



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e
Ingeniería

Efecto del Mn^{3+} sobre la estructura cristalina y
propiedades magnéticas de hexaferritas de estroncio
obtenidas por mecano-síntesis asistida

Tesis

Para obtener el título de:

Ingeniero en Ciencia de Materiales

Presenta:

Eduardo Talavera Miranda

Director de la Tesis: Dr. Félix Sánchez De Jesús

Codirector de la Tesis: Dra. Ana María Bolarín Miró



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
 Dean

ICBI-D/014/2016

M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Control Escolar de la
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Presente

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales: **Eduardo Talavera Miranda**, quien presenta el trabajo de: **"Efecto de Mn³⁺ sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas de hexaferritas de estroncio obtenidas por mecosíntesis asistida"**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

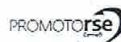
- PRESIDENTE: M. en I. César Alfonso Arroyo Barranco
- PRIMER VOCAL: Dr. Félix Sánchez de Jesús
- SEGUNDO VOCAL: Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz
- TERCER VOCAL: Dra. Ana María Bolarín Miró
- SECRETARIO: Dra. Claudia A. Cortés Escobedo
- PRIMER SUPLENTE: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz
- SEGUNDO SUPLENTE: Ing. Ricardo Agustín Rosales Gómez

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 07 de Enero de 2016
 Dr. Orlando Ávila Pozos
 Director



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Dedico este trabajo de tesis a mis padres: Juan Carlos Talavera Escorza y Yolanda Miranda Lamadrid que siempre me han brindado su amor, sabiduría y apoyo a lo largo de mi vida, quienes sin importar el tiempo y cansancio, dedicaron sus vidas a fundar en mí los valores que siempre llevo presente y nunca podré pagarles todo lo que me han dado ni con la mayor riqueza de este mundo

Agradezco a mi hermano Juan Carlos Talavera Miranda a quien a pesar de nuestras diferencias siempre estará ahí para mí y yo para él, porque al final solo nosotros nos apoyaremos en este camino de la vida

En la memoria de mis abuelos Carlos Miranda, Bernardino Talavera y María del Carmen Lamadrid a quienes siempre recordare con amor y agradezco, ya que fundaron en nuestra familia los valores que nos caracterizan

Agradezco a mi abuelita Rosita Escorza Lara quien siempre ha creído en mí, me apoyo moralmente y por acompañarme en mi vida hasta la fecha

Agradezco a toda la familia Miranda y Talavera por el apoyo que me han brindado

Agradezco al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y todos los profesores de la misma por sus años de sabiduría

Agradezco a mis asesores de tesis Dr. Félix Sánchez de Jesús y Dra. Ana María Bolarín Miró por todo su apoyo para la realización de este trabajo y poder concluir una etapa de mi vida estudiantil

Agradezco a mis compañeros de laboratorio Dr. Felipe Tenorio, Dr. Roberto Palomino y Dr. Fernando Pedro por apoyarme con sus conocimientos para la elaboración de esta tesis

Y a mis amigos de la carrera: Isaías Rodríguez, Diana Saray Delgadillo y Alan Federico quienes hicieron esta etapa universitaria excelente

Gracias

Este trabajo fue desarrollado con apoyo del Programa Anual de Investigación (PAI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) en su convocatoria 2015

Contenido

Resumen	IV
Índice de tablas	VI
Índice de figuras	VII
Introducción.....	1
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
Hipótesis.....	4
Capítulo I: Antecedentes	5
Capítulo II: Marco teórico	9
2.1 Generalidades de los cerámicos: ¿Qué es un cerámico?	9
2.2 Ferritas: un caso específico de cerámicos magnéticos.....	9
2.3 Métodos de obtención de ferritas	10
2.3.1 Reacción en estado sólido	10
2.3.2 Método sol-gel.....	11
2.3.3 Método de Co-precipitación	11
2.3.4 Método de mecano-síntesis o mecanoquímica	12
2.4 Estructura cristalina del $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	12
2.5 Propiedades magnéticas de la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	15
2.6 Mecanismos de sustitución catiónica: dopaje	16
2.7 Aplicaciones de las ferritas	19
Capítulo III: Desarrollo experimental	20
3.1 Reactivos	21
3.2 Cálculos estequiométricos	22
3.3 Activación mecánica de mezclas de polvos	23

3.4 Tratamiento térmico de mezclas activadas	24
3.5 Caracterización de polvos	25
3.5.1 Estructura cristalina	25
3.5.2 Propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante	26
3.5.3 Determinación de enlaces específicos	27
3.5.4 Distribución de tamaño de partícula	28
3.5.5 Análisis termogravimétrico	28
3.6 Instrumentación.....	29
3.6.1 Molino de alta energía.....	29
3.6.2 Horno tubular de atmósfera controlada	30
3.6.3 Difractómetro de rayos X.....	30
3.6.4 Magnetometría de muestra vibrante (MMV).....	31
3.6.5 Análisis termogravimétrico (ATG).....	32
3.6.6 Equipo de difracción de luz láser	32
Capítulo IV: Resultados.....	34
4.1 Caracterización de los precursores.....	34
4.1.1 Distribución de tamaños de partícula de los polvos precursores	34
4.1.2 Caracterización magnética (ciclos de histéresis) de los óxidos precursores	37
4.2 Mecanosíntesis de $Mn_xSrFe_{12-x}O_{19}$ mediante mecanoquímica.....	40
4.2.1 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico y nivel de dopaje (x) sobre la estructura cristalina	41
4.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG): efecto del nivel de dopaje	47
4.3 Introducción del Mn^{3+} en la estructura de la $SrFe_{12}O_{19}$	51

4.4 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades magnéticas.....	53
4.5 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la distribución de tamaños de partícula.....	61
4.6 Descripción del mecanismo de sustitución.....	68
Conclusiones.....	69
Problemática pendiente.....	71
Bibliografía	72
Glosario de términos	76

Resumen

En este trabajo de tesis se evalúan los efectos del dopante Mn^{3+} sobre las propiedades magnéticas y la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio (tipo M). El dopaje se realizó a través del mecanismo de sustitución de Fe^{3+} , de acuerdo a la fórmula general $Mn_xSrFe_{12-x}O_{19}$ (donde $x=0, 1, 2, 3, 4$ y 5). Se sintetizó una serie de hexaferritas mediante el siguiente proceso: a) molienda de alta energía en un molino SPEX 8000D, para generar la activación mecánica (AM), empleando mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 , $SrCO_3$ y Mn_2O_3 , durante 5 h, b) tratamiento térmico de recocido (TTR) con diferentes temperaturas, desde 750 hasta 1050 °C durante 1h.

Los resultados de DRX (Difracción de Rayos X) revelaron la presencia de una fase predominante de tipo hexagonal, cuando los polvos activados mecánicamente se sometieron a un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 750°C, y al incrementar la temperatura, se incrementó la cantidad de hexaferrita de estroncio dopada con manganeso, debido a que se promueve la difusión atómica al incrementar esta variable.

En cuanto a las propiedades magnéticas, la coercitividad se incrementa notablemente hasta 11 kOe, para niveles de sustitución (x) de 5 mol de Mn^{3+} , los cuales son valores muy superiores a los reportados en la literatura, empleando otros métodos, y del mismo modo superan ampliamente la coercitividad de la hexaferrita de estroncio sin dopaje. La magnetización específica de las distintas hexaferritas de estroncio dopadas con manganeso (HSr/Mn) que se obtuvieron, se encuentra en el rango entre 40 y 60 emu/g, dichos valores dependen directamente de la proporción de hematita sin reaccionar y de la cantidad de Mn^{3+} en la estructura de la hexaferrita. Al incrementar la cantidad de Mn^{3+} disminuye la magnetización específica, debido a que este catión sustituye al Fe^{3+} en posiciones $4f_2$, las cuales son posiciones con espín paralelo. Adicionalmente, se presentan los resultados de distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida y de los polvos sintetizados mediante AM y TTR.

Con base en los resultados de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, se comprobó que el mecanismo de sustitución es a través de la sustitución del Fe^{3+} , específicamente ocupando sus posiciones $4f_2$ de la estructura hexagonal.

Índice de tablas

Tabla 1 Posiciones intersticiales y dirección del espín en $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	15
Tabla 2 Propiedades de los cationes	18
Tabla 3 Pesos de cada polvo para la creación de la hexaferrita	23

Índice de figuras

Figura 2.1 Estructura cristalina de SrFe ₁₂ O ₁₉ . Rojo: O ²⁻ , verdes: Sr ²⁺ y resto: Fe ³⁺	13
Figura 2.2 Descripción gráfica de las posiciones intersticiales ocupadas en la SrFe ₁₂ O ₁₉ .	14
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	20
Figura 3.2 Diagrama de tratamiento térmico.	24
Figura 3.3 Polvos con diferente nivel de dopaje en crisoles y su colocación dentro del horno para la aplicación del tratamiento térmico de recocido.	25
Figura 3.4 Polvo de hexaferrita en un portamuestras para DRX.	26
Figura 3.5 Preparación de la muestra, encapsulado con teflón y análisis en el magnetómetro	26
Figura 3.6 Preparación de la muestra con KBr, compactación de la pastilla y la pastilla obtenida.	27
Figura 3.7 Colocación de la pastilla en el espectro infrarrojo.	28
Figura 3.8 Preparación de la muestra para análisis termogravimétrico.	29
Figura 3.9 Molino doble de alta energía.	29
Figura 3.10 Horno tubular con tres zonas de calentamiento.	30
Figura 3.11 Difractómetro de rayos X (DRX).	31
Figura 3.12 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV).	31
Figura 3.13 Analizador termogravimétrico (ATG) para analizar cambios del material en función de la temperatura.	32
Figura 3.14 Equipo de difracción de luz láser.	33
Figura 4.1 Distribución de tamaños de partícula de polvo de Fe ₂ O ₃ .	35
Figura 4.2 Distribución de tamaños de partícula de Mn ₂ O ₃ .	36
Figura 4.3 Gráfica de distribución de tamaños de partícula de SrCO ₃ .	37
Figura 4.4 Ciclo de histéresis magnética a temperatura ambiente de polvo de partida Fe ₂ O ₃ .	38
Figura 4.5 Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de polvo de partida Mn ₂ O ₃	39

Figura 4.6 Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de polvo de partida SrCO ₃	40
Figura 4.7 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio dopada con iones de Mn ³⁺ x=1, MnSrFe ₁₁ O ₁₉ , a diferentes temperaturas..	41
Figura 4.8 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn ³⁺ , x=2, Mn ₂ SrFe ₁₀ O ₁₉ .	43
Figura 4.9 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn ³⁺ , x=3, Mn ₃ SrFe ₉ O ₁₉	44
Figura 4.10 Difractograma de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn ³⁺ , x=4, Mn ₄ SrFe ₈ O ₁₉	45
Figura 4.11 Difractograma de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn ³⁺ , x=5, Mn ₅ SrFe ₇ O ₁₉	46
Figura 4.12 Análisis termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener MnSrFe ₁₁ O ₁₉ (x=1).	48
Figura 4.13 Análisis termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener Mn ₂ SrFe ₁₀ O ₁₉ (x=2).	49
Figura 4.14 Análisis termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener Mn ₃ SrFe ₉ O ₁₉ (x=3).	49
Figura 4.15 Análisis termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener Mn ₄ SrFe ₈ O ₁₉ (x=4).	50
Figura 4.16 Análisis termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener Mn ₅ SrFe ₇ O ₁₉ (x=5).	50
Figura 4.17 Temperatura de síntesis frente al nivel de dopaje (x).....	51
Figura 4.18 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de hexaferritas dopadas con un tratamiento térmico a 950°C.	52
Figura 4.19 Curva de histéresis de la muestra dopada con x=1 a diferentes temperaturas	55
Figura 4.20 Curva de histéresis de la muestra dopada con x=2 a diferentes temperaturas	56
Figura 4.21 Curva de histéresis de la muestra dopada con x=3 a diferentes temperaturas	57

Figura 4.22 Curva de histéresis de la muestra con un nivel de dopaje de $x=4$ a diferentes temperaturas	58
Figura 4.23 Curva de histéresis de la muestra con un nivel de dopaje de $x=5$ a diferentes temperaturas	59
Figura 4.24 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=1$	62
Figura 4.25 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=2$	62
Figura 4.26 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=3$	63
Figura 4.27 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$	64
Figura 4.28 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con T.T= 750°C	64
Figura 4.29 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con T.T= 850°C	65
Figura 4.30 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con T.T= 950°C	66
Figura 4.31 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con T.T= 1050°C	67
Figura 4.32 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=5$	67

Introducción

Las hexaferritas son materiales magnéticos que tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas como imanes permanentes, por tal motivo se requieren grandes volúmenes y métodos de producción, sencillos y rentables en términos económicos, esta situación sirve de fundamento para este trabajo de tesis. Con las actividades experimentales realizadas en este trabajo, se desea obtener hexaferritas de estroncio, con propiedades superiores a las que se reportan en la literatura y del mismo modo, proponer métodos de producción sencillos y económicos que reduzcan los costos a través del ahorro de energía así como el número de pasos para su obtención. Se llevó a cabo el dopaje de las hexaferritas de estroncio con Mn^{3+} , ya que ha habido reportes del dopaje de hexaferritas con diferentes cationes $3+$ los cuales modifican notablemente sus propiedades magnéticas, tales como: la remanencia, la coercitividad, la magnetización y la temperatura de Curie, estos cambios en sus propiedades amplían las posibilidades de aplicación; sin embargo no se han encontrado trabajos con el uso del catión Mn^{3+} para dopar este tipo de hexaferritas, usando como medio de obtención la mecano-síntesis o molienda de alta energía, es una técnica de producción de nuevos materiales en fases fuera del equilibrio termodinámico, soluciones sólidas amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovítreas o cuasicristales, entre algunas de las más importantes. Su característica principal es que no necesita pasar por los elevados puntos de fusión de los metales o de las aleaciones metálicas reactantes, con lo que se considera una técnica en frío debido a que se basa fundamentalmente en reacciones de estado sólido producidas por procesos de difusión atómica ultra-rápida [1]. Con el método de síntesis empleado en esta tesis, AM+TTR, en primera instancia se pretende aumentar la magnetización específica y mantener la temperatura de Curie con un valor de la hexaferrita sin dopar, en el caso de que exista una sustitución del estroncio, pero si la sustitución se da con el hierro posiblemente se presente una disminución en dichas propiedades magnéticas, si este fuera el caso se presupone un incremento en el valor de su coercitividad, lo cual es de gran interés para sus

aplicaciones de almacenamiento de información como discos duros, entre otros dispositivos.

Esta tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos. En el Capítulo I se presenta una breve descripción de los materiales estudiados y los antecedentes teóricos, con esta información se estableció la hipótesis de trabajo así como el desarrollo experimental.

En el capítulo II, se presentan los conceptos básicos relacionados con las ferritas, sus propiedades y técnicas de síntesis. Se pone un énfasis especial en la descripción de las características estructurales de este tipo de ferritas, así como en el método de obtención: la mecano-síntesis para la activación mecánica (AM) y el tratamiento térmico de recocido (TTR), ambos procesos empleados en este trabajo.

En el tercer capítulo, se describen los principios de funcionamiento de los equipos empleados tanto para su obtención como para la caracterización de los materiales. Se pone atención especial en el modo en que se lleva a cabo el proceso de mecano-síntesis o molienda de alta energía para la AM, así como los tratamientos térmicos (TTR) necesarios para completar la síntesis, describiendo detalladamente las condiciones de trabajo y el modo en realizar los cálculos teóricos.

En el cuarto capítulo, se analizan y discuten los resultados obtenidos. Se muestran diversos difractogramas para evaluar la estructura cristalina de: las mezclas de los precursores, de las muestras molidas a diferentes tiempos así como en diferentes condiciones de tratamiento térmico. Adicionalmente, se evalúan las características más relevantes de los polvos obtenidos, tales como: distribución de tamaños de partícula, morfología, y comportamiento magnético.

Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos, así como las referencias bibliográficas donde se sustentó la teoría de este trabajo.

Objetivo general

Evaluar el efecto de la sustitución de posiciones catiónicas dentro de la hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) por iones de Mn^{3+} , sobre su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas, a través de la caracterización de los materiales sintetizados, cuando se emplea como método de obtención la mecanosíntesis asistida con tratamientos térmicos.

Objetivos específicos

- Evaluar la distribución de tamaños de partícula y las propiedades magnéticas de los materiales de partida o precursores: óxidos y carbonatos.
- Sintetizar hexaferritas de estroncio dopadas con Mn^{3+} mediante molienda de alta energía durante 5 h, $\text{Mn}_x\text{SrFe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (donde $x=0, 1, 2, 3, 4$ y 5), y tratamiento térmico de recocido a diferentes temperaturas, desde 750 hasta 1050°C .
- Evaluar la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos mediante molienda de alta energía sin y con tratamiento térmico
- Relacionar el nivel del dopante Mn^{3+} ($\text{Mn}_x\text{SrFe}_{12-x}\text{O}_{19}$, $x=0, 1, 2, 3, 4$ y 5) con las propiedades magnéticas y la estructura cristalina de los polvos obtenidos.
- Describir el mecanismo de sustitución catiónica del Mn^{3+} en la hexaferrita de estroncio, con base en la evaluación de su estructura cristalina y su comportamiento magnético.

Hipótesis

Cuando se dopan hexaferritas de estroncio de fórmula general $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, con cationes de Mn^{3+} , mediante mecanoquímica durante 5 h y tratamiento térmico a temperatura inferior a 950°C , este catión sustituirá algunos cationes Fe^{3+} que están ubicados en posiciones octaédricas del tipo 12k (con dirección del espín paralelo), de acuerdo con las reglas de Humme-Rothery, y se tendrá una disminución considerable en la magnetización específica (M), ya que el Mn^{3+} posee 4 magnetones de Bohr, μ_B , por cada catión, mientras que el Fe^{3+} posee 5 μ_B . En referencia a la coercitividad (H_c) su valor aumentará, debido a la distorsión de la estructura cristalina, que provocará mayor asimetría, por el cambio de un catión con diferente radio iónico.

