidad de este apartado es discutir las variaciones en la composición que se agregó molibdeno, para compararla posteriormente con la composición anterior. De lo anterior se puede establecer de acuerdo a la figura 50 que en la caracterización estructural al agregar óxido de molibdeno IV a la composición basada en los óxidos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, se presenta una disminución en la intensidad de picos, dentro de lo cual se observa la disminución de la fase Fe_2O_3 , otra variable que se ve afectada es el ancho de pico que disminuye, lo que puede indicar de acuerdo a la ecuación de Scherrer, una variación en el tamaño de cristal, la ecuación de Scherrer relaciona el tamaño de cristal con el ancho de pico en forma inversamente proporcional, por lo tanto se puede establecer que el tamaño de cristal en la composición M50 ha incrementado de manera importante, situación que sin duda afectará el valor de saturación magnética, presentándose

una disminución en el valor correspondiente a la composición M50 con respecto de la composición C.

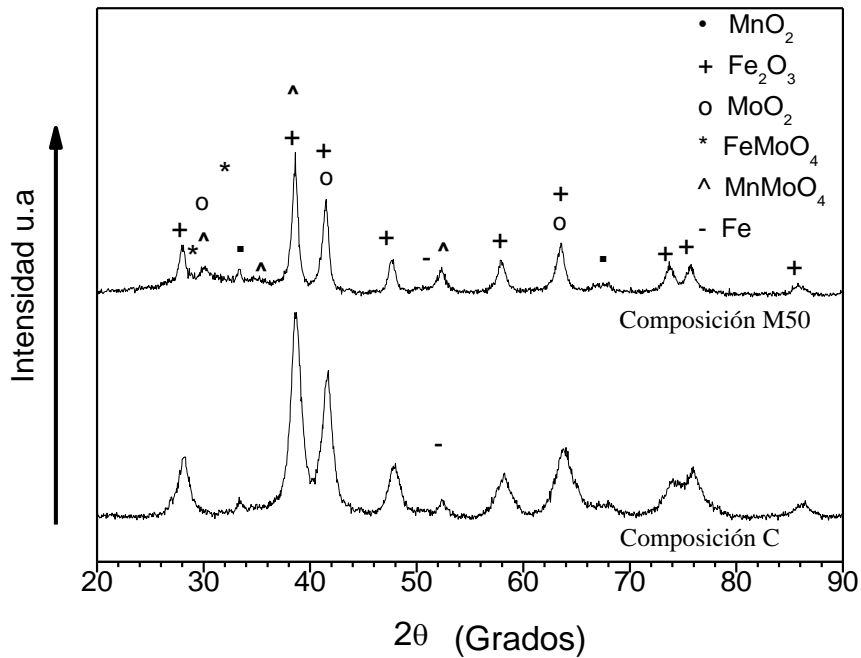


Figura 50. Difractogramas de la composiciones C y M50 molienda en tiempos de 12 horas.

A continuación en la figura 51 se presentan los resultados obtenidos por difracción de rayos X, correspondientes a 12 horas de molienda de las composiciones V05, V10 y V50. Los resultados permiten determinar que al agregar el óxido V_2O_3 , a las composiciones con $Mn_2O_3-Fe_2O_3$ la fase espinela decrece, de acuerdo con el patrón correspondiente a V10 se observa el aumento en la intensidad del pico a 33.16 perteneciente a Fe_2O_3 y posteriormente en el difractograma correspondiente a V50 también se pueden apreciar los picos correspondientes al V_2O_3 , lo anterior

indica que el óxido V_2O_3 no es lo suficientemente reactivo y no permite la difusión de V^{3+} como llega a suceder con Mn^{3+} que dio lugar a la ferrita $MnFe_2O_4$.

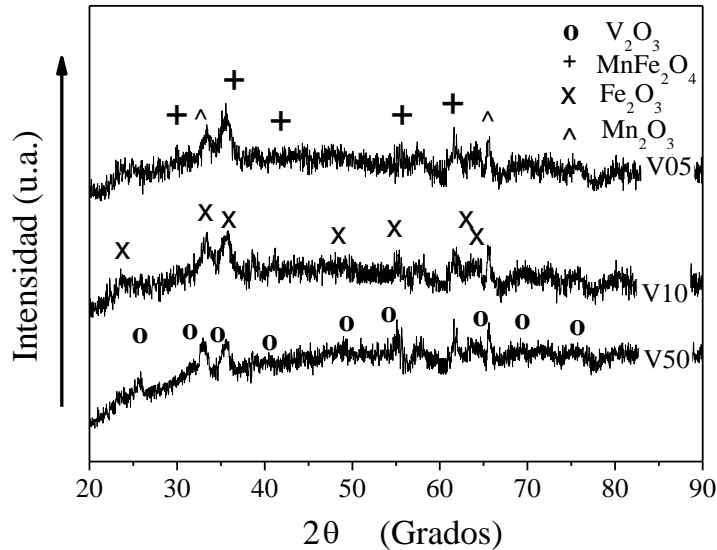


Figura 51. Difractogramas de las composiciones V05, V10 y V50 molienda en tiempo de 12 horas.

La figura 52 muestra la evolución del producto de la composición V50 después de 9, 12 y 16 horas dentro del vial, en esta imagen no se observan cambios significativos en lo que se refiere a picos identificados en diferentes ángulos, los espectros se presentan en los mismos ángulos, solo en la composición en la que se llevó a cabo el proceso de molienda durante 16 horas presenta intensidades mayores. Los picos de mayor intensidad corresponden al óxido precursor Fe_2O_3 , de acuerdo a la tabla 9, en esta composición es sustituido parte del óxido precursor Mn_2O_3 por el óxido V_2O_3 , como se puede observar la presencia del V^{3+} , evita la formación de ferrita $MnFe_2O_4$, debido a que el radio iónico de vanadio de menor tamaño que el de manganeso, lo cual facilita su movilidad en la estructura. En la figura 36 se observa la correspondencia del espectro de la molienda de 12 horas con los picos característicos del Fe_2O_3 , el resultado de la composición V50, es muy diferente al espectro obtenido en los resultados de DRX de la composición

B, que se tomo como referencia, la difusión de átomos y la reacción no son favorables para la formación de la ferrita de manganeso $MnFe_2O_4$.

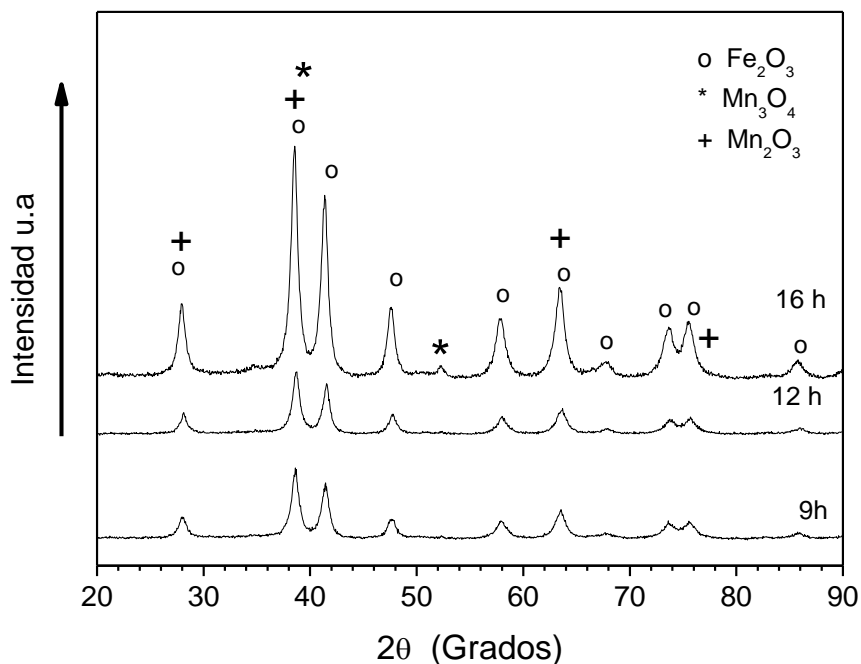


Figura 52. Difractogramas de la composición V50 molienda en tiempos de 9, 12 y 16 horas.