Capítulo I: Antecedentes

Los materiales objeto de estudio en este trabajo son compuestos basados en óxidos de hierro, conocidos como ferritas, los cuales presentan básicamente tres tipos de estructuras: cúbica (espinela), hexagonal y granate. De entre ellas, destacan las ferritas con estructura hexagonal del tipo $MFe_{12}O_{19}$, donde M representa iones divalentes de Ba^{2+} , Sr^{2+} o Pb^{2+} , muy complejas de sintetizar en tamaños nanométricos, pero con aplicaciones magnéticas interesantes [1].

En esta tesis se estudia la síntesis, mediante mecano-síntesis, de ferritas hexagonales nanoestructuradas, particularmente hexaferritas del tipo M, con fórmula general $Mn_xSrFe_{12-x}O_{19}$, así como el efecto de los parámetros de proceso (tratamiento térmico), sobre sus valores de magnetización y coercitividad, los cuales servirán para vislumbrar ventajas de procesamiento y en aplicaciones tecnológicas, a la vez que permitirá describir el mecanismo de sustitución catiónica.

Además de su uso general como imanes permanentes, en el que aún conservan un 80% del mercado mundial, las ferritas hexagonales se emplean en muchas aplicaciones magneto-electrónicas, como es en el caso de su aplicación como componente mayoritario en cabezales de lectura de sistemas de almacenaje de información, en la fabricación de inductores por sus propiedades electrónicas, y de manera muy amplia, en todos los motores de corriente directa de automóviles, y como atenuadores de interferencia electromagnética (AIE) para circuitos electrónicos. Las hexaferritas destacan por su alta magnetización de saturación (45-70 emu/g), un amplio rango de coercitividad (2-10 kOe), elevada anisotropía magnética ($2-7 \cdot 10^6$ erg/cm³), gran estabilidad química y gran resistencia a la corrosión, esta amplitud de valores es consecuencia directa del método de síntesis, la composición química y su estructura cristalina, los cuales forman parte importante del estudio de este proyecto [2-4].

Como ya se mencionó, sus propiedades están dadas por la estructura cristalina que presenta, del tipo magnetoplumbita, la cual pertenece al grupo espacial

P63/mmc con parámetros de red $a=5.8836 \text{ \AA}$ y $c=23.0376 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, su celda unitaria se forma por 64 iones, distribuidos en 2 bloques, uno cúbico que posee una estructura tipo-espinel "S" y otro hexagonal que contiene al ion Sr "R". Este tipo de hexaferrita obedece a la fórmula química $MFe_{12}O_{19}$ ($M=Sr, Ba, Pb$), donde la complejidad de la estructura exige que los radios iónicos divalentes M^{2+} tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente oxígeno para que sea estable, por lo cual el nivel de dopaje que permite (solubilidad) es bastante bajo [5-6].

La mecano-síntesis o molienda reactiva, es una técnica de síntesis donde la aportación de la energía necesaria para la síntesis, se realiza a través del impacto producido por los medios de molienda sobre las partículas de polvos precursores. Es un método sencillo, económico y versátil, que ha mostrado su eficacia en la síntesis de numerosos cerámicos avanzados, tales como ferritas cúbicas, manganitas, titanatos, etc., y en los casos donde no se consigue la síntesis directamente, por la complejidad de la estructura cristalina del cerámico en cuestión, el efecto de la molienda promueve la activación de los precursores, a través de la formación de una estructura metaestable, y mediante el suministro moderado de energía calorífica realizado con un tratamiento térmico a baja temperatura, tal es el caso presentado por las ferritas con estructura granate (YIG) y las hexagonales como las propuestas en este proyecto, esta situación está determinada por la complejidad de la estructura cristalina de ambas ferritas. Sin embargo, con base en experiencias previas, podemos afirmar que la molienda reactiva o mecano-síntesis, reduce notablemente la temperatura de tratamiento, minimizando el crecimiento del cristal y de partícula, además de inducir en el material una gran cantidad de defectos internos los cuales generan propiedades magnéticas inesperadas e interesantes [7-9].

Es por lo anterior que se justifica el interés en el estudio de la síntesis de hexaferrita de estroncio dopada con Mn^{3+} , evaluando la capacidad de solución

catiónica a la vez de la posibilidad de su síntesis mediante mecano-síntesis asistido con tratamiento térmico.

Adicionalmente, los resultados del efecto de la sustitución del Mn^{3+} en posiciones cationicas en la estructura de la hexaferrita de estroncio sobre las propiedades magnéticas permitirán concluir con un mecanismo de sustitución, el cual hasta el momento no ha sido descrito en la bibliografía.

También se ha reportado la sinterización de hexaferritas de bario tipo M dopadas con Ce ($x= 0 - 0.3$) por el método de sol-gel, mostrando que los parámetros de red a y c aumentan cuando la concentración de Ce incrementa, con tamaños de grano de 0.3 a $1.4 \mu m$ y la temperatura de Curie decrece con la sustitución de Ce debido a que disminuye la interacción magnética, estas hexaferritas mostraron una magnetización de 44 kOe pero va decreciendo conforme aumenta el nivel de dopaje. Esto puede ser explicado por el debilitamiento del intercambio tetraedro-octaedro con el aumento de Ce^{3+} , las hexaferritas tipo M tienen 5 diferentes sitios intersticiales, por otro lado la coercitividad H_c aumenta de 18.99 a 23.05 kOe conforme aumenta la sustitución de Ce^{3+} [10-11].

Se ha reportado la obtención de hexaferritas de estroncio por mecano-síntesis utilizando un molino de bolas de alta energía seguido de tratamientos térmicos que van desde los 700 a los $1000^\circ C$. Una muestra que tuvo un tratamiento térmico a $700^\circ C$ durante $5h$ presento una magnetización de saturación de $60 emu/g$ y H_c de 5.2 kOe, en ese mismo reporte, un incremento en el tratamiento térmico produce un despreciable cambio en la saturación de magnetización y coercitividad. Por otra parte, un exceso de hematita y fases secundarias producen una ligera disminución en la magnetización pero tiene un incremento significativo en la coercitividad de hasta 6.6 kOe [12].

También Pawar y col. [13]; han obtenido una buena magnetización de saturación (M_s) de 75.6 emu/g que se obtuvo por la sustitución de Mn-Zn con $x=0.1$ en hexaferritas de estroncio tipo M, donde esta buena magnetización se atribuye a la sustitución de Zn^{2+} y Mn^{4+} por el catión Fe^{3+} ($4f_1$ o $4f_2$), lo que igual resulto en una remanencia magnética (B_r) arriba de 4300 G.

La sustitución de tierras raras en nanopulvos de hexaferritas de estroncio $SrFe_{12-x}R_xO_{19}$ donde R= La, Gd y Er, con $x=0.2, 0.5$ y 1 que fue preparado por la técnica de autocombustión de sol-gel y seguidamente de un tratamiento térmico ($800, 900$ y $1000^{\circ}C$) entre diferentes tiempos de 5 a 320 min, conforme aumentó la temperatura del tratamiento y el tiempo, se mejoró la obtención de la fase hexaferrita SrLa ($1000^{\circ}C$), que asegura la eliminación de las fases secundarias que hacen ruido, en las propiedades magnéticas la mejor, la coercitividad que se obtuvo con el La en la hexaferrita de Sr fue de 3400 Oe y altas M_s y M_r que fueron obtenidas con altos tratamientos ($1000^{\circ}C$), con la menor composición $X=0.2$ [14].

En el año 2012 Juhua Luo [15] preparó hexaferritas de estroncio por mecano-síntesis de una mezcla de carbonatos y óxido de hierro con un recocido posterior, obtuvo un material amorfo después de una molienda de 30 h, en una sola fase de $SrFe_{12}O_{19}$, posteriormente, con un recocido a $900^{\circ}C$ por 2 horas, la saturación magnética fue de 58.2 Am²/Kg, y la coercitividad de 281.2 kA/m a temperatura ambiente. Un estudio similar fue reportado por Sharma et al. [16] en un proceso de mecano-síntesis para obtener hexaferritas de bario usando los mismos parámetros experimentales obteniendo mejoras en la magnetización, con un recocido de $950-1000^{\circ}C$ por una hora en este caso el tamaño de partícula fue aproximadamente 1 μm [16]

Capítulo II: Marco teórico

2.1 Generalidades de los cerámicos: ¿Qué es un cerámico?

Una definición amplia de materiales cerámicos diría que son sólidos inorgánicos no metálicos producidos mediante tratamiento térmico. Comparados con los metales y plásticos son duros, no combustibles y no oxidables. Pueden utilizarse en ambientes con temperatura alta, corrosivos y tribológicos. En dichos ambientes muchas cerámicas exhiben buenas propiedades electromagnéticas, ópticas y mecánicas. Una característica fundamental del término material incluye que puedan fabricarse en formas con dimensiones determinadas [17].

Se pueden diferenciar entre dos grandes grupos de materiales cerámicos, los tradicionales y las denominadas cerámicas técnicas. Estos últimos también se conocen como cerámicas ingenieriles, avanzadas o tecnológicas [17]. Estrictamente hablando, no existe ningún material no magnético ya que todo está formado de átomos y los átomos están formados por electrones que giran alrededor de los átomos, igual que una espira portadora de corriente que genera un campo magnético, la forma en que se mide la escala de esta respuesta de electrones y átomos de un material determina si este es muy magnético o poco magnético, lo cual se clasifica en ferromagnéticos, ferrimagnéticos (la mayoría de los cerámicos), y los que no presentan alguna respuesta ante un campo magnético o donde se usa el término “no magnético” son los diamagnéticos o paramagnéticos. Así mismo los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se suelen clasificar en materiales magnéticos blandos o duros, en función de la capacidad para mantener la magnetización sin necesidad de aplicar un campo magnético externo [18].

2.2 Ferritas: un caso específico de cerámicos magnéticos

Los imanes permanentes o materiales magnéticos duros retienen su magnetización, estos son imanes permanentes, en el cual se utilizan mucho las

ferritas cerámicas [1,10-11], estos materiales son de tres tipos tales como la espinela, granate y la hexaferrita. Las hexaferritas se clasifican en cinco tipos dependiendo su estructura química y cristalina, estos incluyen a las hexaferritas de tipo M, W, Y, X y Z con una fórmula general $BaFe_{12}O_{19}$, $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$, $BaMe_2Fe_{12}O_{22}$, $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ y $Ba_2Me_2Fe_{24}O_{41}$ respectivamente, donde “Me” representa un elemento divalente [17].

2.3 Métodos de obtención de ferritas

Son numerosos los métodos empleados en la preparación de polvos cerámicos, la selección del método dependerá principalmente de las características de las partículas que se deseen obtener, a continuación se presenta una breve descripción de los más empleados para la síntesis específica de ferritas, y particularmente las ferritas hexagonales, los cuales son:

- Método de reacción en estado sólido
- Método de Sol-gel.
- Método de co-precipitación
- Método de mecano-síntesis o mecanoquímica

2.3.1 Reacción en estado sólido

Es la técnica más importante en la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales sólidos de partida.

Una transformación de fase en estado sólido ocurre cuando la interfase entre dos granos que son química o estructuralmente diferentes se mueve. Si los granos son químicamente iguales pero con estructura cristalina diferente, el proceso es una transformación de fase (estructural) y la acomodación local atómica induce al cambio. Si los granos tienen diferente composición química la difusión a largo alcance se lleva a cabo y ocurre la reacción en estado sólido.

En las reacciones en estado sólido, los reactantes se ponen en contacto y reaccionan químicamente para formar los productos. La cinética del estado inicial de la reacción depende de los parámetros de la interface e inmediatamente, se crean dos nuevas interfaces [19].

2.3.2 Método sol-gel

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [20].

2.3.3 Método de Co-precipitación

Para causar la precipitación es necesario preparar una solución supersaturada. Esto se puede lograr modificando los parámetros de pH o de temperatura. Una cantidad considerable de un componente soluble se puede disolver en una solución a mayor temperatura que a una menor temperatura. En una supersaturación que excede el límite de concentración para la nucleación homogénea, una cantidad de núcleos grande se forma de repente. Su formación baja la concentración a la cual la nucleación se lleva a cabo. Si la solución permanece uniforme, el crecimiento de todos los núcleos también lo es. La precipitación de óxidos mixtos es imposible [21].

2.3.4 Método de mecano síntesis o mecano química

Es una técnica muy simple y útil para sintetizar fases que están en estado de equilibrio y en estado de no equilibrio, partiendo de los polvos elementales. Es un proceso muy económico con importantes ventajas técnicas. Es una técnica de procesamiento completamente en estado sólido, por esta razón las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no aplican en este método.

Durante la mecano síntesis las mezclas de los polvos son molidos juntos. El material transferido es involucrado en este proceso para obtener una fase homogénea.

Las materias primas, el tipo de molino usado, el proceso de consolidación, el tratamiento térmico son diferentes, dependiendo del tipo de producto deseado, pero la ruta de procesamiento es muy similar. Es posible que algunos pasos del proceso de mecano síntesis sean omitidos o agregados en algunas circunstancias especiales. El proceso actual de mecano síntesis para reacciones en estado sólido empieza cargando en los viales la mezcla de polvos en proporciones específicas junto con el medio de molienda (generalmente son bolas de acero). El contenido de los viales se muele hasta que alcanza un estado estacionario. Este estado ocurre cuando la composición de cada partícula de polvo es la misma a la de los polvos de partida. En ocasiones, el polvo es molido hasta llegar a un estado intermedio o a una fase metaestable para que alcance ciertas propiedades. Los polvos de molienda se consolidan hasta tomar una forma consolidada y se tratan térmicamente para alcanzar las propiedades y microestructura deseada [10,12,21].

2.4 Estructura cristalina del $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

La estructura cristalina que presenta la ferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) es hexagonal del tipo magnetoplumbita, y se denominan genéricamente como hexaferrita; las ferritas que presentan esta estructura. Su estructura, como en el caso de todos los materiales, determina sus propiedades, especialmente cuando

se hace referencia a las propiedades magnéticas de alta magnetización y coercitividad.

Se presenta en la Figura 2.1 la estructura cristalina que presenta la hexaferrita de estroncio.

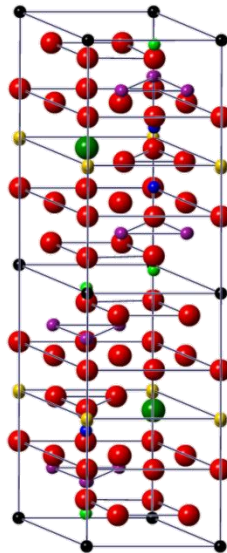


Figura 2.1 Estructura cristalina de $SrFe_{12}O_{19}$. Rojo: O^{2-} , verdes: Sr^{2+} y resto: Fe^{3+}

Tal como se observa en esta figura 2.1, la estructura hexagonal de la ferrita de estroncio pertenece al grupo espacial $P63/mmc$ con parámetros de red $a=5.8836 \text{ \AA}$ y $c=23.0376 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente. Tal como se muestran en su celda unitaria se forma por 64 iones (cationes y aniones), distribuidos en 2 bloques: uno cúbico que posee una estructura tipo-espinel denominado "S" y otro hexagonal que contiene al ión Sr y se denomina "R". Este tipo de hexaferrita obedece a la fórmula química $MFe_{12}O_{19}$ donde M se sustituye por un metal alcalinotérreo ($M=Sr, Ba, Pb$). Tal como se observa, la estructura que presenta es muy compleja, lo cual exige que los radios iónicos divalentes M^{2+} tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente oxígeno para que sea estable, por lo cual el nivel de dopaje que permite (solubilidad) es bastante bajo [22].

Este tipo de estructura posee diferentes huecos intersticiales (octaédricos, tetraédricos y piramidales), donde se ubican de una manera estratégica los cationes para conferir estabilidad estructural además de propiedades magnéticas muy específicas, tal como se describirá en los siguientes apartados. Se muestra en la Figura 2.2 las diferentes posiciones intersticiales ocupadas por el Fe^{3+} que es el único catión que aporta momento magnético a la estructura, apreciando que los cationes de Fe^{3+} ocupan 5 diferentes sitios intersticiales: tres de los sitios son denominados 12k, 2a $4f_1$ con coordinación octaédrica, un sitio $4f_2$ que posee coordinación tetraédrica y el sitio 2b que tiene coordinación piramidal. En referencia al Sr^{2+} se ubica en un hueco bipiramidal cuadrado, el cual no interviene en la magnetización, en cuanto a lo anterior, el Sr^{2+} no tiene espines desapareados, no aporta ningún tipo de magnetización al material. Adicionalmente, en la Figura 2.2 se presentan las direcciones del spin de los cationes en cada una de las posiciones intersticiales y en el modo que están, paralelos o antiparalelos, lo cual afectará directamente sumando o restando, respectivamente, momentos magnéticos a la determinación de la magnetización del material.

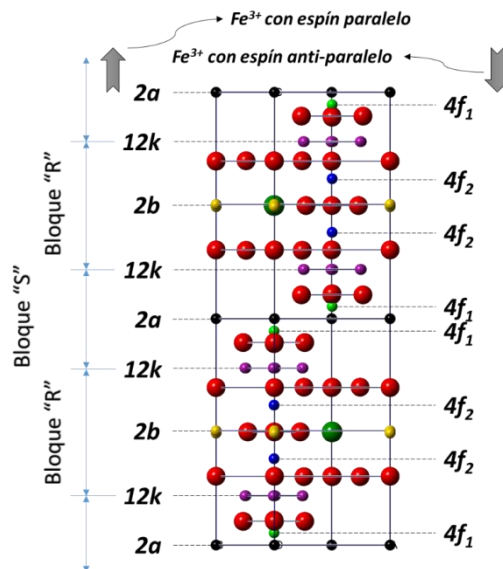


Figura 2.2 Descripción gráfica de las posiciones intersticiales ocupadas en la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

2.5 Propiedades magnéticas de la SrFe₁₂O₁₉

La hexaferrita de estroncio es un material denominado ferrimagnético, debido al tipo de respuesta que genera al ser sometido a un campo magnético, como se mencionó en apartados anteriores. La magnetización del material está determinada por la ocupación de las posiciones intersticiales por los cationes de iones (que son los que aportan momento magnético) mostradas en la Figura 2.2. Retomando dichas posiciones, en la tabla 1 se presenta un resumen de las posiciones intersticiales y la dirección del espín, paralelo (arriba) o antiparalelo (abajo), las cuales aportan o restan magnetización, respectivamente. Los momentos magnéticos de los iones hierro están arreglados paralelamente a lo largo del eje “C”, pero con dirección opuesta a los spines dentro de las subredes (tres spines hacia arriba y dos hacia abajo)

Tabla 1 Posiciones intersticiales y dirección del espín en SrFe₁₂O₁₉.

Hueco intersticial	Coordinación del hueco	Iones por fórmula unitaria	Dirección espín
12k	Octaédrica	6	Paralelo
4f ₂	Tetraédrica	2	Anti- paralelo
4f ₁	Octaédrica	2	Anti- paralelo
2 ^a	Octaédrica	1	Paralelo
2b	Piramidal	1	Paralelo

- 1) La magnetización resultante de una SrFe₁₂O₁₉ por fórmula unitaria puede ser aproximada con una suma de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$M = 6\sigma_{12k} - 2\sigma_{4f1} - 2\sigma_{4f2} + \sigma_{2a} + \sigma_{2b} \quad (1)$$

Los coeficientes numéricos de la ecuación indican el número de iones Fe^{3+} de cada subred, por celda unitaria, donde σ es el momento magnético de un ion de Fe^{3+} [23]

- 2) La coercitividad es el campo magnético que se necesita para llevar la magnetización inducida a un valor de cero, es una propiedad sensible a la microestructura, por ejemplo para los materiales magnéticos de grabación se utilizan partículas de Fe , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , así como partículas de CrO_2 en forma de aguja, esta forma más alargada de las partículas lleva a una coercitividad más elevada, esta dependencia de la coercitividad sobre la forma de una partícula o grano se le conoce como anisotropía magnética de forma, la coercitividad de los materiales para grabar necesita ser más pequeña que la correspondiente a los imanes permanentes, en vista de que los datos escritos en un medio magnético de almacenamiento deben poder borrarse y por el contrario, los valores de coercitividad deben ser superiores a los correspondientes a los materiales magnéticos blandos, dado que se desea conservar la información almacenada, a este tipo de materiales se les conoce como magnéticamente semiduros [18].
- 3) Hoy en día se cuenta con nuevas técnicas de fabricación de hexaferritas de estroncio, tratando de sustituir cationes de Fe^{3+} por cationes de sustancias magnéticas o diamagnéticas, de acuerdo con la ecuación anterior se espera un incremento en la magnetización neta si sustituimos los iones invertidos en las subredes $4f_4$ y $4f_6$ por algún ion diamagnético, este comportamiento ha sido observado en sustituciones de materiales diamagnéticos en espinelas [23].

2.6 Mecanismos de sustitución catiónica: dopaje

Cuando se realiza una sustitución catiónica o dopaje de una ferrita hexagonal se puede realizar mediante dos mecanismos:

- Sustitución de posiciones del Fe^{3+}

- Sustitución de posiciones del Sr^{2+}

Para lograr una sustitución estable, se ha de asegurar que los cationes que se están incorporando posean características similares al que se sustituye, lo cual se analiza mediante las Reglas de Hume-Rothery, las cuales indican que para que se produzca una sustitución total, se deben cumplir las siguientes reglas [18]:

- 1- Factor de tamaño: los átomos o iones deben ser de tamaño similar, con no más del 15% de diferencia en el radio atómico para minimizar la deformación de red (es decir, minimizar a un nivel atómico, las desviaciones ocasionadas en el espacio interatómico).
- 2- Estructura cristalina: los materiales deben poseer la misma estructura cristalina, de lo contrario, existe un punto en el que ocurre una transición de una fase a una segunda fase con una estructura diferente.
- 3- Valencia: los iones deben tener la misma valencia, de no ser así, la diferencia entre electrones de valencia promueven a la formación de compuestos en vez de soluciones.
- 4- Electronegatividad: los átomos deben tener aproximadamente la misma electronegatividad; la electronegatividad es la afinidad para los electrones, si la electronegatividad difiere de manera significativa, se forman compuestos (por ejemplo cuando los iones sodio y cloruro se combinan para formar cloruro de sodio).

En cumplimiento a las reglas de Hume-Rothery, el dopaje con Mn^{3+} es más probable que se produzca en posiciones del Fe^{3+} , puesto que es con el catión que tiene más similitudes, tal como se muestra en la Tabla 2. A pesar de lo anterior, no tenemos completa seguridad de que se vaya a realizar la sustitución por los cationes de Fe^{3+} debido a que el método de síntesis empleado es mecano-síntesis, la cual se basa en someter a la mezcla de óxidos precursores a molienda de alta energía, el cual ha demostrado en otros sistemas, que es capaz de generar estructuras en estados metaestables que no cumplen necesariamente las leyes termodinámicas y químicas.

Tabla 2 Propiedades de los cationes

	Mn³⁺	Fe³⁺	Sr²⁺
Número atómico	25	26	38
Valencia	2,3,4,6,7	2,3	2
Estado de oxidación	3+	3+	2+
Electronegatividad	1,55	1,8	1
Radio covalente (Å°)	1,39	1,25	1,92
Radio iónico (Å°)	0,80	0,64	1,13
Radio atómico (Å°)	1,26	1,26	2,15
Masa atómica (g/mol)	54,938	55,847	87,62
Densidad (g/mL)	7,43	7,86	2,6
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Kr]5s ²

La posibilidad de sustituir parcialmente posiciones intersticiales, ocupadas por Fe³⁺, por cationes con carácter magnético diferente como lo es el Mn³⁺, puede modificar el carácter magnético de los materiales, abriendo un nuevo abanico de aplicaciones tecnológicas acorde a sus propiedades magnéticas.

El mecanismo de sustitución por el Sr²⁺ es muy interesante puesto que este ión (Sr²⁺) es un material diamagnético, por lo que no proporciona momentos magnéticos al material, en tal sentido es razonable considerar que una sustitución parcial de este ión provocaría un aumento en el número de espines, que por ende se estima aumentaría el valor de magnetización, y a su vez, analizando el efecto del cambio de radio iónico y el estado de oxidación del dopante, es probable que origine un aumento de anisotropía magnética debido a la promoción del desorden en la estructura cristalina y por lo tanto un aumento del campo coercitivo.

Respecto al mecanismo de sustitución del Fe³⁺, posibilidad que se considera más apropiada en el caso estudiado, es importante mencionar que los iones Fe³⁺ se encuentran ubicados en cinco diferentes sitios cristalográficos: tetraédricos (4f₁), octaédricos de tres tipos (12k, 2a y 4f₂) y un bi-piramidal triangular (2b), los cuales

pueden ser sustituidos parcialmente por cationes de diferente tamaño y momento magnético, con el fin de promover un incremento en la anisotropía magnética.

Hablando en términos cuánticos, se sabe que Fe^{3+} posee un momento magnético de $5 \mu_B$ por espín, y cancelando espines positivos y negativos por celda unidad de acuerdo a $5 \mu_B$ ($16\uparrow+8\downarrow$), como se mencionaba en el apartado anterior, el resultado da una magnetización neta de $40\mu_B$. De esta manera se propone dopar el material con iones con radios iónicos diferentes al Fe^{3+} y al Sr^{2+} , con el objetivo de incrementar su anisotropía magnética y paralelamente, sustituir posiciones intersticiales por cationes cuyos momentos magnéticos sean diferentes a $5 \mu_B$, para provocar una modificación en el valor de magnetización, en función de la posición que sustituya, lo cual se puede predecir desde un punto de vista teórico, pero debido a la técnica de síntesis empleada genera condiciones fuera del equilibrio (mecanosíntesis), es posible que los cationes dopantes, pueden adoptar sitios no esperados y cumplir con la teoría Fe-O-Fe generando nuevos espines anti-paralelos, lo cual arrojaría disminución en la magnetización pero aumento en la coercitividad.

2.7 Aplicaciones de las ferritas

Por su bajo costo de fabricación las ferritas, han remplazado a algunos imanes ya existentes, por ejemplo en los altavoces, al igual que por su alto campo coercitivo se usan para motores de corriente continua, especialmente dentro de la industria automotriz, especialmente en elevadores de ventanilla, en los motores del limpiacristales y motores de arranque, donde se emplean el 70% de la producción de las ferritas, el resto de las ferritas se emplean en afeitadoras, mezcladores de café y en otros pequeños electrodomésticos [24].

Las hexaferritas tipo M, aparte de usarse como imanes permanentes, se encuentran en el registro de cintas magnéticas y magnetoópticas, así como dispositivos de microondas resonante (aisladores autorresonantes, filtros y circuladores), asimismo, también se emplean como componentes magnéticos de polarización en memorias magnéticas de burbuja [25].

Capítulo III: Desarrollo experimental

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de flujo experimental llevado a cabo para el desarrollo de este trabajo de tesis:

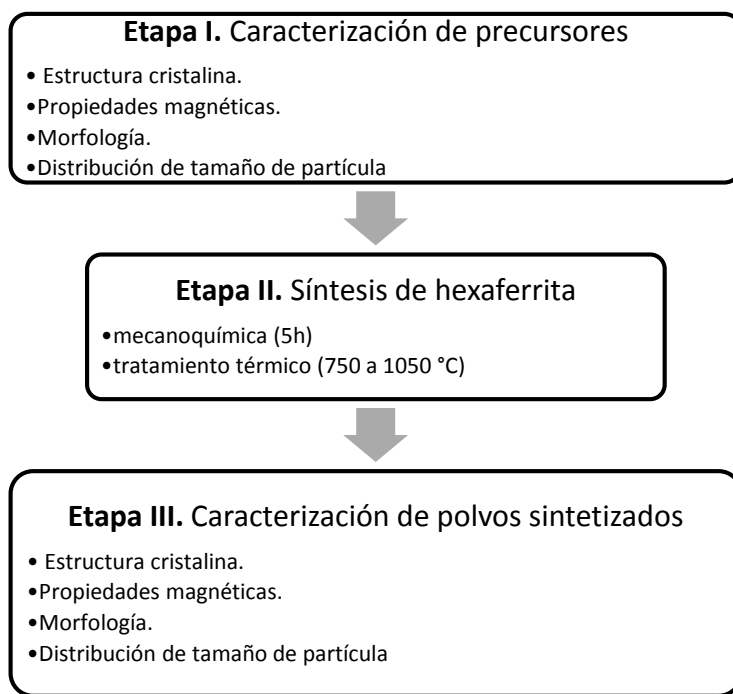
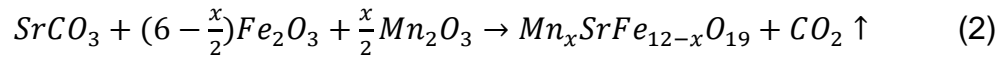


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

Tal como se observa en el esquema o diagrama de flujo mostrado en la Figura 3.1, el desarrollo experimental se ha dividido en tres apartados, el primero de ellos consiste en la caracterización de los materiales de partida, en este caso se emplearon como precursores polvo de Mn_2O_3 , $SrCO_3$ y Fe_2O_3 , para ello se determinaron aquellas características que consideramos de mayor relevancia para la tesis, con el fin de evaluar su efecto sobre las propiedades de los materiales sintetizados, y que son: distribución de tamaños de partícula y propiedades magnéticas.

La segunda etapa se centró en la mecano-síntesis de mezclas de óxidos precursores, para lo cual se mezclaron relaciones estequiométricas de polvos precursores de acuerdo a la reacción:



Las mezclas de polvos junto con relaciones en peso 12:1 de balines de acero endurecido de 10 mm de diámetro se sometieron a molienda de alta energía durante 5 horas, con la finalidad de activar mecánicamente las mezclas molidas [12]. Los polvos obtenidos se caracterizaron desde el punto de vista de la estructura cristalina, morfología, distribución de tamaño de partícula y comportamiento magnético a través de un ciclo de histéresis. Finalmente, en la tercera etapa experimental y para sintetizar exitosamente la hexaferrita de estroncio dopada, de acuerdo a estudios previos [12, 26], los polvos activados se sometieron a tratamientos térmicos durante 2 h modificando la temperatura de tratamiento, desde 750 hasta 1050 °C. Los polvos obtenidos se caracterizaron para conocer la estructura cristalina y los aspectos físicos tales como morfología, comportamiento magnético y distribución de tamaño de partícula. Los resultados obtenidos en cada una de las etapas permitieron responder a la hipótesis planteada al inicio de la tesis así como alcanzar los objetivos de la misma.

3.1 Reactivos

Para asegurar que los cálculos estequiométricos fueran lo más real a lo que se haría en físico, se utilizaron reactivos de alta pureza (99.9% en peso de acuerdo al certificado de calidad del proveedor) los cuales se pesaron minuciosamente para tener el peso lo más exacto posible y teniendo cuidado de no contaminarlos entre ellos, los polvos que se utilizaron son:

- 1) SrCO₃, 99.9%, trace metal basic, Aldrich Chemistry.
- 2) Fe₂O₃, 99%, Sigma-Aldrich Chemistry.
- 3) Mn₂O₃, 99%, Aldrich Chemistry.

3.2 Cálculos estequiométricos

Primero se realizaron los cálculos necesario de los pesos adecuados para obtener el nivel de dopaje que se desea obtener en cada experimento, como se observa en la tabla 3, se presentan los pesos de cada material (en estado polvo) para obtener un total de 5 g con el nivel de dopaje deseado usando la siguiente ecuación:

$$m_{SrCO_3} + m_{Fe_2O_3} + m_{Mn_2O_3} = 5g \quad (3)$$

Donde “*m*” es la masa de cada reactivo para la preparación de la hexaferrita y corresponde a las incógnitas a determinar de acuerdo a la estequiometría mostrada en la reacción (ec. 1 según la cual deben cumplirse las siguientes relaciones:

$$\frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{Mn_2O_3}} = \frac{(6-\frac{x}{2})(PM_{Fe_2O_3})}{(\frac{x}{2})(PM_{Mn_2O_3})} \quad (4)$$

$$\frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{SrCO_3}} = \frac{(6-\frac{x}{2})(PM_{Fe_2O_3})}{(PM_{SrCO_3})} \quad (5)$$

Si PM representa el peso molecular de cada uno de los compuestos, los cuales son 159.69 g/mol, 157.87 g/mol y 147.63 g/mol del Fe₂O₃, Mn₂O₃ y SrCO₃ respectivamente, si se toma el ejemplo de un dopaje con nivel, x=1 y se sustituye en las ecuaciones (3) y (4) se obtienen las siguientes relaciones:

$$m_{Fe_2O_3} = 11.1268 m_{Mn_2O_3} \quad (6)$$

$$m_{Fe_2O_3} = 5.9492 m_{SrCO_3} \quad (7)$$

Por lo tanto:

$$5.9492m_{SrCO_3} = 11.1268 m_{Mn_2O_3}$$

$$m_{SrCO_3} = \frac{11.1268 m_{Mn_2O_3}}{5.9492} = 1.870m_{Mn_2O_3} \quad (8)$$

Y sustituyendo en la ecuación (3)

$$1.870m_{Mn2O3} + 11.1268m_{Mn2O3} + m_{Mn2O3} = 5g$$

$$13.9968m_{Mn2O3} = 5g$$

$$m_{Mn2O3} = \frac{5g}{13.9968} = 0.3572 g$$

Sustituyendo en la ecuación (8) $m_{SrCO3} = (1.87)(0.3572 g) = 0.6679 g$

Sustituyendo en la ecuación (7) $m_{Fe2O3} = (5.9492)(0.6679 g) = 3.9734 g$

De esta manera se calculan las masas que se necesitan para sintetizar la hexaferrita sólo se va variando el nivel de dopaje, que es representado por el valor de x. Se presentan en la Tabla 3 los pesos de cada uno de los reactivos empleados como precursores para obtener cada una de las estequiometrías establecidas.

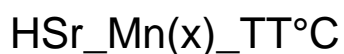
Tabla 3 Pesos de cada polvo para la creación de la hexaferrita

Nivel de dopaje	Mn ₂ O ₃	SrCO ₃	Fe ₂ O ₃
X=1	0.372032 g	0.695799 g	4.159593 g
X=2	0.744705 g	0.696397 g	3.766501 g
X=3	1.118019 g	0.696996 g	3.392766 g
X=4	1.991975 g	0.697596 g	3.018389 g
X=5	1.866576 g	0.698197 g	2.643366 g

3.3 Activación mecánica de mezclas de polvos

Después de pesar cuidadosamente los polvos de acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 3, se introducen los polvos en un vial de acero con bolas de acero de diferente tamaño para que tengan mayor contacto y garantizar el impacto de las bolas con la mezcla de polvos. El vial fue sometido a un proceso previo de limpieza, para evitar la contaminación del polvo con cualquier otro material molido con anterioridad, después se cerró perfectamente y se colocó en un molino de alta energía marca SPEX, modelo 8000 D MIXER/MILL, mostrado en la figura 3.9, durante 5 horas, la ventaja de este molino es que se pueden preparar dos composiciones (estequiometrías) diferentes al mismo tiempo.

Las mezclas fueron identificadas para evitar confusiones y poder dar seguimiento a las mismas, para ello se empleó una nomenclatura muy sencilla, la cual consta de tres partes, la primeras letras hacen referencia a la estructura y el material, es por ello que se identifican como HSr, puesto que son hexaferritas de estroncio, posteriormente se incluye el elemento dopante, en este caso Mn y entre paréntesis la cantidad estequiométrica introducida, desde 1 hasta 5, y finalmente, el último número indica la temperatura a la cual se realizó el tratamiento térmico, tal como se ejemplifica a continuación.