En la figura 53 se muestra el comparativo entre los espectros de los óxidos precursores, la ferrita de manganeso y la ferrita de vanadio, la radiación que se utilizó fue de Co, al utilizar este tipo de radiación se observan picos en posiciones muy cercanas en la escala de grados entre el Fe_2O_3 y el V_2O_3 resultaría complicado determinar la presencia de alguno de estos óxidos, gracias a la utilización de radiaciones tanto de Cu como de Co esa situación quedo resuelta al utilizar la radiación de Cu, en donde se observó la presencia de V_2O_3 en la composición V50, los difractogramas que se presentan en la figura 52 permiten observar que la fase espinela no es la principal del producto mecanoquímico, esto se reflejará en disminución de inducción del material, pues se observa presencia de la fase Fe_2O_3 que tiene un nivel de inducción menor.

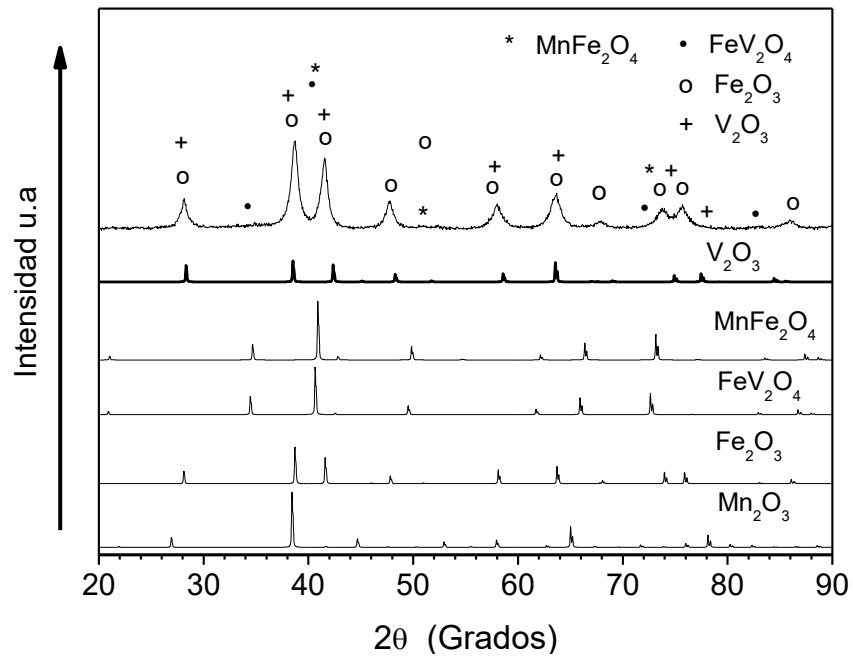


Figura 53. Difractogramas del producto de la composición V50 con 12 horas de molienda, V_2O_3 , $MnFe_2O_4$, FeV_2O_4 , Fe_2O_3 y Mn_2O_3 .

En la figura 54 se puede observar que tanto la fase $MnFe_2O_4$ y FeV_2O_4 podrían estar presentes y sería complicado determinar en que porcentaje esta cada fase, por tal motivo se obtuvo el difractograma correspondiente a la composición V_2O_3 - Fe_2O_3 después de 12 horas de molienda, en el cual no se observa la presencia de la estructura espinela FeV_2O_4 . En este caso al observar que no se presenta otra estructura espinela, se puede justificar una vez más a las reglas de Hume-Rotery, debido a que a pesar de estar ubicado muy cerca al manganeso en la tabla periodica y ademas de presentar valencia de tres más, el V_2O_3 presenta una estructura muy distinta a la cúbica del Mn_2O_3 , la estructura del V_2O_3 es trigonal.

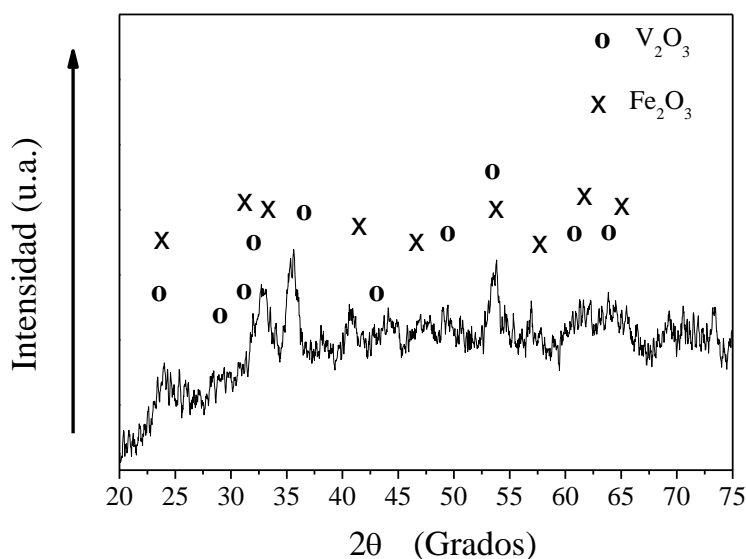


Figura 54. Difractogramas de la composición V_2O_3 - Fe_2O_3 después de 12 horas de molienda.

Los resultados de Refinamiento Rietveld (figura 55), muestran la presencia de Mn_2O_3 , $MnFe_2O_4$ y V_2O_3 , los resultados del producto por el proceso mecanoquímico que se obtuvieron fueron diferentes a los que se presentaron en la composición B. Esto se puede atribuir a que el Fe_2O_3 , dejó de reaccionar con el Mn_2O_3 , se conserva el Fe_2O_3 sin reaccionar. Lo anterior marca la diferencia en los picos que se presentan en la composición V50 con respecto de la composición C, se puede observar en la figura 42, la gran correspondencia de los picos del Fe_2O_3 con el espectro del producto. De acuerdo a la tabla de resultados de la tabla 12, no es posible apreciar un arreglo atómico en donde el manganeso y el vanadio estén presentes en la misma molécula, en este caso al presentar el V_2O_3 una estructura trigonal, la cual es diferente a la cúbica que presentan los óxidos Mn_2O_3 y Fe_2O_3 , el V_2O_3 se mantiene como fase presente en la composición a pesar de tener un radio iónico de menor tamaño que el de manganeso.

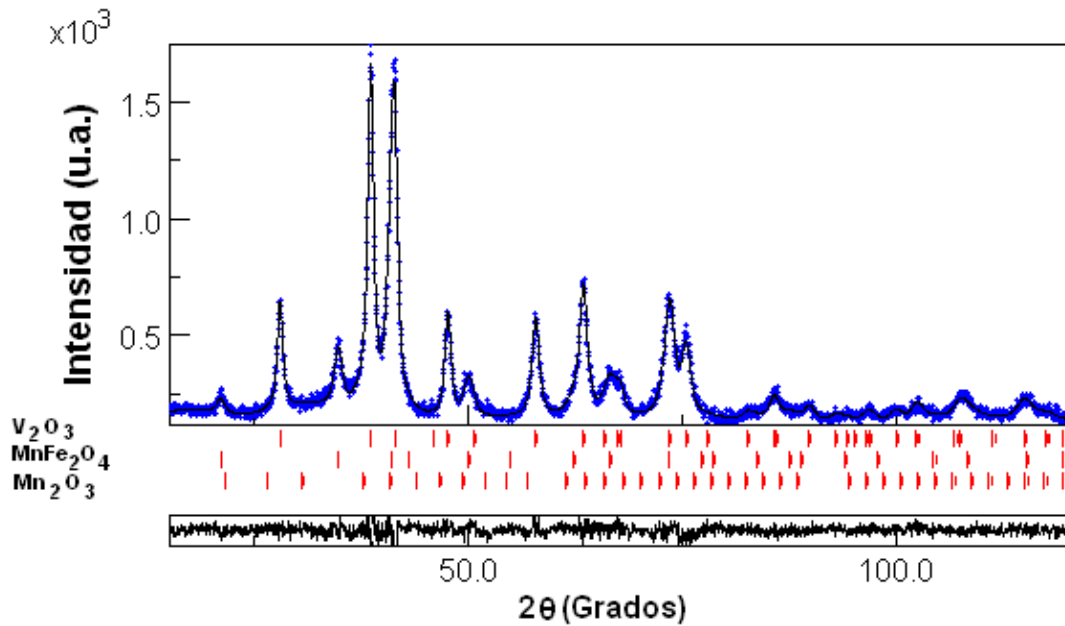


Figura 55. Resultados de Refinamiento Rietveld correspondiente a la composición V50 después de 12 horas de molienda.

A continuación se muestran los valores de Parámetro de Red que se calcularon, en ellos se puede observar disminuciones debidas a las deformaciones y fracturas que se llegaron a presentar.

Tabla 10. Resultados del volumen y parámetros de red, después de 12 h de molienda, en la composición V 50.

Polvos	Fases	% Volumen de Fase	Parámetro de Red
Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	1.08	a=9.6090
Fe ₂ O ₃	MnFe ₂ O ₄	36.70	a= 8.4862
V ₂ O ₃	V ₂ O ₃	62.22	a=5.0743 c=13.8094

En lo que respecta a la composición V50, al compararse con los resultados obtenidos de la composición B (figura 56), la gran parte de síntesis de ferrita MnFe₂O₄, se ha dejado de percibir a simple vista, lo que traerá consigo la disminución en el valor de saturación magnética de la composición V50.

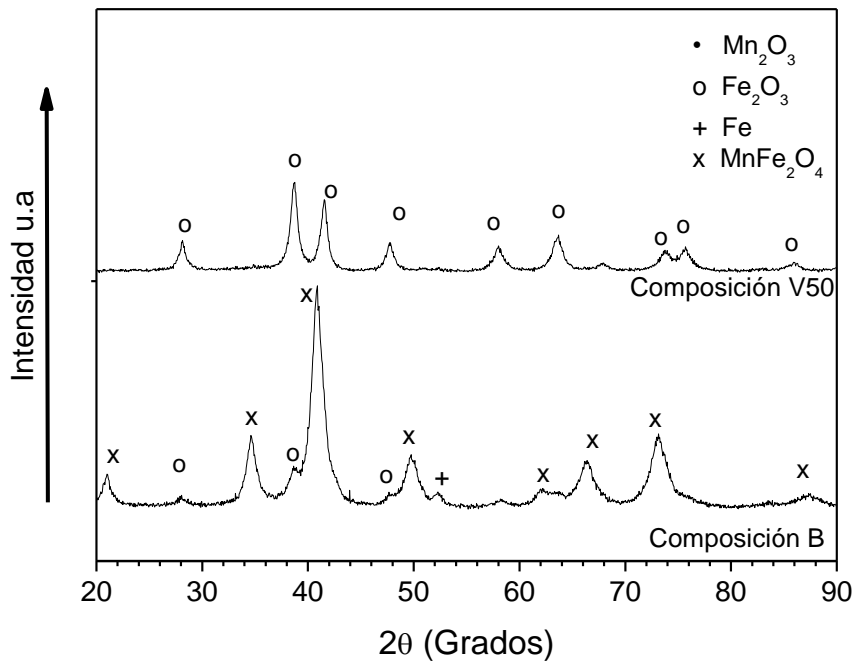


Figura 56. Difractogramas de la composiciones B y V50 molienda en tiempos de 12 horas.

Finalmente en la figura 57 se presentan las cinco composiciones después de 12 horas de molienda, presentando de manera clara la estructura espinela las composiciones A y B, mientras las otras presentan en su mayoría picos del Fe_2O_3 . Estructuralmente debido a la presencia de la estructura espinela en mayor proporción en la composición A, se puede apreciar que será el material con un nivel mayor de inducción magnética.

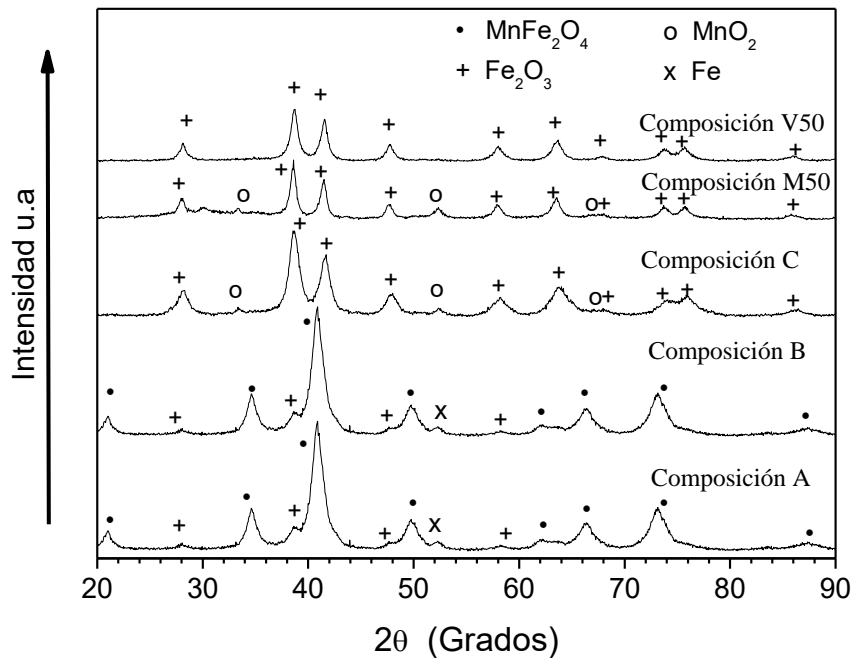


Figura 57. Difractogramas de polvos de las composiciones A, B y C, M50 y V50 molienda en tiempos de 12 horas.

5.2.2. Análisis mediante Raman.

Como se discutió anteriormente, la suavidad de las curvas, el ancho de los sitios tetraédricos y la presencia de la estructura espinela detectada en los resultados obtenidos por espectrometría Raman, sirven de referencia en cuanto a las propiedades de inducción magnética del material, pero no solo se aprecian los sitios tetraédricos, como se comentó anteriormente en la sección 5.1.2, la estructura espinela por debajo de 600 cm^{-1} denota la presencia de sitios octaédricos, con lo anterior como referencia en la imagen de la figura 58 se observa que en la composición M50, en la cual se determinó que no hay estructura espinela, se presentan por arriba de 600 cm^{-1} dos crestas que nos pudieran indicar la presencia de sitios tetraédricos, lo cual le confiere cierto nivel de inducción, pero del lado izquierdo se observan valles pero en la parte inferior de la horizontal que se presenta en 550 cm^{-1} correspondientes al sitio octaédrico,

el hecho de estar por debajo de la horizontal pareciera que le contrarresta el nivel de inducción, hay que recordar que puede haber sitios tetraédricos y octaédricos sin ser necesariamente espinela, con lo anterior se aprecia en los resultados que en la composición M50 se pueden asociar a un menor nivel de inducción con respecto de la composición C. Más arriba en la línea de la composición V50, se observa a 600cm^{-1} una cresta suave, mientras que de 650 a 800cm^{-1} se distingue una curva más amplia que son causantes del nivel de inducción, se puede predecir un nivel mayor de inducción debido a los resultados observados por arriba de 600 cm^{-1} , pero por debajo del valor de 600 cm^{-1} no se aprecian curvas que respondan a una respuesta magnética, se sabe que la estructura trigonal del óxido V_2O_3 presenta sitios octaédricos con distorsión, situación que se observa por debajo de los 600 cm^{-1} , lo que muestra que el nivel de inducción comparado con la composición B que no tiene V^{3+} , será menor debido a que la composición B presenta mayor continuidad de curvas bien definidas y constantes a lo largo del rango de 300 a 800 cm^{-1} , sin lugar a dudas la formación de los sitios octaédricos y tetraédricos bien definidos en la espectrometría Raman están relacionados con un mayor nivel de inducción.

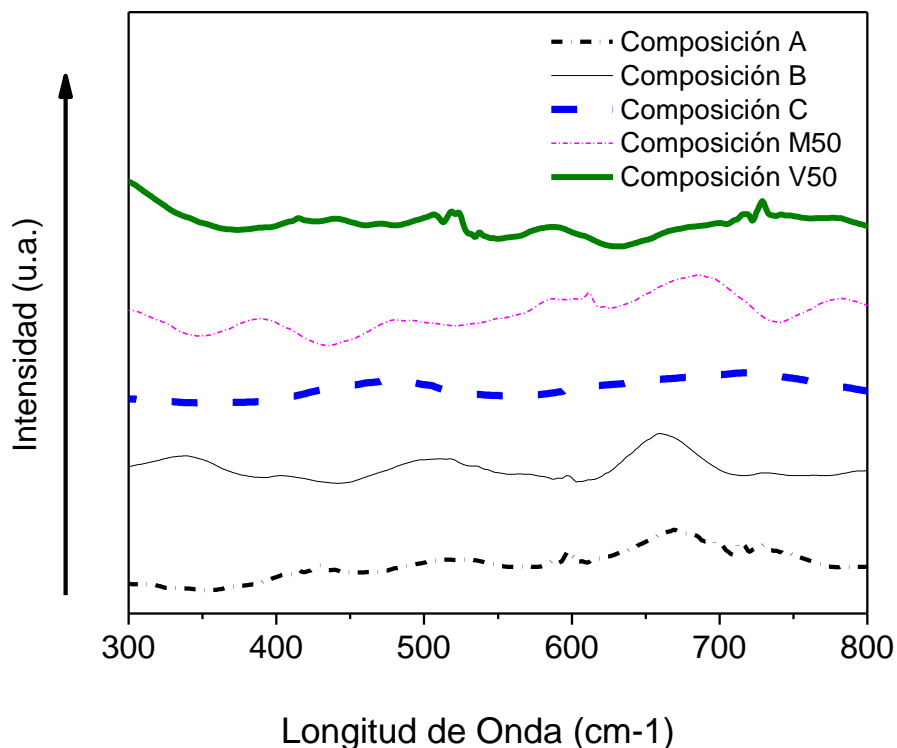


Figura 58. Resultados de Espectrometría Raman en la composición A, B, C, M50 y V50 después de 12 horas de molienda.