3.4 Tratamiento térmico de mezclas activadas

Una vez obtenida la mezcla de los polvos durante 5 h de molienda de alta energía, se someten a un tratamiento térmico a temperaturas de 750, 850, 950 y 1050°C, tal como se presenta esquemáticamente en la figura 3.2. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno tubular marca LINDBERG/BLUE, como se presenta en el apartado de instrumentación de esta tesis.

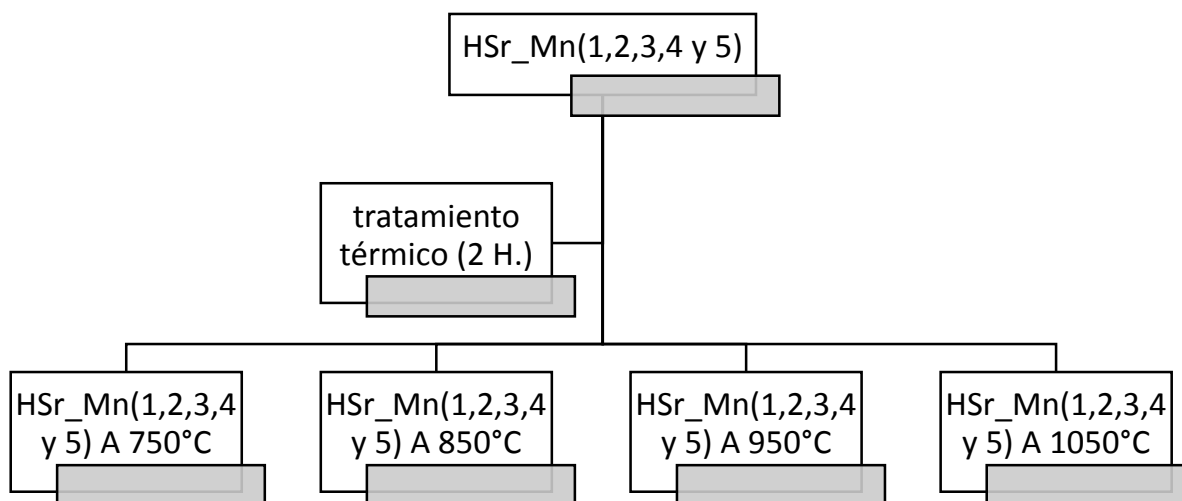


Figura 3.2 diagrama de tratamiento térmico.

Para realizar el tratamiento térmico se colocó aproximadamente un gramo de cada muestra ($x=1, 2, 3, 4$ y 5) en un crisol de alúmina, para cada tratamiento

térmico, se usó una rampa de temperatura de 10°C/min y una vez alcanzada la temperatura deseada se mantiene la temperatura durante 2 horas y por último se dejaba enfriar a temperatura ambiente dentro del horno, lo cual se aprecia en la figura 3.3



Figura 3.3 polvos de nivel de diferente dopaje en crisoles para su T.T, su colocación dentro del horno como el tratamiento térmico

3.5 Caracterización de polvos

A continuación se describe el procedimiento que se empleó para caracterizar las propiedades más relevantes de los materiales sintetizados para este estudio.

3.5.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina es uno de los aspectos más relevantes de los materiales, debido a que de ella dependen todas las propiedades, para su determinación se emplea un Difractómetro, que se describirá en el siguiente apartado. Para empezar el análisis mediante la técnica de difracción de rayos X se colocó una cantidad considerable de la muestra en un porta-muestra de aluminio, previamente limpio, el polvo fue comprimido con un pedazo de vidrio para obtener una superficie lisa y homogénea, como se observa en la figura 3.4, para que el haz de rayos X pueda difractar sin problemas. La muestra se sometió al haz de rayos X durante 5 min y posteriormente se analizó el difractograma.

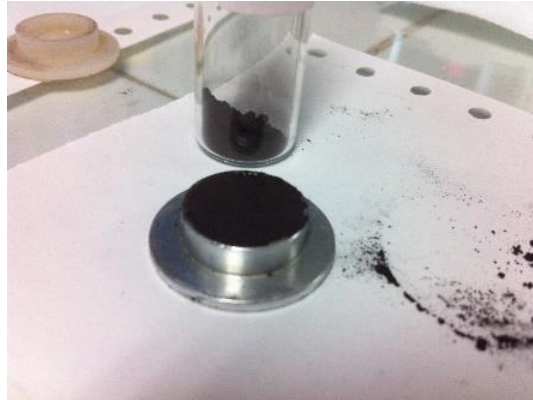


Figura 3.4 polvo de hexaferrita en un portamuestras para DRX.

3.5.2 Propiedades magnéticas mediante magnetometría de muestra vibrante

La determinación de las propiedades magnéticas se realiza mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV). Para ello, se prepara la muestra en un vial de plástico especial para magnetometría, en el cual se coloca una pequeña cantidad del polvo a analizar. Una vez colocada la muestra en el soporte, es encapsulado con teflón de alta densidad para evitar que el portamuestras se abra durante el análisis, ya que está sometido a mucha vibración, como se ve en la figura 3.5. Una vez finalizado el análisis se recupera el polvo con cuidado ya que la muestra está magnetizada y puede pegarse fácilmente a cualquier superficie metálica magnética.

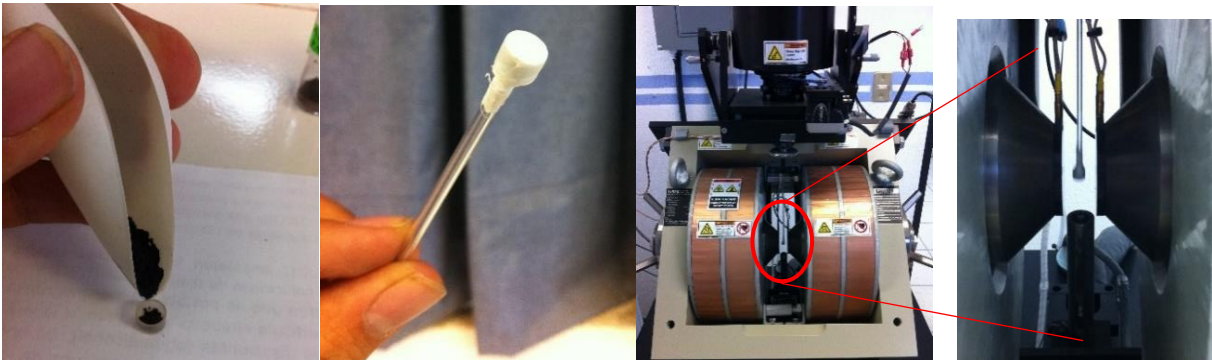


Figura 3.5 preparación de la muestra, encapsulado con teflón y análisis en el magnetómetro

3.5.3 Determinación de enlaces específicos

Para la determinación de determinados enlaces, se emplea espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). La cual permite identificar las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces que unen a determinados átomos. Para llevarlo a cabo, se prepara previamente la muestra antes de meterse al equipo, primero se pesa 5 mg de hexaferrita y posteriormente se pesa 90 mg de KBr (bromuro de potasio), los cuales se muelen en un mortero de ágata. Después se coloca la mezcla molida en un dado y se esparce sobre el interior del dado lo más homogéneo posible, consecutivamente se le aplica una presión de 5 psi durante 12 min y después se aumentó la presión a 7 psi por 5 min, como se ve en la figura 3.6. Una vez finalizado este tiempo se retira la pastilla con mucho cuidado ya que es muy delgada y se puede quebrar fácilmente, en dado caso que se quiebre se puede volver a moler en el mortero y prensar, la pastilla se coloca en el equipo como se observa en la figura 3.7 y se deja correr, el equipo fue adaptado para realizar transmitancia.

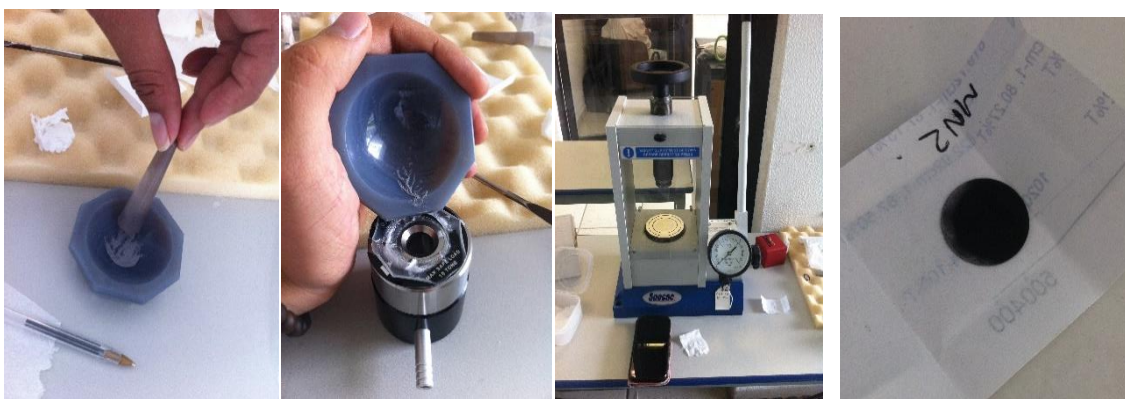


Figura 3.6 Preparación de la muestra con KBr, compactación de la pastilla y la pastilla obtenida.



Figura 3.7 Colocación de la pastilla en el espectro infrarrojo.

3.5.4 Distribución de tamaño de partícula

La distribución de partícula de un polvo nos ofrece información relevante sobre las características físicas de las partículas, que posteriormente se pueden correlacionar con las propiedades magnéticas de las mismas. Para llevar a cabo este análisis se emplea difracción de luz láser. Para ello se introduce una pequeña cantidad del polvo a analizar en un agente dispersante, en el caso estudiado se emplea una solución de agua y etanol en una relación en volumen de 1:1, para promover la dispersión de los polvos y posteriormente se analizan en un equipo para tal efecto, el cual se describirá en el siguiente apartado.

3.5.5 Análisis termogravimétrico

Es una técnica destructiva la cual se basa en aplicar una rampa de calentamiento en el cual el aumento de temperatura propicia un cambio de peso que se interpreta como descomposición, oxidación o cambio de fase, para preparar la muestra se pesó en una balanza analítica un crisol de alúmina y se taró, después se colocó un poco de muestra en el crisol y se vuelve a pesar procurando que el peso esté mínimo en 3 mg y máximo en 5mg, después se colocó en el horno del ATG como se ve en la figura 3.8 y se deja corriendo con una atmosfera de aire, controlando el flujo de aire con el manómetro del compresor .



Figura 3.8 Preparación de las muestra para análisis termogravimétrico.

3.6 Instrumentación

En este apartado se describen los equipos y/o instrumentación especial empleada para la caracterización de los materiales sintetizados, ofreciendo información específica de sus características, así como describiendo para que fueron empleados.

3.6.1 Molino de alta energía

Los SPEX SamplePrep 8000 -series Mixer / Mills como se ve en la figura 3.9 son molinos de laboratorio compactos y eficientes capaces de pulverizar muestras hasta un intervalo de 10 gramos, funcionalmente descrito como molinos coctelera o de alta energía (molinos de bolas), estas mezcladoras / Mills sacuden contenedores aproximadamente a 1080 ciclos por minuto (60 modelo Hz), estos molinos de usos múltiples son capaces de reducir tamaño de partícula, la mezcla de polvos y la realización mecánica de aleaciones.



Figura 3.9 Molino doble de alta energía.

3.6.2 Horno tubular de atmósfera controlada

El horno de tubo fue inventado en la primera década del siglo XX y fue utilizado originalmente para la fabricación de filamentos para lámparas de cerámica de Nernst y Glowers, es un dispositivo como se ve en la figura 3.10 de calentamiento eléctrico utilizado para llevar a cabo la síntesis y purificaciones de los compuestos inorgánicos, y ocasionalmente en la síntesis orgánica, tienen dos o más zonas de calentamiento útiles para experimentos de transporte, algunos controladores digitales de temperatura proporcionan una interfaz y permiten al operador programar segmentos para usos como el aumento gradual, sinterización, y más.



Figura 3.10 Horno tubular con tres zonas de calentamiento.

3.6.3 Difractómetro de rayos X

El equipo que se usa es conocido como difractómetro que es un instrumento utilizado para medir la difracción de un haz de radiación incidente sobre una muestra de un material, los difractómetros se emplean para los experimentos de difracción de rayos X y difracción de neutrones como el que se muestra en la figura 3.11, correspondiente a un equipo marca Inel model 2000. La difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de la estructura cristalina de los materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.



Figura 3.11 Difractómetro de rayos X (DRX).

3.6.4 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

Los magnetómetros son dispositivos que sirven para cuantificar en fuerza o dirección la señal magnética de una muestra, el MMV que se ve en la figura 3.12 es la técnica de inducción que por su fácil implementación en laboratorios, su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, y su alta sensibilidad, ha sido catalogado como “el más popular de los equipos de caracterización magnética en las últimas décadas”, las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H)



Figura 3.12 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV).

3.6.5 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis térmico por termogravimetría (ATG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un ciclo de temperatura en una atmósfera controlada, la variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa, la cual se relaciona con cambios en el estado de agregación o estructura cristalina. El equipo que se empleó en esta tesis es marca Mettler-Toledo modelo DSC/TGA 851e , el cual se muestra en la figura 3.13.



Figura 3.13 Analizador termogravimétrico (TGA) para analizar cambios del material en función de la temperatura.

3.6.6 Equipo de difracción de luz láser

Esta técnica de caracterización de materiales es utilizada para conocer la distribución de tamaño de las partículas del polvo. Es una técnica que consiste en formar una suspensión con el polvo, la cual pasará por un haz de luz láser que es usada como analizador y detecta la interferencia de las diferentes partículas ya que al atravesar el haz difractan la luz en diferentes sentidos dependiendo del tamaño de la partícula lo que interrumpe el haz de luz láser y el equipo detecta esta interferencia. Para realizar este estudio se utilizó un analizador de partícula por difracción de rayos laser marca Beckman Coulter modelo LS 13320 como se ve en la figura 3.14.



Figura 3.14 Equipo de difracción de luz láser.

Capítulo IV: Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos, de acuerdo al procedimiento experimental, el cual fue descrito en el capítulo III de esta tesis y se muestra en un diagrama de flujo en la Figura 3.1.

Este capítulo ha sido dividido en dos apartados: en primer lugar se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la distribución de tamaños de partícula y propiedades magnéticas de los precursores (óxidos metálicos), con la finalidad de reconocer a los materiales de partida y tener las herramientas para justificar los resultados que se obtengan. En segundo lugar, se presentan todos los resultados relacionados con la síntesis de la hexaferrita de estroncio con y sin dopaje, $Mn_xSrFe_{12-x}O_{19}$, mediante mecanoquímica, describiendo cómo le afectan las diferentes variables del proceso sobre las propiedades de los polvos obtenidos, específicamente sobre la estructura cristalina (formación de nuevos enlaces), la distribución de tamaños de partícula y las propiedades magnéticas: coercitividad y magnetización específica.

4.1 Caracterización de los precursores

En este apartado se muestra la caracterización de los materiales de partida: morfología de las partículas, distribución de tamaños de partícula y el comportamiento magnético a temperatura ambiente de los materiales que se emplearon como precursores: Fe_2O_3 , Mn_2O_3 y $SrCO_3$.

4.1.1 Distribución de tamaños de partícula de los polvos precursores

Es de suma importancia el análisis de la distribución del tamaño de partícula de los polvos precursores de la hexaferrita de estroncio, ya que permite determinar los distintos volúmenes de tamaños que se encuentran dentro de las muestras, así de esta manera, evaluar los cambios que se presentan una vez que se haya realizado la mecano-síntesis y el tratamiento térmico de las mismas.

En la Figura 4.1 se muestra la distribución de tamaños de partícula del óxido precursor (Fe_2O_3), estos resultados se obtuvieron a través del difractómetro de luz láser. Se observa una curva unimodal donde se tienen tamaños que van desde 1 hasta 12 micrómetros, el mayor porcentaje en volumen se observa para partículas de 6 micrómetros, este porcentaje representa aproximadamente el 75% en volumen de la muestra.