En la siguiente (figura 59), se presentan los resultados de espectrometría Raman de las composiciones M05, M10 y M50 en donde se observa que a medida que incrementa la presencia de MoO_2 , los sitios tetraédricos presentan un aumento de distorsión, desestabilizándose los sitios lo que provoca la disminución de la inducción magnética del material. Se puede apreciar la variación en el valor de 400 cm^{-1} , que va desplazándose hacia el lado inferior, lo que denota la disminución del valor de saturación magnética.

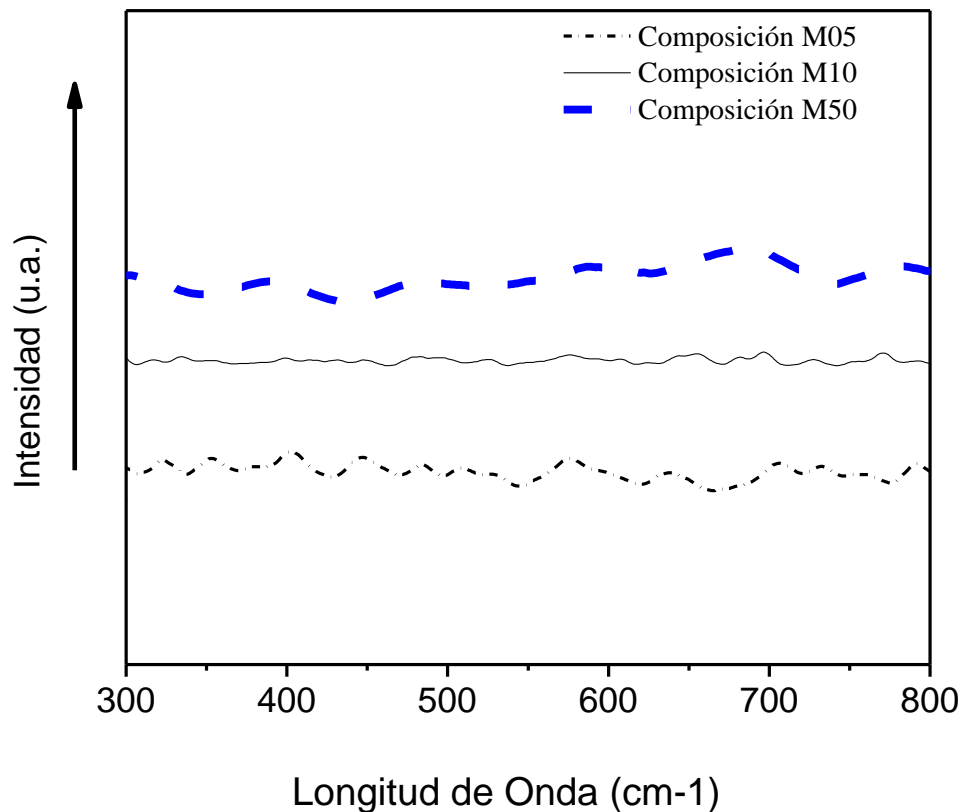


Figura 59. Resultados de Espectrometría Raman de las composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.

La figura 60 permite visualizar la distorsión ocasionada en los sitios tetraédricos al agregar V_2O_3 , del lado derecho de la composición V05 después de 600 cm^{-1} , se pierde la continuidad presentada con anterioridad en la composición B, mientras que del lado izquierdo los sitios octaédricos aumentan, hay que recordar que el V_2O_3 tiene presencia de sitios octaédricos, más los sitios octaédricos de la espinela, se percibe un aumento en ellos. Sin embargo, la inducción magnética esta relacionada con el ancho de los picos, por tal situación al observar que la composición V05 presenta mayor cantidad de sitios octaédricos pero un nivel de saturación magnética inferior al valor que presenta la composición B, es interesante observar la disminución de sitios tanto octaédricos como tetraédricos

en la composición V50, lo anterior confirma la disminución del nivel de saturación magnética.

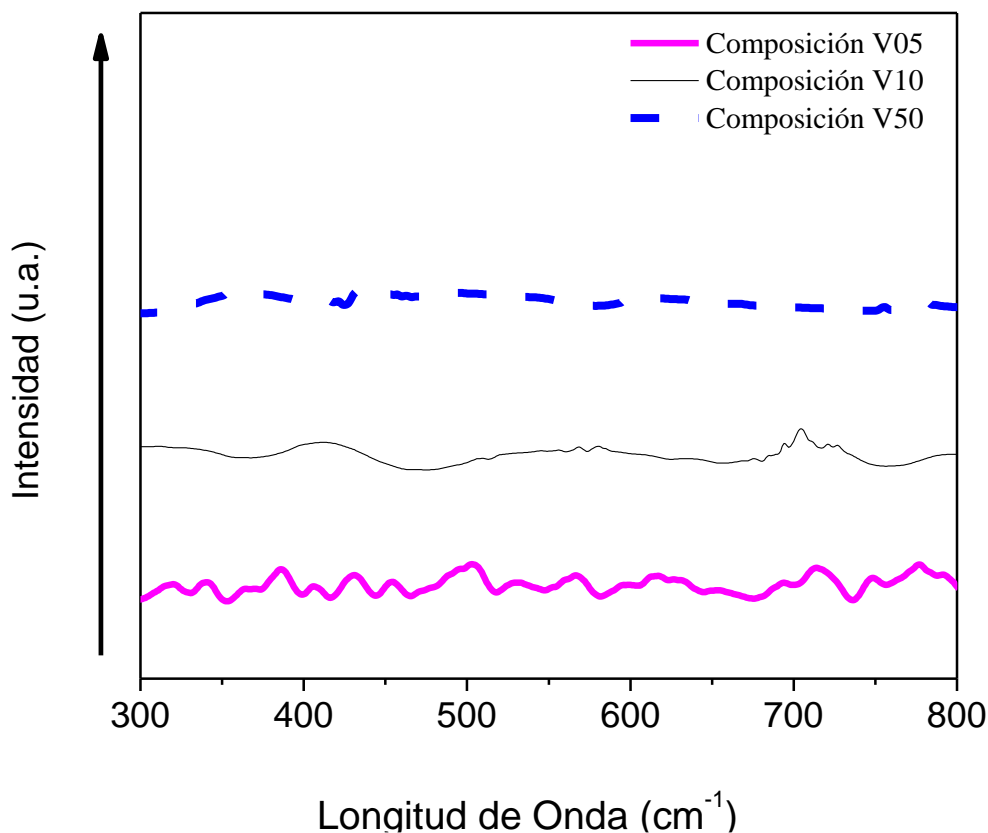


Figura 60. Resultados de Espectrometría Raman en la composición V05, V10 y V50 después de 12 horas de molienda.

5.2.3. Caracterización termogravimétrica.

En la figura 61 se pueden apreciar las modificaciones del comportamiento térmico al agregar diferentes porcentajes de MoO_2 . Debido a que en la composición M50 se formaron óxidos de molibdeno-hierro, molibdeno-manganeso disminuyendo la cantidad de óxidos de manganeso, debido a esas fases detectadas en la curva correspondiente a M50, se aprecia una mayor estabilidad, pero también con los

resultados se observa una disminución aproximada del 1.5 % en variación de masa después de 600 y 1000°C, lo que puede ser considerado para tener alguna aplicación.

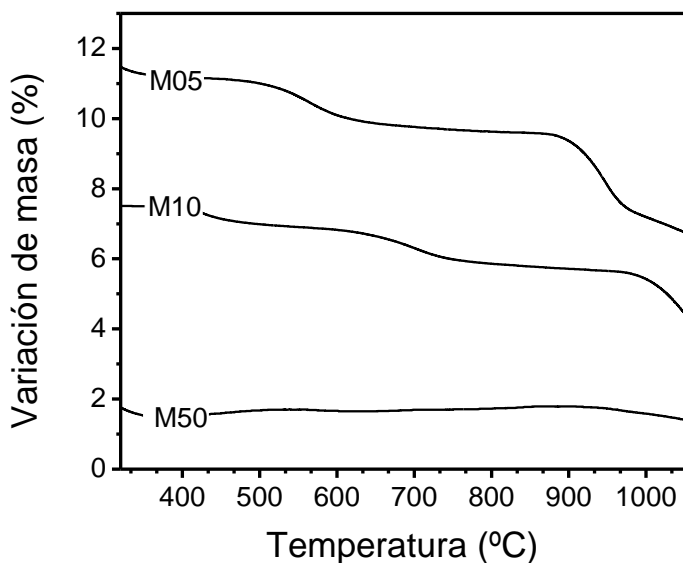


Figura 61. Resultados de Análisis Termogravimétrico de composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.

En la figura 62 se observan los resultados termogravimétricos de las composiciones V05, V10 y V50, en donde se puede observar que al agregar el 5% de V_2O_3 , parte del óxido Mn_2O_3 deja de reaccionar y da lugar a su descomposición a 940°C, mientras que en las composiciones V10 y V50 se observa la falta de presencia de los óxidos de manganeso. Nuevamente con los resultados observados resulta de interés la composición V10, en la que la descomposición se ha evitado, obviamente se tendrán que evaluar las respuestas de saturación magnética, conductividad eléctrica y tamaño de partícula para proponer alguna aplicación.

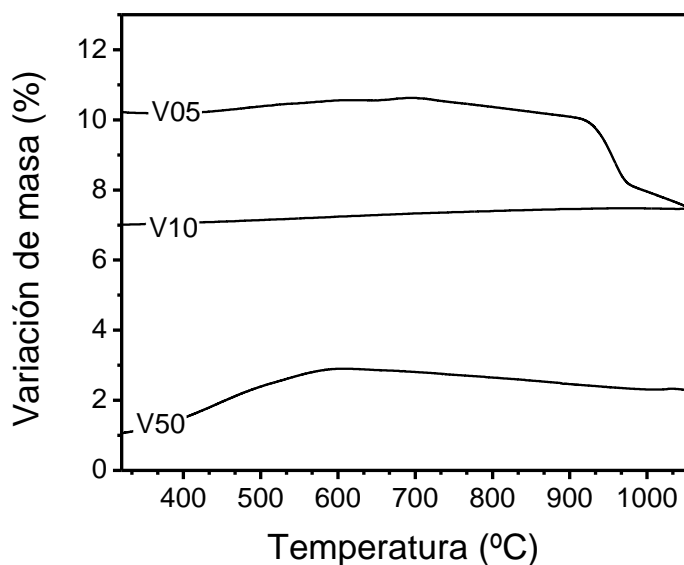


Figura 62. Resultados de Análisis Termogravimétrico de composiciones V05, V10 y V50 después de 12 horas de molienda.

5.2.4. Caracterización eléctrica.

En la tabla 11 se presentan las conductividades que se obtuvieron en los polvos de las composiciones M50 y V50, después de 12 horas de molienda, observándose una baja conductividad al agregar vanadio y molibdeno. En las composiciones se observa en DRX que nuevamente se encuentran los óxidos de partida y con ello un menor movimiento de cationes, al mantenerse los óxidos como material cerámico, se mantiene el enlace covalente, lo que limita la conductividad eléctrica.

Tabla 11. Valores de Conductividad Eléctrica en la composiciones M50 y V50 con tiempo de molienda de 12 horas.

Composición	M50	V50
Conductividad Eléctrica ($S\ m^{-1}$)	1.196E-6	7.368E-5

5.2.5. Caracterización Morfológica.

En la figura 63 se muestran las imágenes correspondientes a la composición dopada con molibdeno, en ellas se pueden observar que el molibdeno presenta morfología diferente a la morfología observada en los óxidos precursores de las composiciones A, B y C, se puede observar el tamaño de dimensiones mucho mayores del material de partida, de acuerdo a la partícula observada es de esperar que se presenten morfologías de tamaño superior a los anteriores, posteriormente en la figura 64 se observan las partículas de tamaños entre 300 y 400 nanómetros, por tanto el proceso de molienda ha dividido la partícula en fragmentos, en la siguiente figura la número 65 se observa un incremento en el tamaño de partícula, manteniendo formas irregulares, finalmente en la figura 66 se modifica completamente la morfología a partículas laminadas irregulares, la cual es correspondiente a los compuestos de FeMoO_4 detectados por DRX^{12,13}, presentando un mayor tamaño, lo que propicio presentar ampliaciones de 1100x, para tener una apreciación adecuada, este aumento de tamaño probablemente sea un factor que se asocie con la disminución del nivel de inducción del material. De esta manera se corrobora que están presentes los compuestos FeMoO_4 y MnMoO_4 .

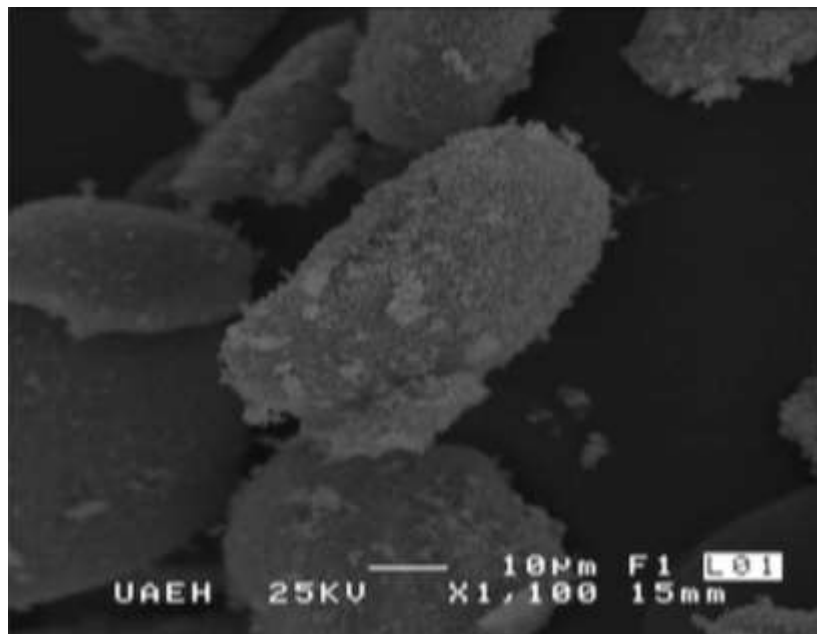


Figura 63. Micrografía correspondiente al polvo precursor MoO_2 .

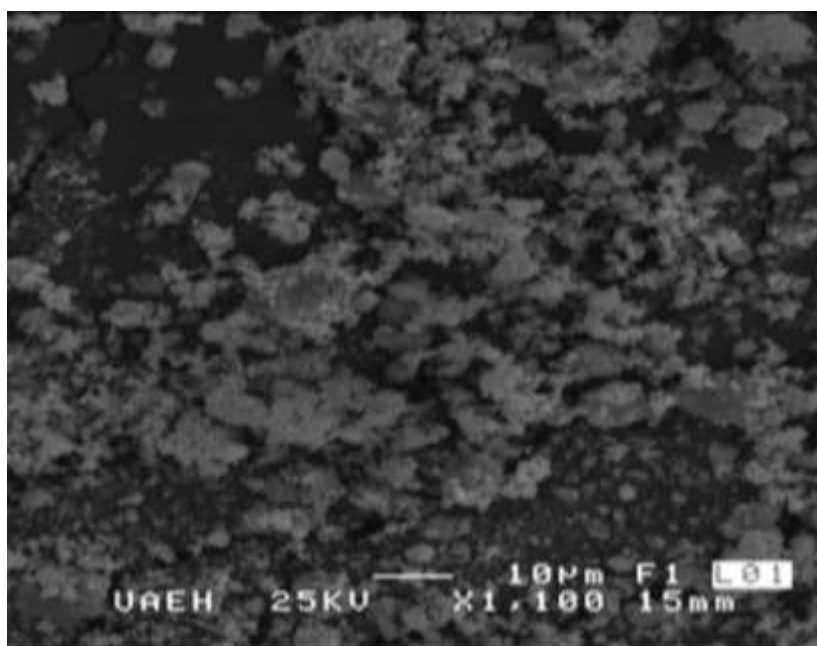


Figura 64. Micrografía correspondiente a la composición M05 después de 12 horas de molienda.