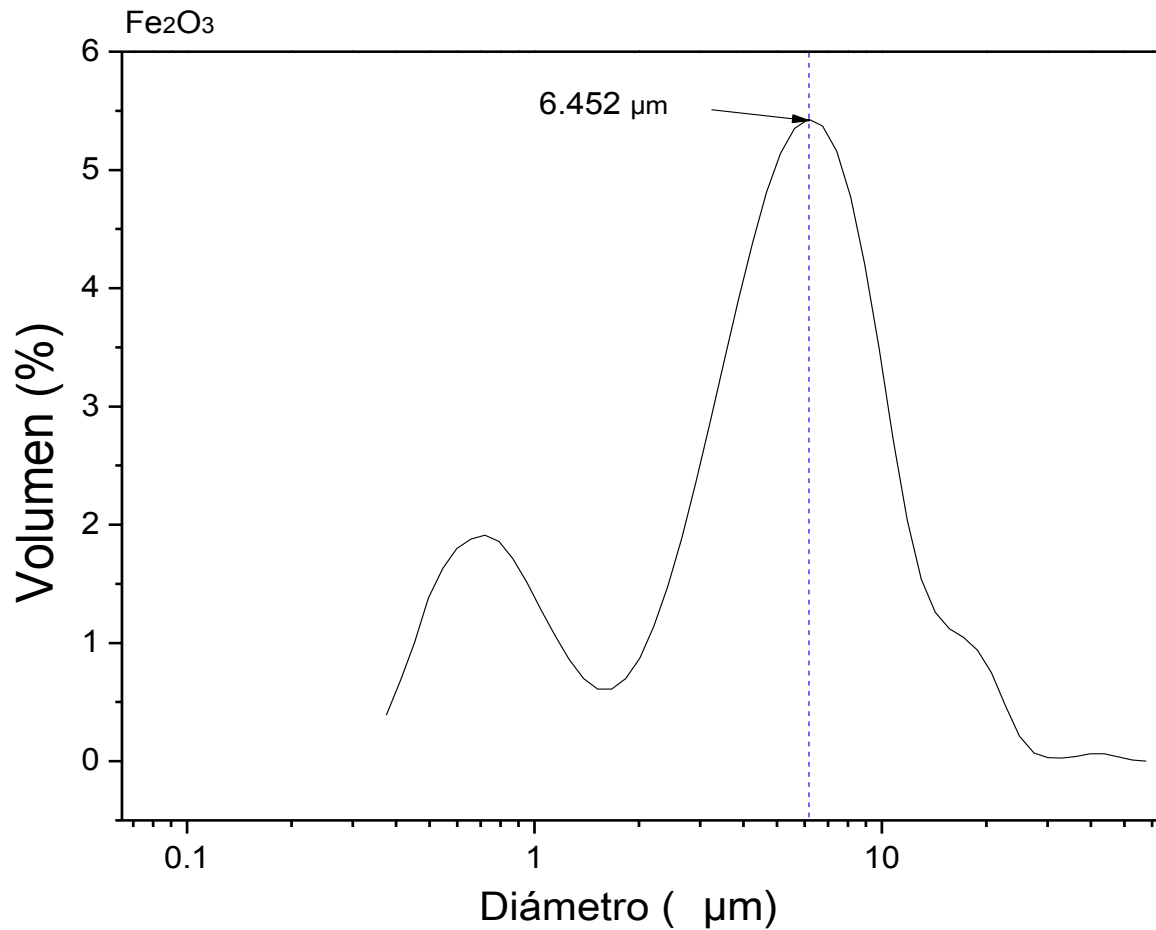


Figura 4.1 Distribución de tamaños de partícula de polvo de Fe_2O_3

La Figura 4.2 muestra la distribución de tamaños de partícula del óxido precursor de óxido de manganeso (Mn_2O_3). Se observan tamaños de partícula desde 1 hasta 20 micrómetros, el mayor porcentaje en volumen se observa para partículas con tamaño de 7 micrómetros. El comportamiento es muy similar al mostrado por la hematita, con una curva unimodal de tamaños micrométricos.

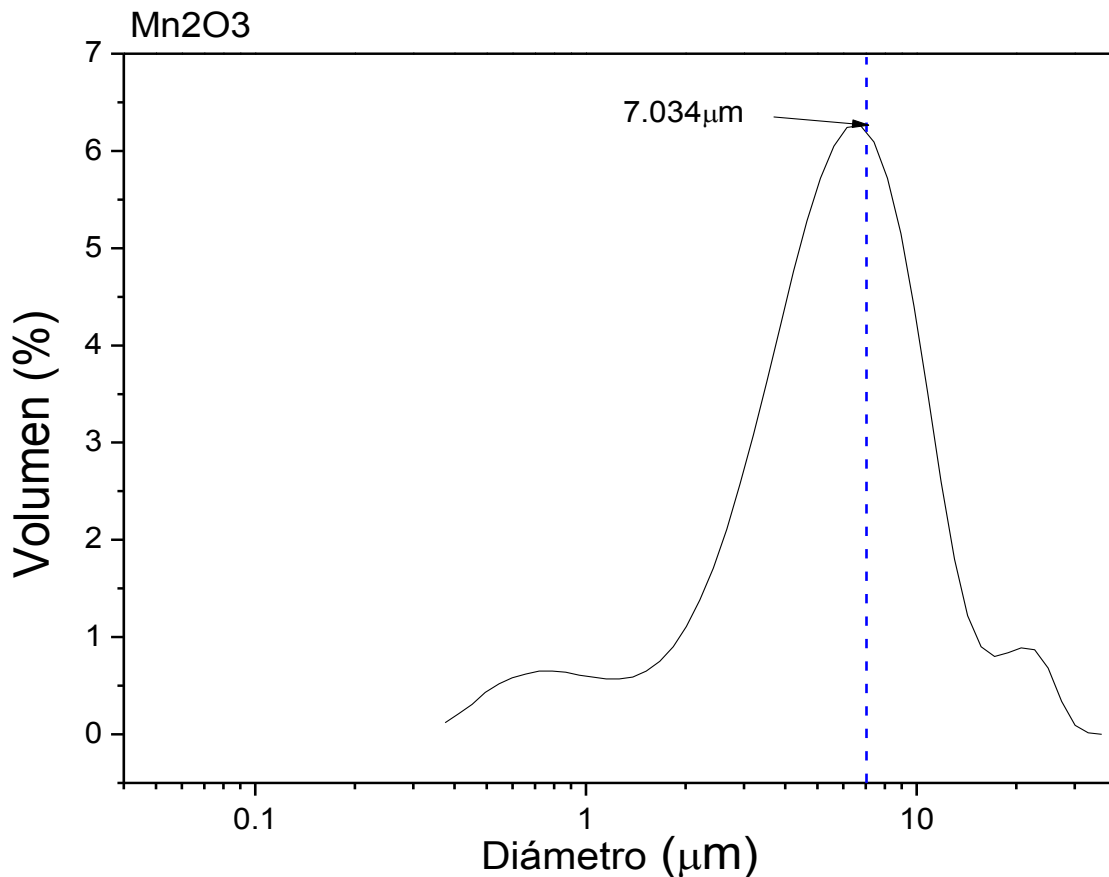


Figura 4.2 Distribución de tamaños de partícula de Mn_2O_3

Finalmente, en la figura 4.3 se presenta la distribución de tamaños del polvo de $SrCO_3$, en la cual se observa una curva multimodal donde hay tamaños desde 0.4 hasta 20 micrómetros, pero el mayor porcentaje en volumen corresponde a un tamaño de partícula de 5 micrómetros. Lo anterior es indicativo de la presencia de dos tamaños predominantes, posiblemente ocasionado por fenómenos de aglomeración durante el proceso de análisis.

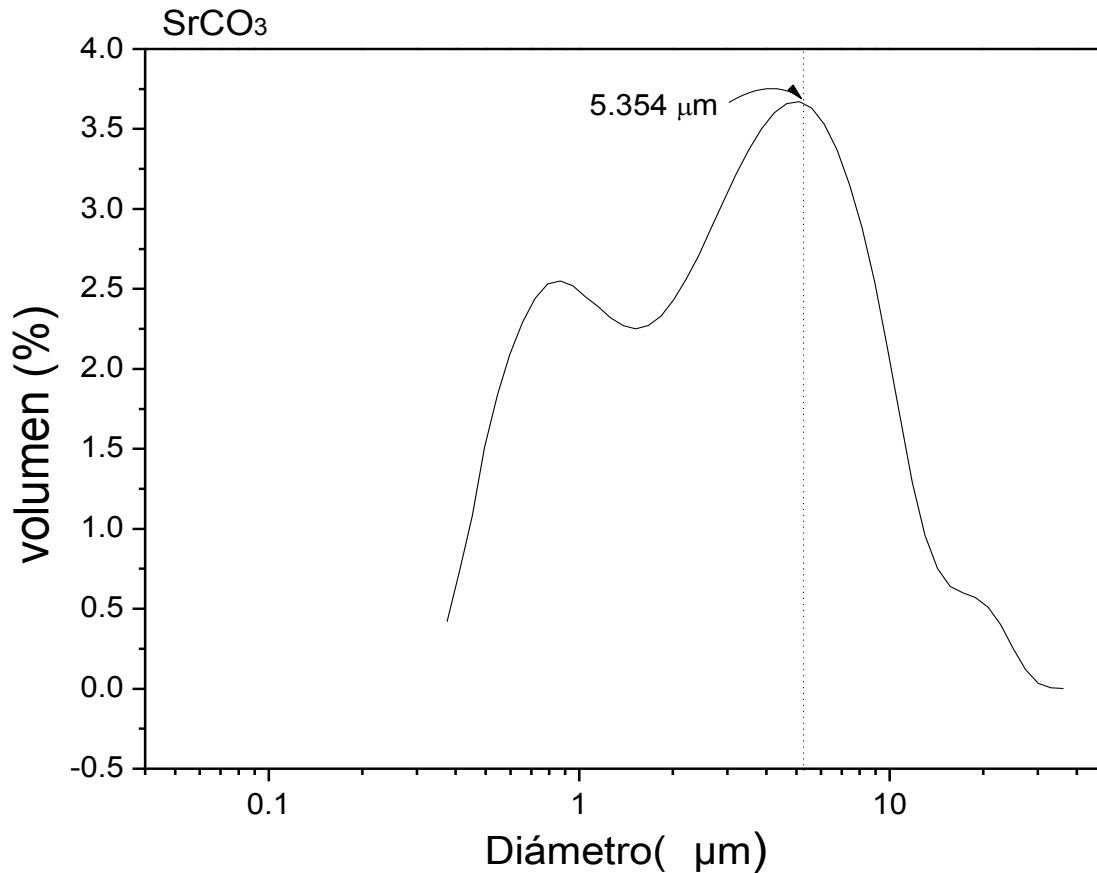


Figura 4.3 Gráfica de distribución de tamaños de partícula de SrCO₃

4.1.2 Caracterización magnética (ciclos de histéresis) de los óxidos precursores

La caracterización magnética de los polvos precursores se realizó para conocer sus propiedades iniciales, y hacer una comparación con las propiedades de los materiales sintetizados, justificándolos. En la Figura 4.4 se muestra el ciclo de histéresis magnético, a temperatura ambiente, que presenta el Fe₂O₃, realizado en el magnetómetro de muestra vibrante, tal como se explicó en el Capítulo III de esta tesis. Como se puede observar la magnetización específica de saturación tiene un valor bajo, alrededor de 4 emu/g, y el campo coercitivo de aproximadamente 0.2 kOe, por lo cual se trata de un material ferrimagnético suave, lo cual era esperable puesto que se trata de hematita [27].

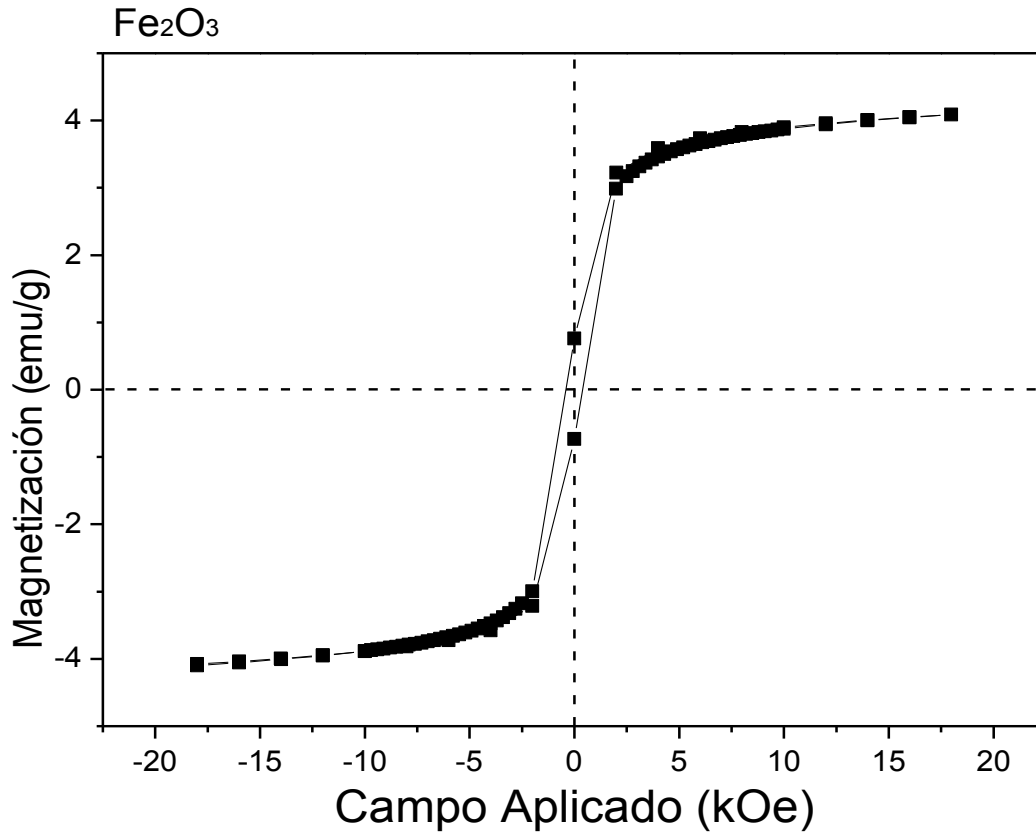


Figura 4.4 Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de polvo de partida Fe_2O_3 .

En la Figura 4.5 se presenta el ciclo de histéresis del polvo de partida Mn_2O_3 , el cual presenta un comportamiento magnético paramagnético, siendo su ciclo de histéresis magnético una línea recta, sin coercitividad, donde la magnetización específica es directamente proporcional al campo aplicado, este comportamiento que se observa es muy característico de los materiales paramagnéticos y es conocido que el óxido de Manganeso (III) lo presenta [28]. Es importante señalar que la magnetización específica cuando se aplican 18 kOe es de 1.4 emu/g, lo cual indica que no aportará mucha magnetización al material al mezclarse.

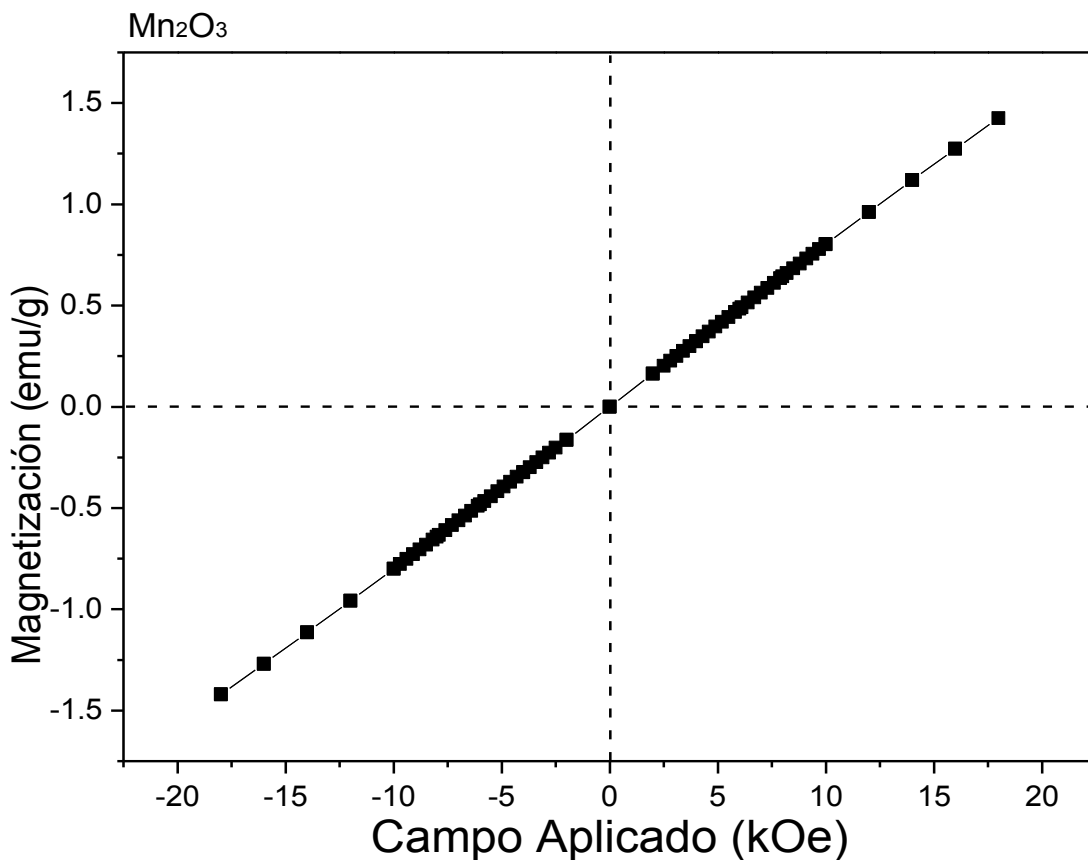


Figura 4.5 Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de polvo de partida Mn₂O₃

En la Figura 4.6 se muestra el ciclo de histéresis magnético del polvo de partida SrCO₃, el cual presenta una pendiente negativa, lo que es característico de un comportamiento diamagnético [28], como se puede observar la magnetización así como el campo coercitivo son muy bajos, esto se debe a que el oxígeno y el carbón no responden a un campo magnético y el estroncio no es un material magnético.

Es importante remarcar que la escala a la que se presenta el ciclo de histéresis magnético es muy pequeña, pues la magnetización se mide desde 0.02 a -0.02 emu/g, es por lo anterior que parece observarse algún tipo de coercitividad, aunque realmente se debe a la alta sensibilidad con la que se ha realizado la medición y la presentación del resultado.