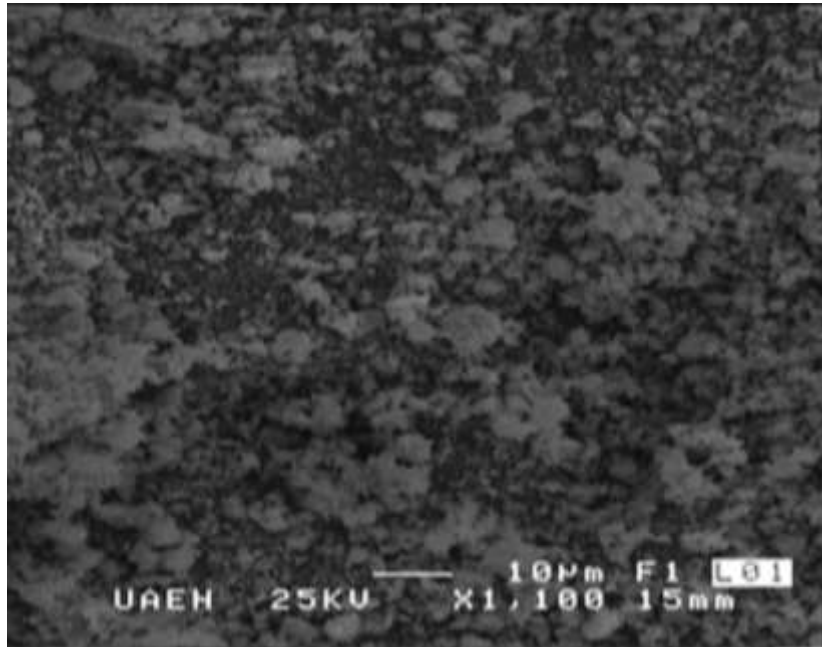


Figura 65. Micrografía correspondiente a la composición M10 después de 12 horas de molienda.

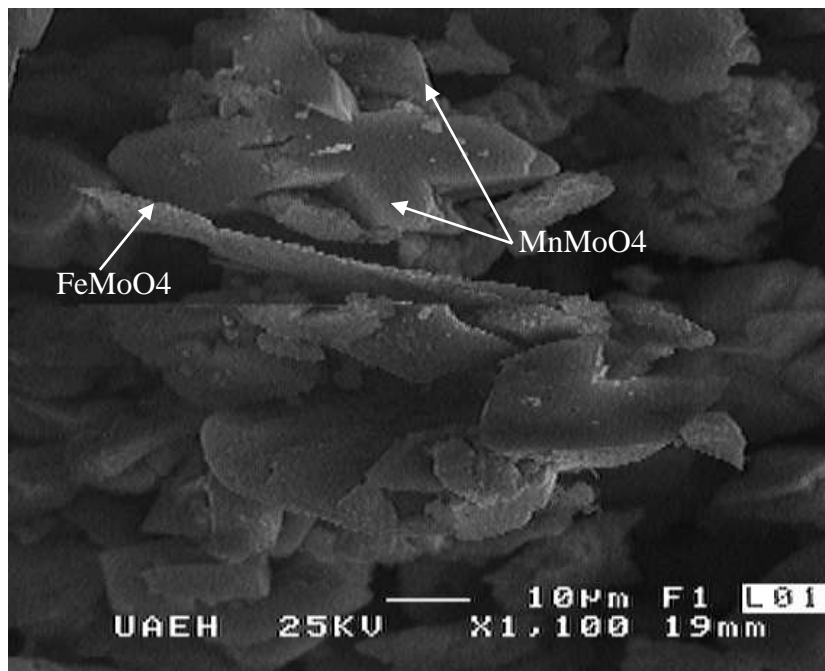


Figura 66. Micrografía correspondiente a la composición M50 después de 12 horas de molienda.

La figura 67 muestra que la morfología de V_2O_3 es diferente a la morfología de los óxidos Mn_2O_3 y Fe_2O_3 , lo que sin duda afecta la formación de la ferrita $MnFe_2O_4$, el nivel de saturación magnética debe cambiar al introducir óxidos con morfología diferente, seguramente la conductividad eléctrica presente variación al estar presente partículas de V_2O_3 . Sin embargo, una vez que inicia el proceso de molienda de alta energía la morfología cambia a forma irregular, como es de esperarse la composición V05 al tener menos V_2O_3 en la composición después de 12 horas de molienda, su morfología no varía de manera importante con respecto a la composición B como se puede apreciar en la figura 68, en el caso de la composición V10 que se muestra en la figura 69, se aprecia una mayor presencia de aglomerados, lo que se ha venido relacionando con el valor de saturación magnética, finalmente en la figura 70 se presentan partículas de mayor tamaño a las observadas en la composición V05 y V10, se observan las partículas de la composición V50 sobre partículas de V_2O_3 de tamaño aproximado de 4, 6 micrómetros, con ello se confirma los resultados de DRX.

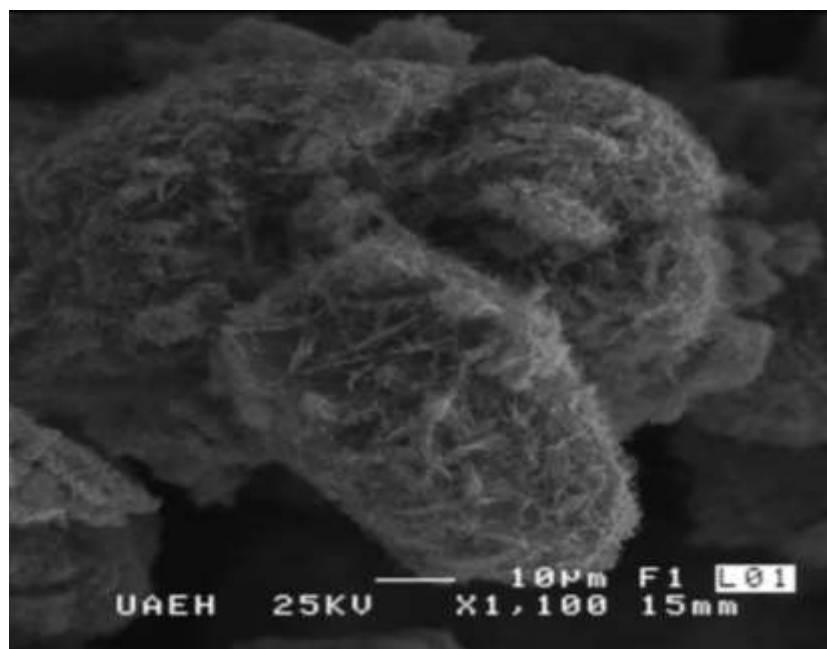


Figura 67. Micrografía correspondiente al polvo precursor V_2O_3 .

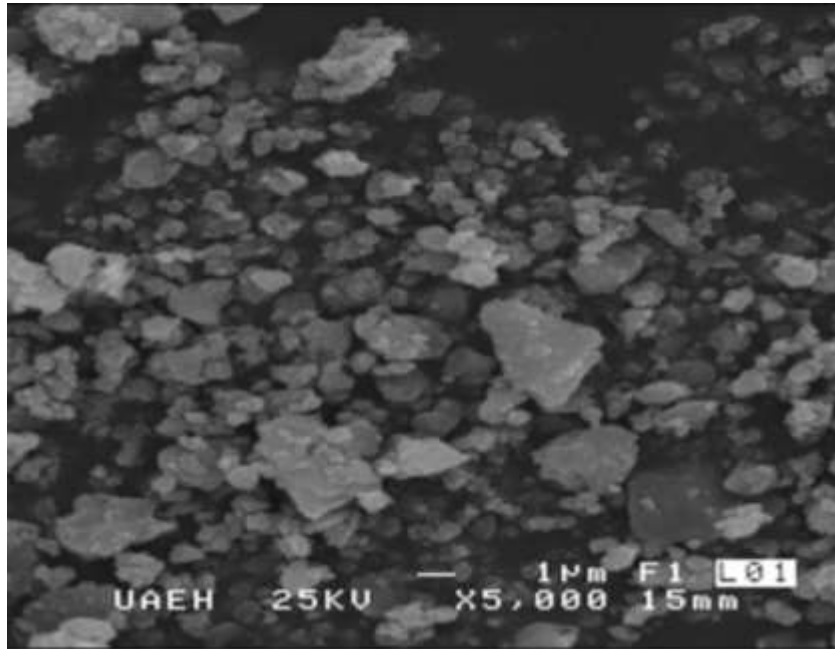


Figura 68. Micrografía correspondiente a la composición V05 después de 12 horas de molienda.