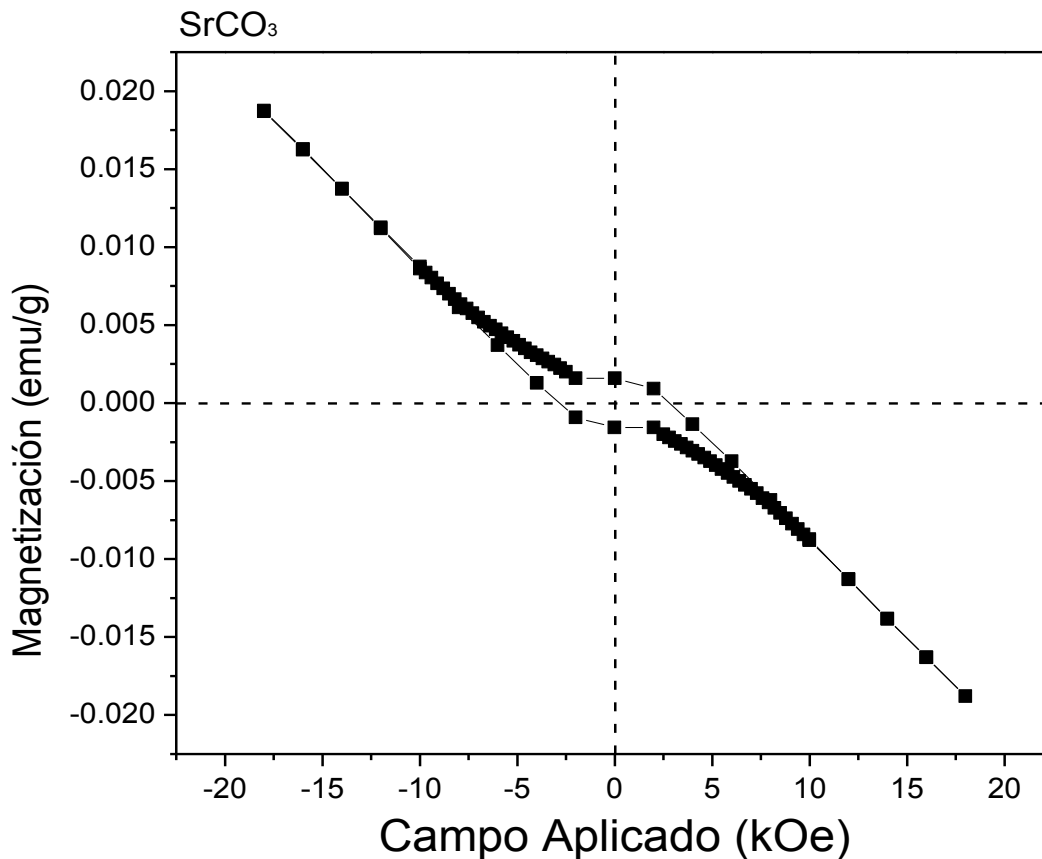


Figura 4.6 Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de polvo de partida SrCO₃.

4.2 Mecanosíntesis de la hexaferrita de estroncio (Mn_xSrFe_{12-x}O₁₉)

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, este trabajo está enfocado en el estudio del efecto de la sustitución de cationes de Mn³⁺ por Fe³⁺ en la estructura de hexaferrita de estroncio, SrFe₁₂O₁₉, lo cual es esperable que produzca cambios estructurales (en la estructura cristalina de la ferrita) e incluso nuevas interacciones magnéticas entre cationes-aniones y, por lo tanto, cambios en las propiedades magnéticas del material.

Se muestran a continuación los resultados obtenidos en referencia a la estructura cristalina, la morfología, la distribución de tamaños de partícula y sus propiedades magnéticas, cuando se sintetiza la hexaferrita de estroncio con y sin dopaje con Mn³⁺.

4.2.1 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico y nivel de dopaje (x) sobre la estructura cristalina

Se presentan en la Figura 4.7 los difractogramas correspondientes al efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la estructura cristalina del material sometido a molienda de alta energía, al aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, de 750°C a 1050°C, cuando el nivel de dopaje con Mn^{3+} es $x=1$, para obtener la hexaferrita dopada con fórmula general: $MnSrFe_{11}O_{19}$.

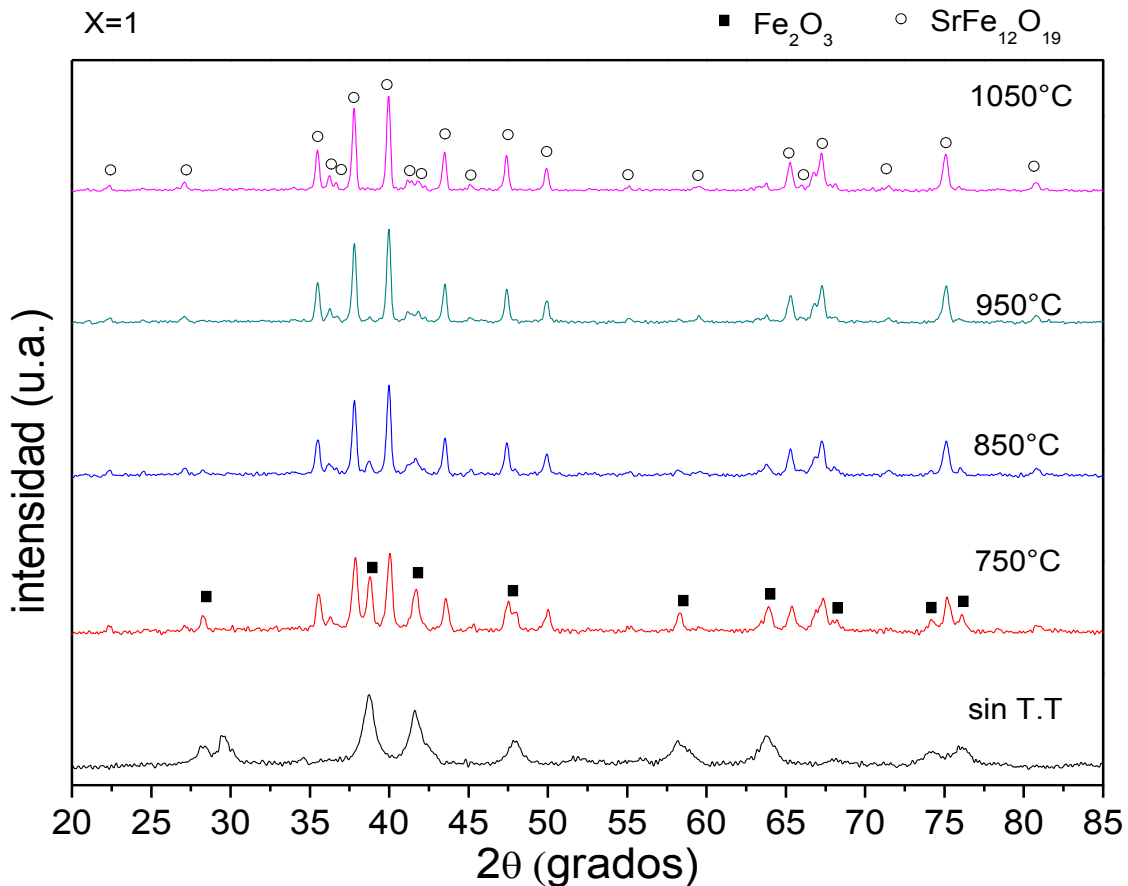


Figura 4.7 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn^{3+} ($x=1$), $MnSrFe_{11}O_{19}$.

Tal como se puede observar en la Figura 4.7, en el difractograma correspondiente a la mezcla molida sin tratamiento térmico (sin T.T.) no hay presencia de hexaferrita, lo cual se confirma porque no se observan picos de difracción correspondientes a esta estructura hexagonal típica de la hexaferrita, sólo se

aprecia la fase de la hematita (Fe_2O_3 , ICSD 22505, $R3cH$). La cual muestra unos picos muy anchos, lo que se asocia a tamaños de cristalita pequeño, del orden de 5 nm, calculado por la fórmula de Scherrer [29], la cual relaciona el ancho del pico de difracción principal con el tamaño de cristal del material. En este mismo difractograma, no es posible detectar la presencia de compuestos de Mn y de Sr, lo cual se puede asociar a que los porcentajes están por debajo del límite de detección del equipo, por lo que no se observan de un modo claro en el difractograma.

En esta misma figura 4.7 se aprecia que al incrementar la temperatura hasta 750°C , empieza a aparecer la hexaferrita de estroncio, lo cual se determinó por la observación de los picos de difracción de este compuesto, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ICSD 16158, $P63mmc$), y adicionalmente disminuye la proporción de hematita, lo cual se extrae de la variación de la intensidad relativa de los picos más intensos de ambas fases. Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico hasta 850°C , ya no se detecta prácticamente hematita, y sólo se observan los picos de hexaferrita de estroncio, y es a partir de 950°C que se tiene la certeza de que todos los picos son de hexaferrita, por lo tanto, en estas condiciones se ha sintetizado completamente la hexaferrita de estroncio dopada con $x=1$ de Mn, $\text{MnSrFe}_{11}\text{O}_{19}$.

Se presentan en la Figura 4.8 los difractogramas correspondientes al efecto de la temperatura de tratamiento térmico, desde 750°C hasta 1050°C , sobre la estructura cristalina del material sintetizado, cuando el nivel de dopaje con Mn^{3+} es $x=2$. Los resultados muestran un comportamiento muy similar al mostrado en el caso de nivel de dopaje igual a 1.

Tal como es posible observar en la Figura 4.8, en la mezcla molida sin T.T. no hay presencia de hexaferrita, esta fase cristaliza al incrementar la temperatura de tratamiento térmico por encima de 750°C , temperatura a la cual empieza a aparecer los picos de hexaferrita y a disminuir la porción de hematita, y en este caso a los 850°C , la cantidad de hematita es inapreciable, lo cual se confirma

cuando el tratamiento térmico es a 950°C, temperatura a la cual sólo hay picos correspondientes a la hexaferrita de estroncio.

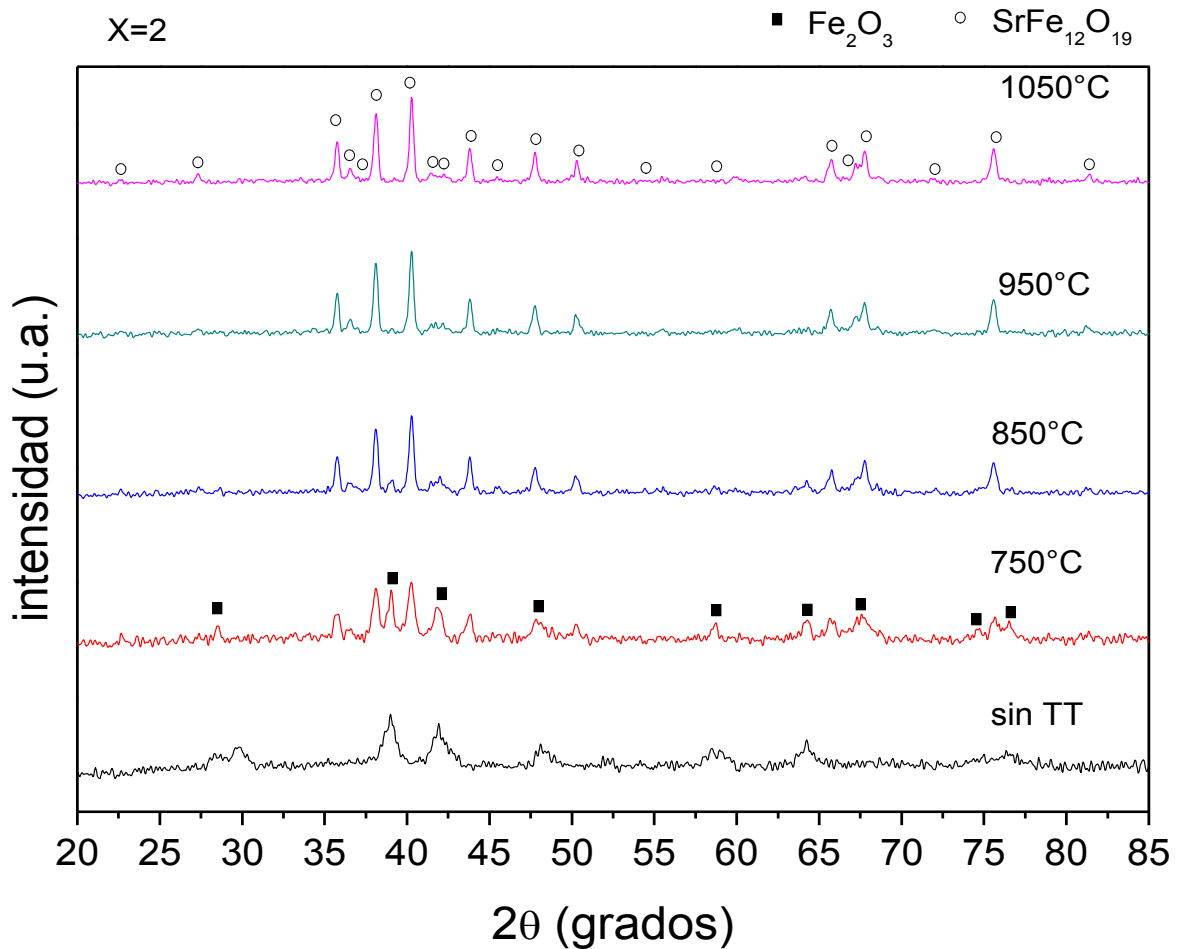


Figura 4.8 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn^{3+} , $x=2$, $\text{Mn}_2\text{SrFe}_{10}\text{O}_{19}$.

El efecto de la temperatura sobre la estructura cristalina de mezclas molidas, para obtener la hexaferrita de estroncio dopadas con $x=3$ de Mn^{3+} para obtener la hexaferrita de fórmula general $\text{Mn}_3\text{SrFe}_{10}\text{O}_{19}$, se presenta en la figura 4.9, donde nuevamente el comportamiento se repite. Las mezclas molidas sin tratamiento sólo se activan térmicamente sin llegar a obtener la fase deseada, y al aplicar un tratamiento térmico a temperatura por encima de 750 °C aparece la hexaferrita de estroncio, la cual se forma completamente a 950°C.

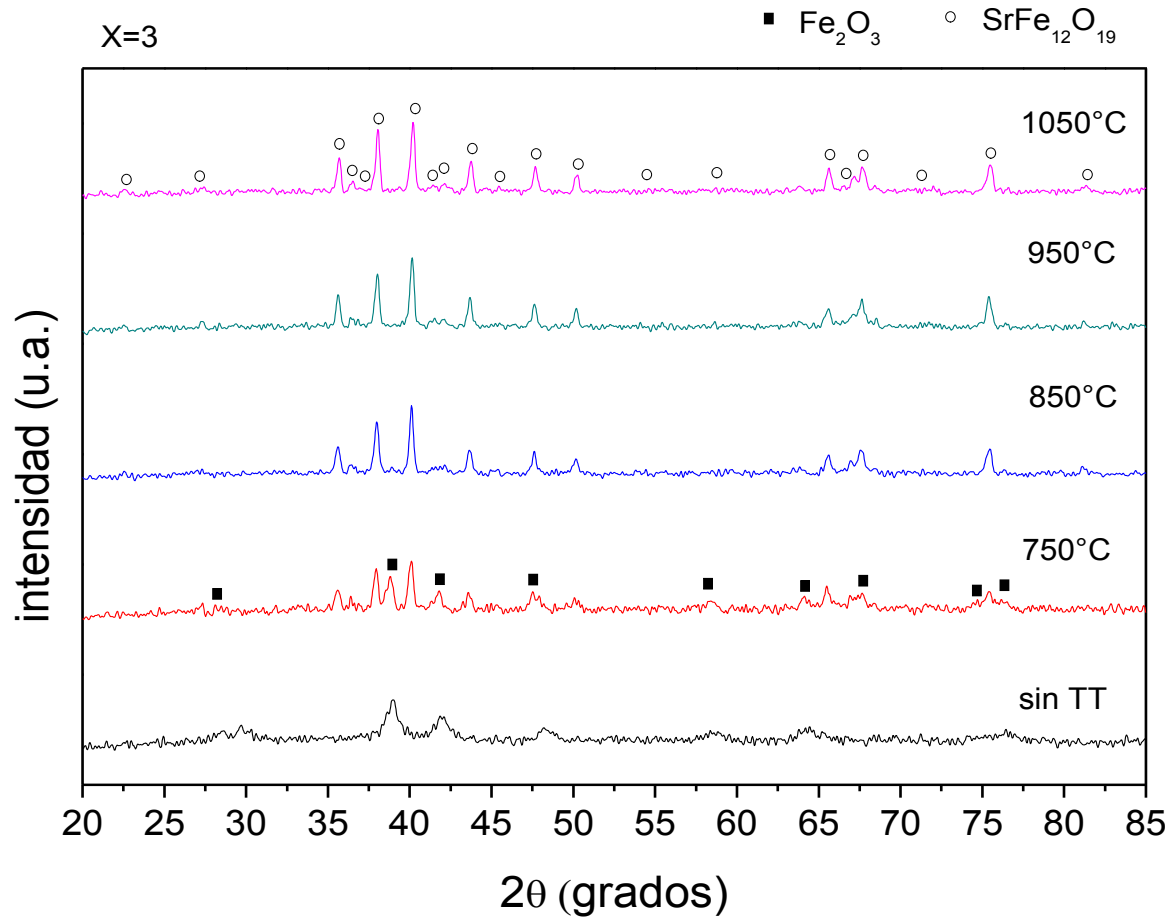


Figura 4.9 Difractogramas de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn³⁺, x=3, Mn₃SrFe₉O₁₉.

En la Figura 4.10 se muestran los difractogramas correspondientes al efecto de la temperatura de tratamiento térmico, desde 750°C hasta 1050°C, sobre la estructura cristalina del material sintetizado, cuando el nivel de dopaje con Mn³⁺ es x=4. Como en el caso del resto de niveles de dopaje, en la mezcla molida sin tratamiento térmico no se forma la estructura cristalina hexagonal, y es a partir de 750°C que inicia su cristalización, pero en este caso a 850°C todavía prevalece una elevada proporción de hematita, la cual desaparece a partir de 950°C, lo cual significa que en este caso es necesario mayor aporte energético para introducir el Mn³⁺ en la estructura de la hexaferrita de estroncio.

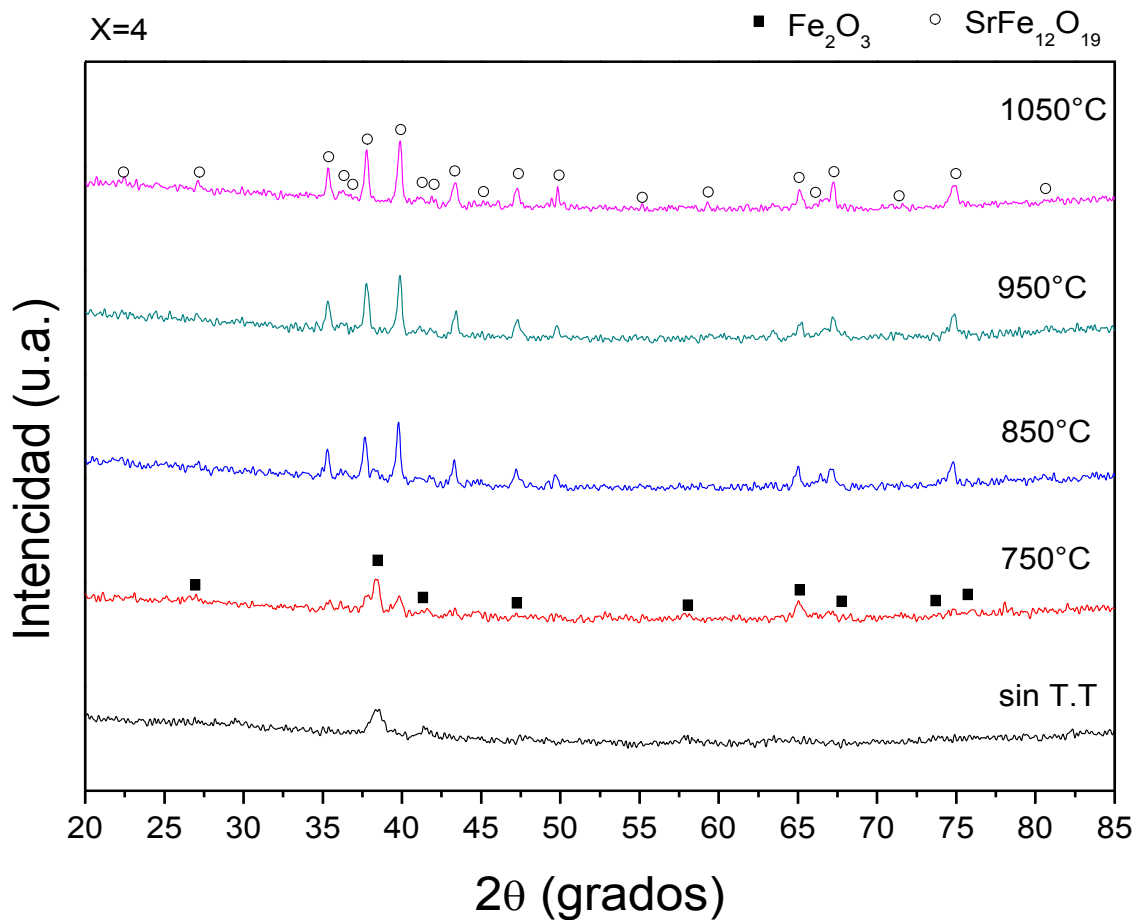


Figura 4.10 Difractograma de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn^{3+} , $x=4$, $\text{Mn}_4\text{SrFe}_8\text{O}_{19}$.

En la Figura 4.11 se muestran los difractogramas correspondientes al efecto de la temperatura de tratamiento térmico, desde 750°C hasta 1050°C, sobre la estructura cristalina del material sintetizado, cuando el nivel de dopaje con Mn^{3+} es $x=5$.

Al igual que en los casos anteriores, se observa que la muestra sin tratamiento térmico sólo presenta hematita, hasta los 750°C se puede apreciar el comienzo de la fase de hexaferrita, es hasta los 850°C donde aparecen los picos que caracterizan a la hexaferrita pero aún hay una pequeña presencia de hematita, no es hasta los 950°C, donde la transformación de la hexaferrita es completa.

Es importante resaltar que en este caso se obtuvieron señales de difracción con más ruido, es debido a que el Mn^{3+} se caracteriza por generar el fenómeno de fluorescencia, lo que hace más complejo de analizar el difractograma.

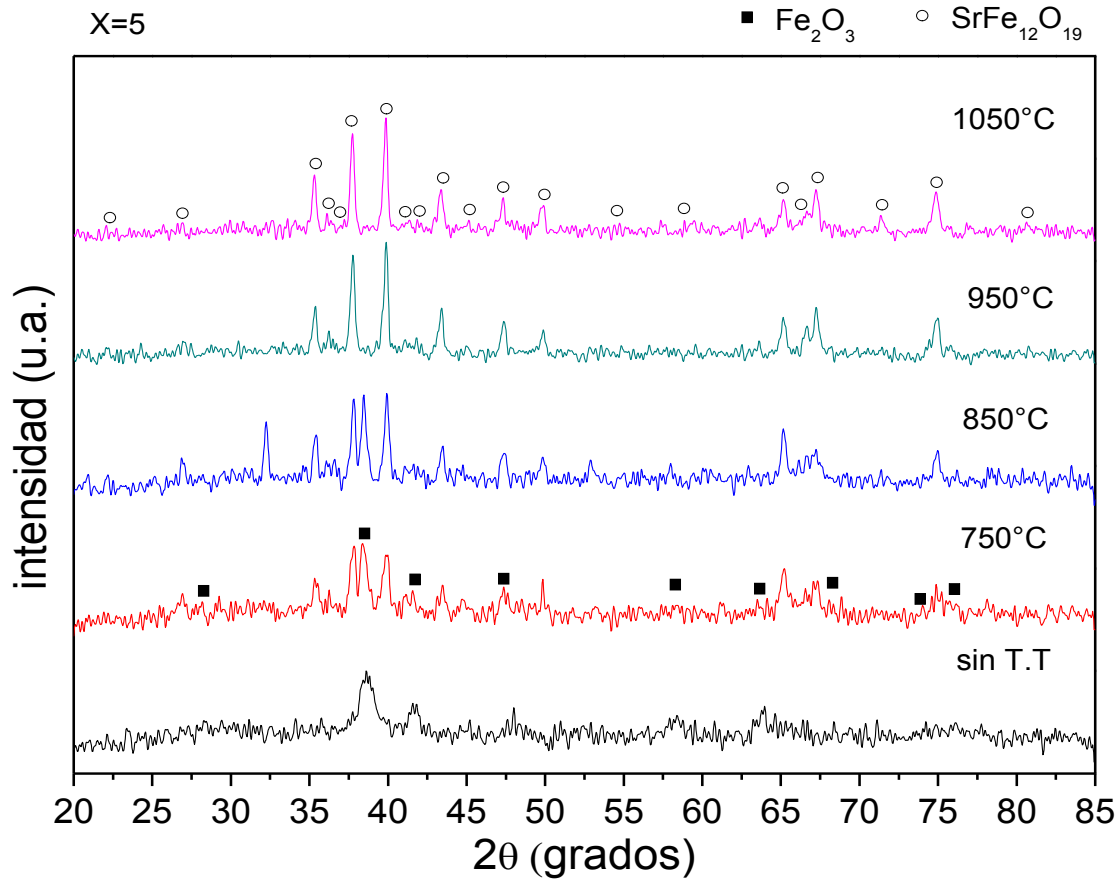


Figura 4.11 Difractograma de la hexaferrita de estroncio a diferentes temperaturas con iones de Mn^{3+} , $x=5$, $Mn_4SrFe_8O_{19}$.

Del análisis de la estructura cristalina de las mezclas molidas para la obtención de hexaferrita de estroncio con diferentes niveles de dopaje, y sometidas a posterior tratamiento térmico, se extraen varios resultados interesantes:

El primero de ellos permite concluir que la molienda de alta energía no aporta suficiente energía para lograr la formación de la hexaferrita de estroncio dopadas con Mn^{3+} , lo cual era predecible ya que estudios previos mostraron que no se lograba cuando se empleaba esta técnica con otros precursores [10,12].

En segundo lugar, es importante resaltar que para todos los niveles de dopaje se logra obtener una fase hexagonal de hexaferrita de estroncio pura, lo cual indica que todo el Mn^{3+} se introduce en la estructura hexagonal, concluyendo que no se ha alcanzado el límite de solubilidad en las condiciones ensayadas.

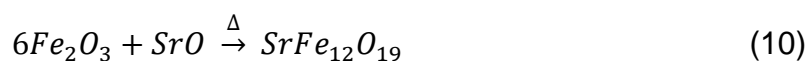
Finalmente, es posible observar que para todos los casos la formación de la fase hexagonal inicia a $750^{\circ}C$ y concluye completamente a $950^{\circ}C$, pero en este caso, el nivel de dopaje modifica la temperatura de tratamiento necesaria para lograr la síntesis completa, observando que al incrementar la cantidad de Mn^{3+} incrementa la temperatura, lo anterior se asocia al requerimiento de más energía para difundir los iones de Mn^{3+} en la compleja estructura del Fe^{3+} . Para conocer exactamente la temperatura a la cual se produce la transformación, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de las mezclas molidas, cuyos resultados se muestran en el siguiente apartado.

4.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG): efecto del nivel de dopaje

Cuando se usa un tratamiento térmico (en una atmósfera oxidante como es el aire), la temperatura de síntesis de la $SrFe_{12}O_{19}$ es alta, porque primero es necesario que se descompongan los precursores inorgánicos, donde la calcinación está relacionada con la descomposición del $SrCO_3$ produciendo CO_2 de acuerdo a la reacción:



Posteriormente a esta calcinación y cuando la temperatura es la adecuada, de acuerdo a la activación de los polvos, se produce la síntesis de la hexaferrita, de acuerdo a la reacción:



En las Figuras 4.12 a 4.16 se presentan las curvas SDTA de las mezclas de precursores sometidas a molienda de alta energía durante 5 h y sin tratamiento térmico, con diferentes niveles de dopaje con Mn^{3+} .

En la Figura 4.12 se presenta la curva SDTA de la mezcla molida de composición $MnSrFe_{11}O_{19}$ (nivel de dopaje $x=1$) sin tratamiento térmico. Es posible observar en

la curva térmica dos cambios de pendientes, el primero a 204 °C, el cual se puede asociar al inicio de la descomposición del carbonato de estroncio (SrCO_3), y el segundo alrededor de 600°C, que se asocia a la reacción de síntesis de la hexaferrita de estroncio. Esta última temperatura es la de mayor relevancia para este trabajo de tesis, dado que establece las condiciones de síntesis de la hexaferrita de estroncio.

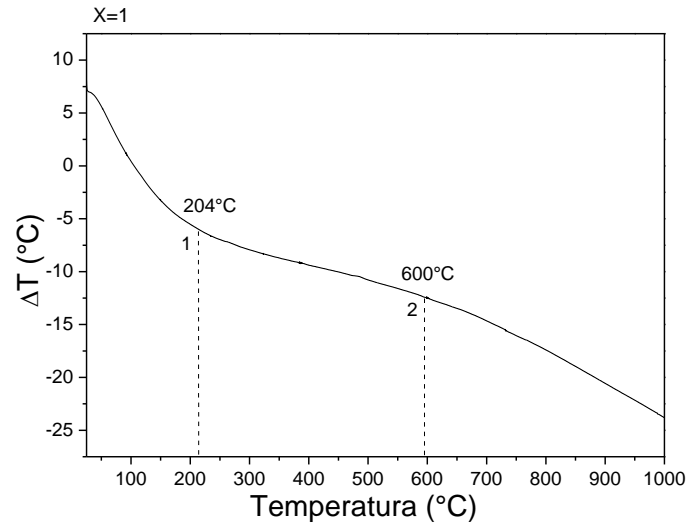


Figura 4.12 Análisis de termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener $\text{MnSrFe}_{11}\text{O}_{19}$ ($x=1$).

En la Figura 4.13 se presenta la curva SDTA correspondiente a la mezcla molida de composición $\text{Mn}_2\text{SrFe}_{10}\text{O}_{19}$ (nivel de dopaje $x=2$). El comportamiento es el mismo que en el caso anterior, destacando que en este caso la temperatura de síntesis es mayor, 624°C.

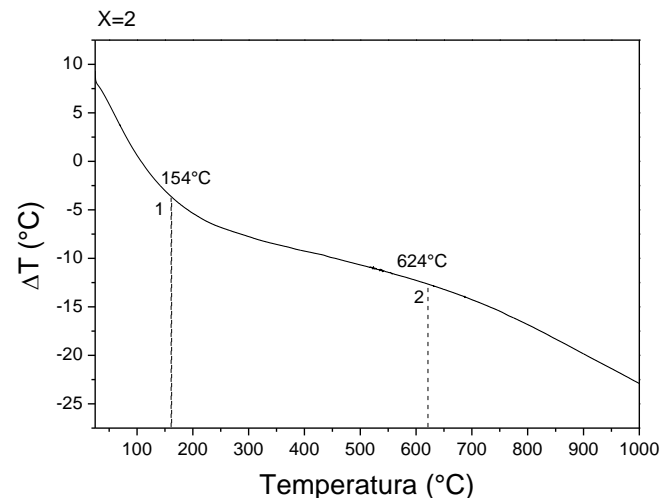


Figura 4.13 Análisis de termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener $Mn_2SrFe_{10}O_{19}$ ($x=2$).

En la Figura 4.14 se presenta la curva SDTA de la mezcla molida de composición $Mn_3SrFe_9O_{19}$ (nivel de dopaje $x=3$). Para esta composición, la temperatura de síntesis ha incrementado ligeramente hasta 649°C .

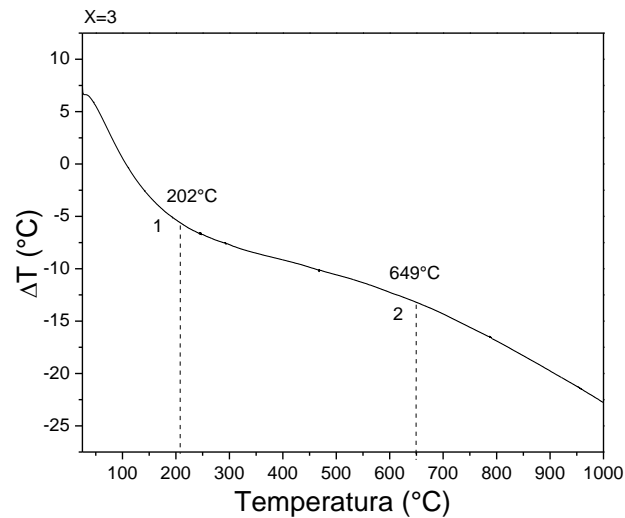


Figura 4.14 Análisis de termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener $Mn_3SrFe_9O_{19}$ ($x=3$).

En concordancia a los resultados mostrados previamente, cuando el nivel de dopaje se incrementa hasta $X=4$, la temperatura de síntesis de la hexaferrita de estroncio aumenta ligeramente hasta 659°C , tal como se observa en la Figura 4.15.

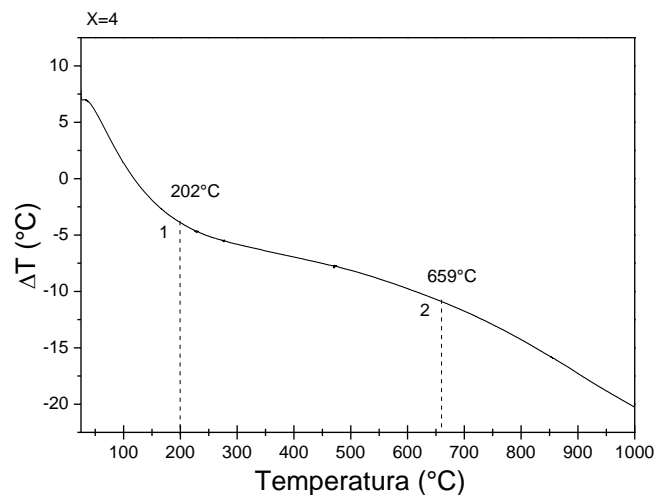


Figura 4.15 Análisis de termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener $Mn_4SrFe_8O_{19}$ ($x=4$).

Finalmente, en la Figura 4.15 se presenta la curva SDTA de la mezcla con el mayor nivel de dopaje que se estudió, $x=5$, tal como se observa, la temperatura de inicio de síntesis ha incrementado, acercándose a 700°C .

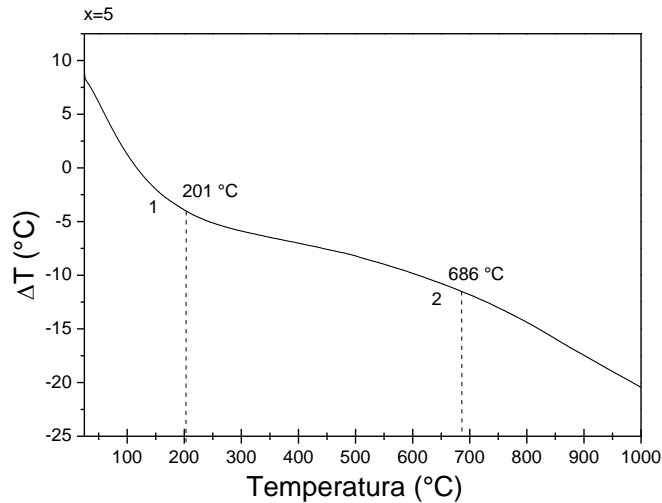


Figura 4.16 Análisis de termogravimétrico y diferencial respecto a la temperatura de mezclas molidas durante 5 h para obtener $Mn_5SrFe_7O_{19}$ ($x=5$).

En la Figura 4.17 se presenta la variación de la temperatura de inicio de la transformación, datos obtenidos de las curvas SDTA mostrados anteriormente. Tal como se observa, el análisis térmico permite cuantificar y confirmar las conclusiones extraídas de los difractogramas, en referencia a la diferente temperatura de síntesis de la hexaferrita de estroncio dopadas en función del nivel de dopaje. En este sistema, al incrementar la proporción de Mn^{3+} se incrementa la temperatura necesaria para iniciar la síntesis de la hexaferrita, por encima de 600°C en todos los casos, y va cambiando dependiendo de la cantidad de Mn^{3+} en la estructura.