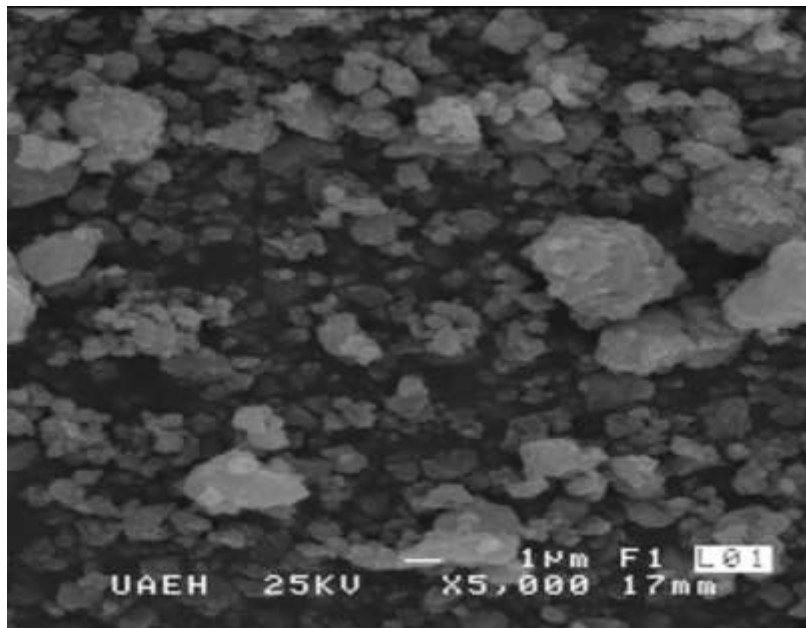


Figura 69. Micrografía correspondiente a la composición V10 después de 12 horas de molienda.

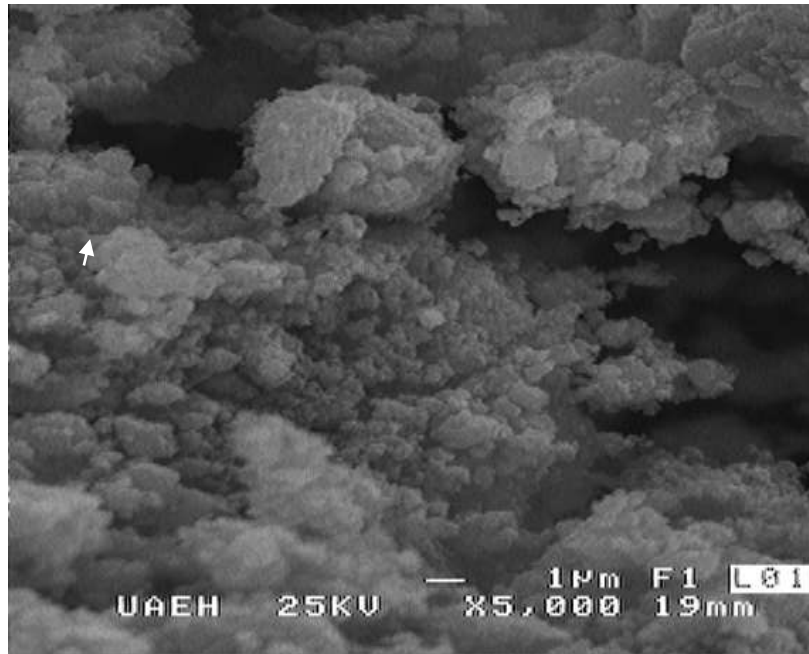


Figura 70. Micrografía correspondiente a la composición V50 después de 12 horas de molienda.

5.2.6. Tamaño medio de partícula

En el caso de las composiciones M50 y V50, el tamaño medio de partícula que se obtuvo por el equipo de difracción láser presenta diversos tamaños, que van desde los 100 nm hasta 40 micrometros, hasta el momento no ha sido posible tener un valor de tamaño medio en un rango corto de dimensiones nanométricas, la presencia de aglomerados sin duda afecta las propiedades magnéticas, presentandose un nivel menor de inducción, se pueden observar variaciones con respecto a las imágenes de microscopia electronica de barrido, debido a que los resultados de la tabla 12 son resultados de la media, dentro de los cuales hay una diversidad de tamaños.

Tabla 12. Valores modales de tamaño de partícula en las composiciones M05, M10, M50, V05, V10 y V50 con tiempo de molienda de 12 horas.

Composición	M05	M10	M50	V05	V10	V50
Tamaño de partícula (nanómetros)	431	474	474	571	474	431

5.2.7. Caracterización Magnética.

Al estar presente el catión Mo^{4+} en la composición M50 (figura 71), se presenta una disminución en el valor de inducción magnética, esto se relaciona con la ausencia de picos o crestas correspondientes a los sitios octaédricos en la estructura espinela que se analizaron en los resultados obtenidos mediante la caracterización realizada en el equipo Raman, otra posible causa atribuible es el giro de spin menor que se presenta en la configuración de Mo. En la composición M50 anteriormente la morfología permitió conocer el aumento de tamaño de partícula al dopar con Mo^{4+} , observando morfología distinta en forma de laminas, formas de cruz, esto reduce la respuesta magnética, que se aprecia también en los resultados de Raman. La magnetización de cada una de las composiciones, varía en función de su estructura y tamaño de partícula como se ha mencionado anteriormente, observando como la respuesta con mayor magnetización en este caso la presenta.

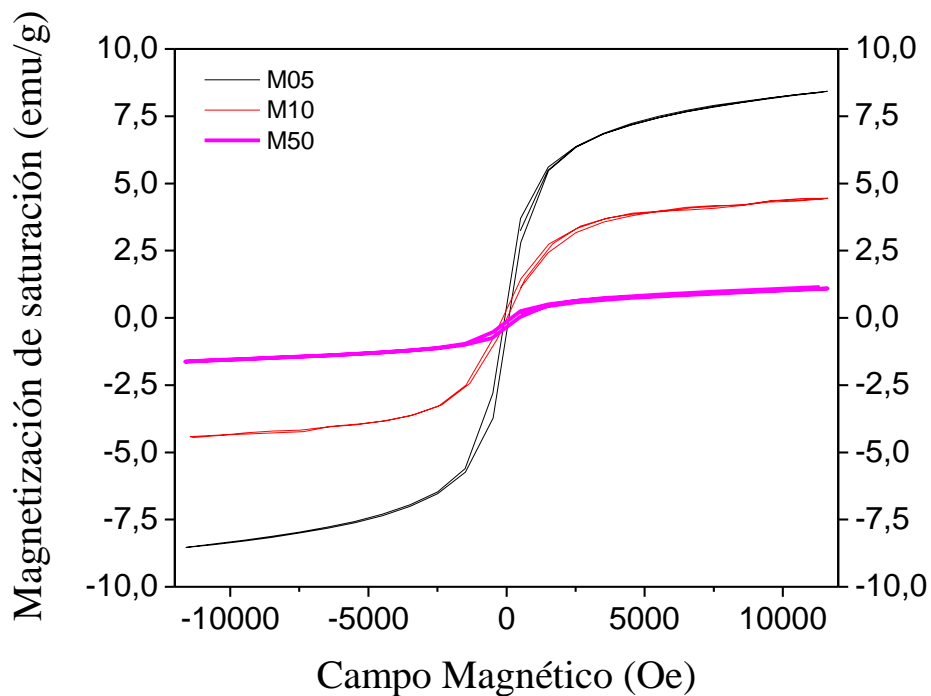


Figura 71. Curvas magnéticas de las composiciones M05, M10 y M50 después de 12 horas de molienda.

Los resultados de la figura 72, están relacionados con las caracterizaciones anteriores, en las que se observó que al disminuir la fase espinela, hubo distorsión de sitios tetraédricos y octaédricos, aumentó el tamaño de partícula, se mantuvo la presencia de las fases V_2O_3 y Fe_2O_3 , así como la diferencia de estructuras cristalinas en los óxidos facilitaron el decremento del valor de saturación magnética, el cual decrece al estar presente una mayor cantidad de óxido V_2O_3 , lo que define la importancia que tiene la estructura presente en la composición después de la síntesis.

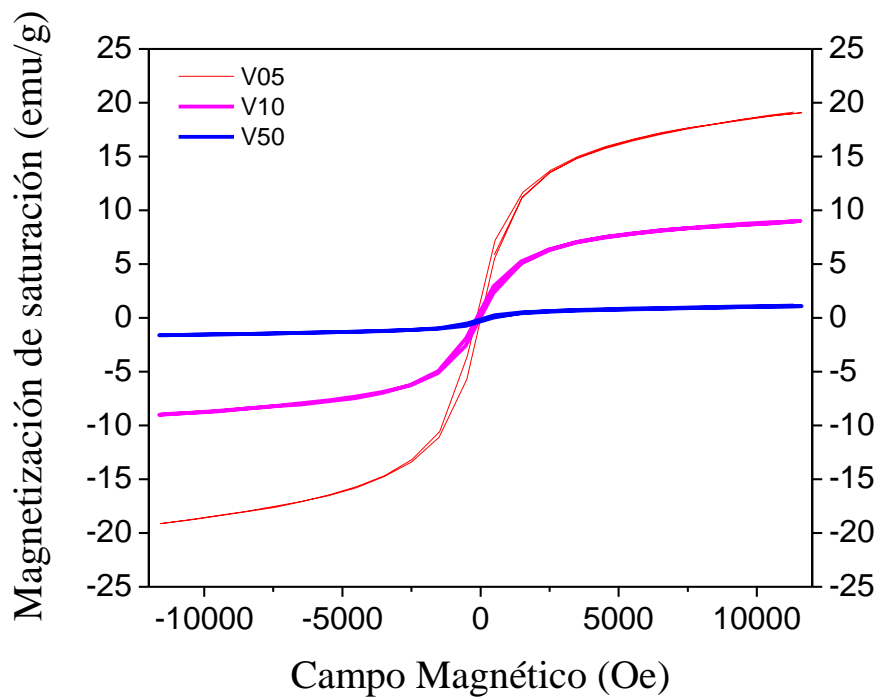


Figura 72. Curvas magnéticas de las composiciones V05, V10 y V50 con 12 horas de molienda.

6. Conclusiones

Los polvos precursores $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dan lugar a la ferrita de manganeso MnFe_2O_4 de estructura espinela, mediante el proceso de mecano-síntesis después de 12 horas de molienda, alcanzando proporciones en volumen mayores al 90% y al 80% respectivamente.

La composición química $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, después de 16 horas de molienda no presenta la ferrita FeMn_2O_4 , lo cual se atribuye a la presencia de la estructura Rutilo en el MnO_2 .

La respuesta de inducción magnética presenta valores de inducción entre 40 y 60 emu/g en las composiciones $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en orden descendente respectivamente.

El catión V^{3+} debido a su radio atómico se mueve en las estructuras cúbicas del Fe_2O_3 , evitando que el Mn^{3+} forme la ferrita FeMn_2O_4 , presentándose la ferrita VFe_2O_4 , presentando poca proporción de estructura espinela, lo que provoca un nivel de inducción magnética con valor próximo a 1 emu/g

El catión Mo^{4+} debido a su radio atómico presenta difusión en el Fe_2O_3 , presentándose los óxidos MnMoO_4 , FeMoO_4 , MoO_2 , Fe_2O_3 y MnO_2 , modifica completamente la morfología lo que aunado a los óxidos presentes provoca un nivel de inducción magnética con valor de 8 emu/g,

El agregar molibdeno disminuye la conductividad del producto.

En verde el producto obtenido en la composición $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de acuerdo a su nivel de inducción magnética y baja conductividad eléctrica, aunque no presenta la estructura espinela es el mejor polvo de las composiciones estudiadas en este trabajo para aplicaciones en dispositivos de altas frecuencias.

Bibliografía

1. W. F. Smith, Hashemi Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales, 4ª ed., *McGraw-Hill*, 2006.
2. D.R. Askeland, La ciencia e ingeniería de los materiales, 4ª ed., *Thomson*, México, 2004.
3. Sugimoto M., *Journal American Ceramic Society*, 82 (2)(1999), 269-80, 1999.
4. Thai, Y.T., D.H. Kim and C.S. Brazel, Manganese Ferrite Nanoparticles Heat Generation Study for Magnetic Hyperthermia Cancer Therapy, AIChE Regional Student Chapter Meeting, *University of Alabama*, April 2008.
5. Charles A. Harper, Handbook of Ceramics, Glasses and Diamonds, *Mc.Graw Hill*, New York, 2001.
6. Callister W.D., Materials Science and Engineering an Introduction, 7a Ed., *John Wiley & Sons*, New York, 2007.
7. Shaffer J. P., et al, Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería, 2ª ed., *Compañía Editorial Continental*, 2000.
8. Shigeyuky Somiya, et all, Handbook of Advanced Ceramics, *Elseiver*, Volume II, Amsterdam, 2003.
9. Richard T. Olsson, et al, *Chem. Mater.*, Vol. 17, 5109-5118, 2005.
10. V. Spelak, et all, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, 3057-3067, 2006.
11. P. M. Botta, P. G. Bercoff, E. F. Aglietti, H. R. Bertorello, J. M. Porto López. *Revista Materia*, v9, pp144-150, 2004.
12. E. Avvakumov, M. Senna y N. Kosova, Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies, *Kluwer Academic Publishers*, New York, 2002.
13. Elina Manova, et all, *Chemical Matter*, 16, 5689-5696, 2004.
14. A.M. Cetto, El mundo de la física cargas y campos eléctricos, *Editorial Trillas*, 1979.
15. F. J. Blatt, Fundamentos de Física, Tercera edición, *Prentice Hall*, 1991.
16. S. Yáñez-Vilar et al, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 49, 1, 81-88, 2010.
17. Qi Zeng, I. Baker and Zhi-Cheng Yan, *Journal of Applied Physics*, 99, 08E902, 2006.
18. V. Spelak, et all, *Chemical Matter*, Vol. 18, 3057-3067, 2006.
19. V. Spelak, et all, *Journal Physics Chemical C*, 111, 5026-3067, 2007.
20. Tadej Rojac, Andreja Benčan and Marija Kosec, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 93 Issue 6, Pages 1619 – 1625, 2010
21. Shigeyuky Somiya, et all, Handbook of Advanced Ceramics, *Elseiver*, Volume I, Amsterdam, 2003.
22. Perry J.H. *Chemical Engineers' Handbook*, Fourth Edition, Tokio, 1963.
23. Blesa M. Síntesis y Caracterización de Ferritas obtenidas por procedimientos de Química suave a partir de αNaFeO_2 . Tesis, *Universidad Complutense de Madrid*, 1998.
24. David Segal, *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1297–1305, 1997.
25. National Research Council Staff, Microwave Processing of Materials, *National Academic Press*, Washington D.C. 1994.
26. Hannink, H,J, Nanostructure Control of Materials, *Woodhead Publishing*, Limited, England, 2006.
27. C. Gómez-Aleixandre, J. M. Albella, F. Ojeda, F. J. Martí, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42 [1] 27-31, 2003
28. Szczech J. R., Schmitt A.L., Bierman M. J. and Jin S., *Chemical Material*, 19, 3238-3243, 2007.
29. J. Amighian, M. Mozaffari, B.Nars, *Physica status solidi (c)*, Vol. 3, 9, 3188-3192, 2006.
30. Shackelford J.F., Introduction to Materials Science for Engineers, Prentice Hall, 2000.
31. Serway R.A., Electricidad y Magnetismo, 6a edición, *Cengage Learning*, 2008

32. Buschow, K.H.J. and Boer F.R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, *Kluwer Academic Publisher*, New York, 2004.
33. Li F., Liu J., Evans. D.G. and Duan X., *Chemical Materials*, 16, 1597-1602, 2004.
34. Ulrich I. Tromsdorf, Nadja C. Bigall, et al, *Nano Letters*, Vol.7, 2422-2427, 2007.
35. Christy R, Vestal and Zhang Z.J., *Journal American Chemical Society*, Vol.125, No. 23, 2003.
36. Qing Song, Yong Ding, et al., *Chemical. Materials.*, Vol.19, 4633-4638, 2007.
37. Soni P.R., *Mechanical Alloying*, *Cambridge International Science Publishing*, UK, 2001.
38. P. Osmokrovic, C. Jovalekic, et al., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8, 312-314, 2006.
39. Guzman R. Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética del sistema Zn 1-x Co_xFe₂O₄, *Universidad de Puerto Rico*, 2005.
40. Liu C. and Zhang Z.J., *Chemical Materials*, 13, 2092-2096, 2001.
41. Christy R, Vestal and Zhang Z.J., *Nanoletters*, Vol.3, No. 12, 2003.