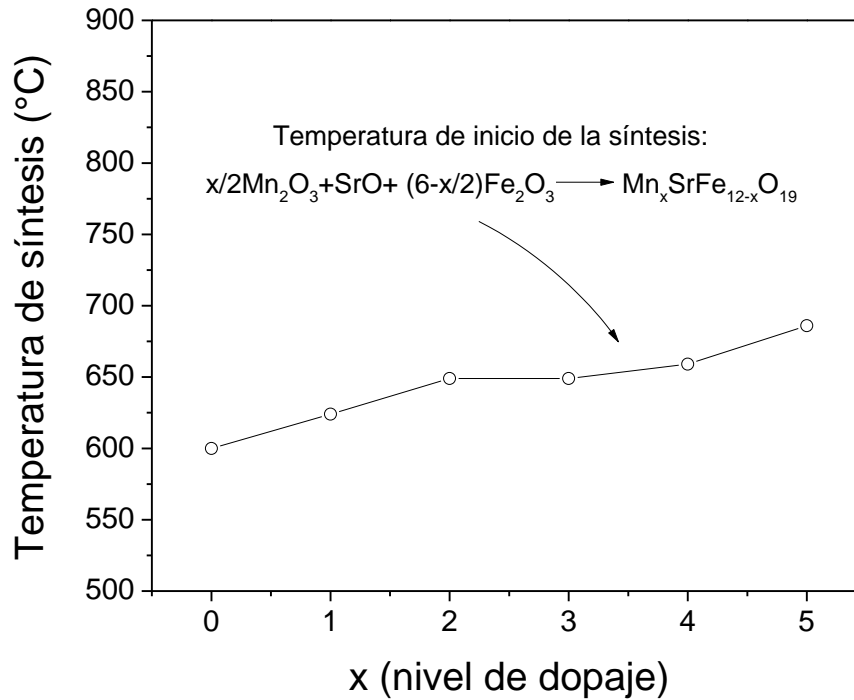


Figura 4.17 Temperatura de síntesis frente al nivel de dopaje (x)

4.3 Introducción del Mn^{3+} en la estructura de la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

En este apartado se presentan resultados de FT-IR con el fin de establecer la formación de nuevos enlaces o la desaparición de enlaces, de manera especial se buscar los enlaces Fe-O y Mn-O, que son los que teóricamente deben romperse o formarse, durante el proceso de dopaje de la hexaferrita. En la Figura 4.18 se presenta el espectro de FT-IR de la ferrita dopada con diferentes niveles, desde $x=0$ hasta $x=5$ con un tratamiento térmico de 950°C .

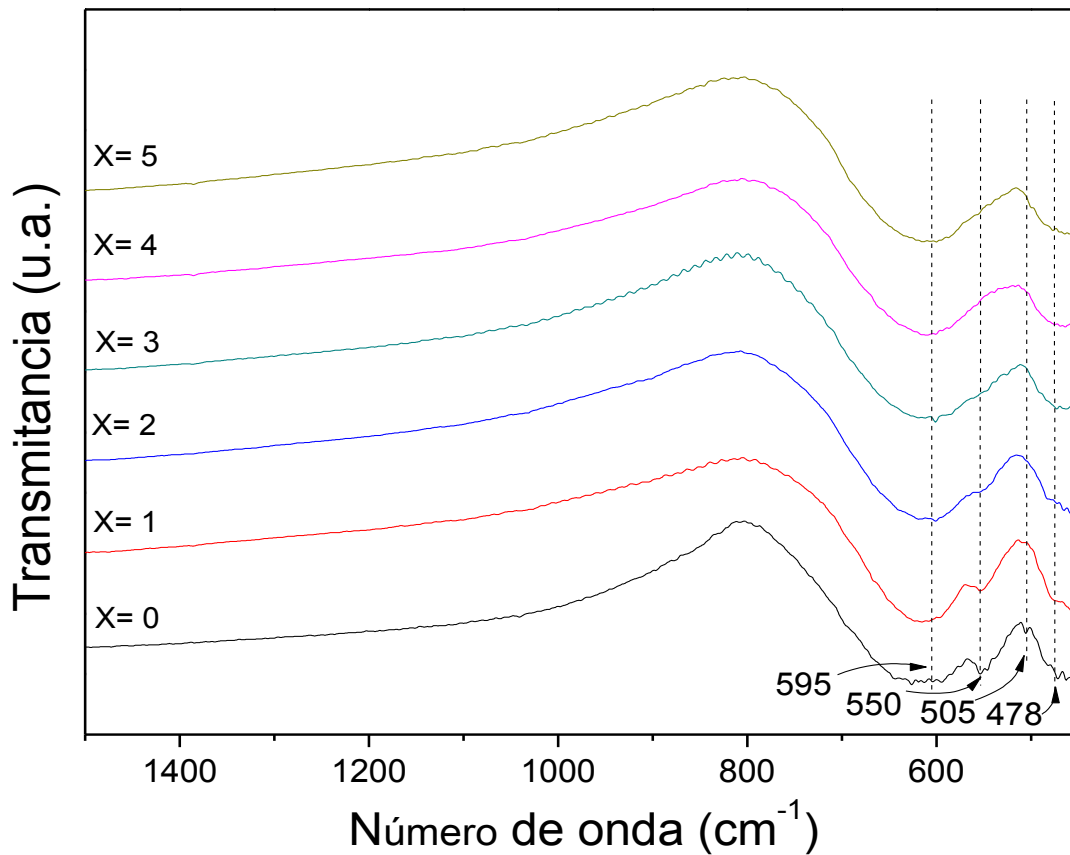


Figura 4.18 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de hexaferritas dopadas a diferentes niveles de dopaje con un tratamiento de 950°C.

En los espectros de FT-IR mostrados en la Figura 4.18, se observa en términos generales el comportamiento típico de un cerámico, donde la mayoría de los enlaces vibran en la zona de número de onda de 400 a 700 cm^{-1} , que es la zona de vibración de metal-oxígeno.

Se han reportado con anterioridad que las ferritas de tipo M tienen 24 modos de vibración para los iones de hierro detectados por infrarrojo [30]. El ion Fe^{3+} con spin paralelo tiene 12 bandas distribuidas a lo largo de un rango que va de 152 a 360 cm^{-1} , los iones Fe^{3+} dentro del sitio octaédrico $4f_2$ (antiparalelo) tienen 8 modos de vibración, con un rango de 371-438 cm^{-1} y en el sitio tetraédrico $4f_1$ (antiparalelo) tiene 4 modos de vibración distribuidos en un rango de 480-588 cm^{-1} . Las bandas de absorción observadas en 478, 505 y 595 cm^{-1} corresponden a los

modelos de vibración típicos M-O de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [31]. Las bandas que se observan a 478, 505 y 595 cm^{-1} han sido asignados a vibraciones de flexión, estiramiento y estiramiento respectivamente del enlace Fe-O, y la banda a 550 cm^{-1} corresponde a Sr-O flexión [32-33].

En los espectros, se puede observar que todas las bandas están influenciadas por la presencia del ion Mn^{3+} , sin embargo se vuelve más notorio el ensanchamiento en las bandas 550 y 505 cm^{-1} , la influencia es tal que las mismas parecen desaparecer, sin embargo la forma y anchura de las bandas a 478 y 595 no denota cambios significativos. Además al no haber un movimiento en la posición de la banda, no se puede comprobar la presencia del Mn en esta posición. Debido a que solo un enlace del hierro en posición tetraédrica muestra comportamiento diferente, se puede intuir que los iones Mn^{3+} estén ocupando algunas posiciones 12k. Ya que la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio presenta cadenas de átomos en forma Fe(4f₂)-O-Fe(12k)-O-Sr, por lo tanto al haber un intercambio de iones, también hay cadenas de átomos coexistiendo de la siguiente manera Fe(4f₂)-O-Mn(12k)-O-Sr con lo cual las distancias entre los enlaces Fe-O variarían vibrando a diferentes frecuencias y por ende se forma una banda más amplia de absorción. Es por lo anterior, que se entiende que el ensanchamiento de las bandas (550 cm^{-1} y a 505 cm^{-1}), es un claro indicativo de la presencia de cationes de Mn^{3+} incorporados químicamente en la estructura de la hexaferrita de estroncio, que era uno de los objetivos de este trabajo de tesis.

4.4 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades magnéticas

En la figura 4.19 se presentan los ciclos de histéresis magnético de las mezclas molidas durante 5 h, para obtener la hexaferrita de estroncio dopada con $x=1$ de Mn ($\text{MnSrFe}_{11}\text{O}_{19}$) y sometidas a diferentes tratamientos térmicos, desde 750 °C hasta 1050 °C. La muestra sin tratamiento térmico, y que se mostró mediante DRX que no se había formado la hexaferrita de estroncio, presenta una

magnetización específica (M_s) muy baja, del orden de 3 emu/g, lo cual se asocia a la magnetización de la mezcla de materiales precursores, y cómo se había presentado en el apartado 4.1. La hematita presenta un comportamiento de material ferrimagnético débil, el carbonato de estroncio es diamagnético y el óxido de manganeso es paramagnético. Sin embargo, el comportamiento cambia conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, dado que incrementa la magnetización específica, de tal forma que cuando el tratamiento térmico es de 750°C la M_s es de 35 emu/g, lo cual se asocia al inicio de la formación o síntesis de la hexaferrita de estroncio dopada. A 850°C la M_s es de 50 emu/g, a 950°C que es casi donde ya existe la hexaferrita en su totalidad de acuerdo a los resultados extraídos de los análisis mediante difracción de RX. La M_s es de 55 emu/g, muy similar a la reportados por algunos autores que han sintetizado la hexaferrita de estroncio sin dopaje [10,12-13], pero si se aumenta la temperatura del tratamiento a 1050°C se obtiene una magnetización de 60 emu/g, la cual es la que se reporta teóricamente para este tipo de material [8].

En relación con el campo coercitivo o coercitividad, todas las mezclas molidas y tratadas a temperaturas por encima de 750°C presentan valores por encima de 7.5 kOe, muy superior a la que se reporta para la hexaferrita de estroncio sin dopar. Adicionalmente se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento, disminuye la coercitividad, debido a un mejor acomodo y ordenación de los átomos en la estructura cristalina, de lo cual depende la coercitividad.

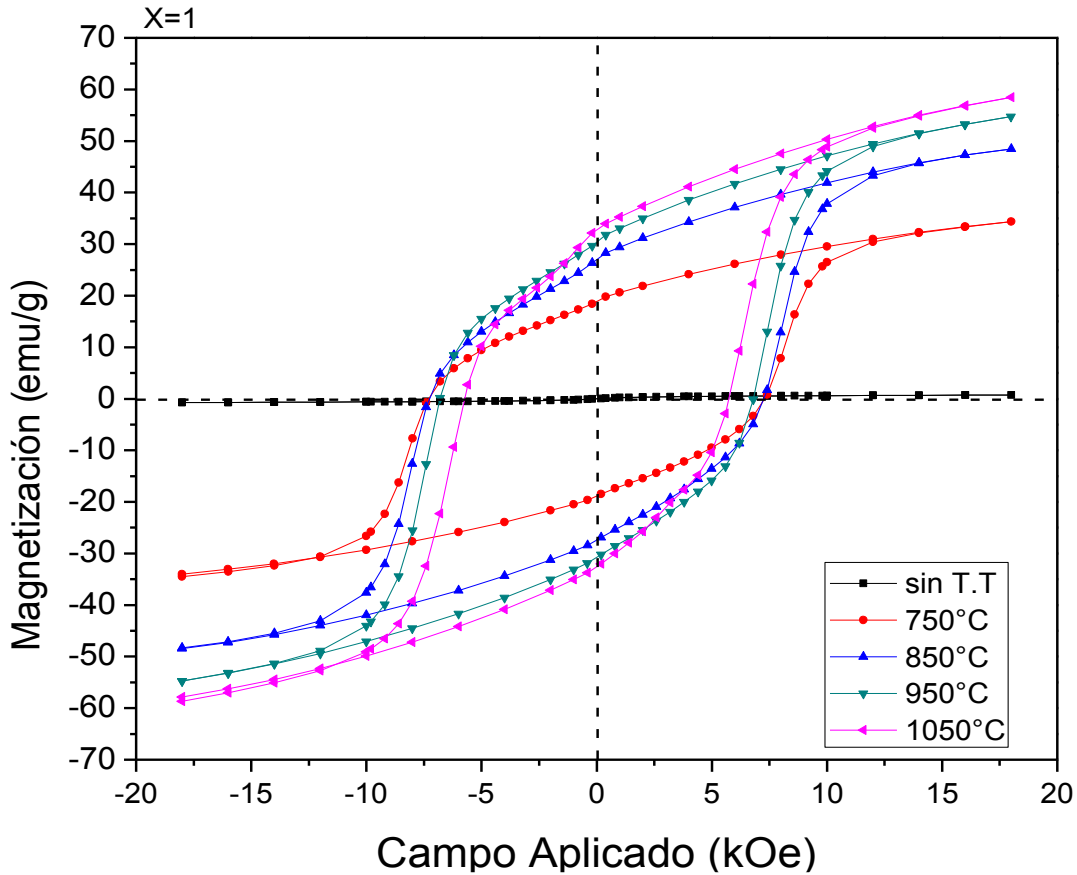


Figura 4.19 Curva de histéresis de la muestra dopada con $x=1$ a diferentes temperaturas

Como se puede observar en la figura 4.20, donde se muestra el ciclo de histéresis magnético de la hexaferrita de estroncio dopada con Mn^{3+} a un nivel de $x=2$, la magnetización específica, a diferentes tratamientos térmicos, decrece con respecto a niveles de dopaje menores. La magnetización tanto de 1050 °C como a 950°C es la misma, de aproximadamente 50 emu/g, mientras que a una temperatura de 850°C la magnetización es de 40 emu/g, a 750°C la M_s es de 25 emu/g aproximadamente y sin T.T es casi cero o nula, con una coercitividad de 6 kOe.

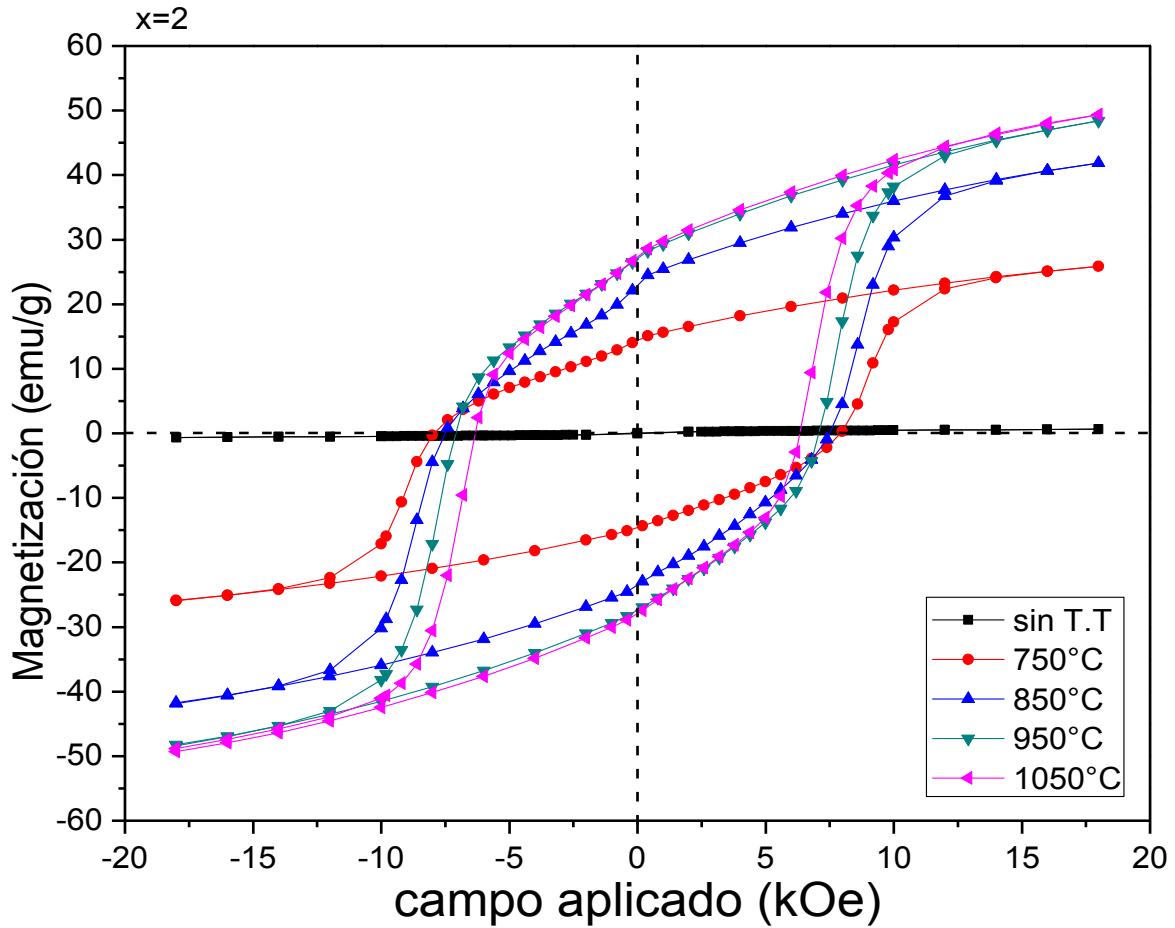


Figura 4.20 Curva de histéresis de la muestra dopada con $x=2$ a diferentes temperaturas

Como se puede observar en la figura 4.21 la magnetización a diferentes T.T con un nivel de dopaje de $x=3$ decreció con respecto a niveles de dopaje menores. La magnetización de la muestra a 1050°C es aproximadamente 45 emu/ g, a una temperatura de 950°C la magnetización es de 42 emu/g, a 850°C la M_s es de 40 emu/g aproximadamente, a 750°C es de 25 emu/g y sin T.T es casi cero o nula.

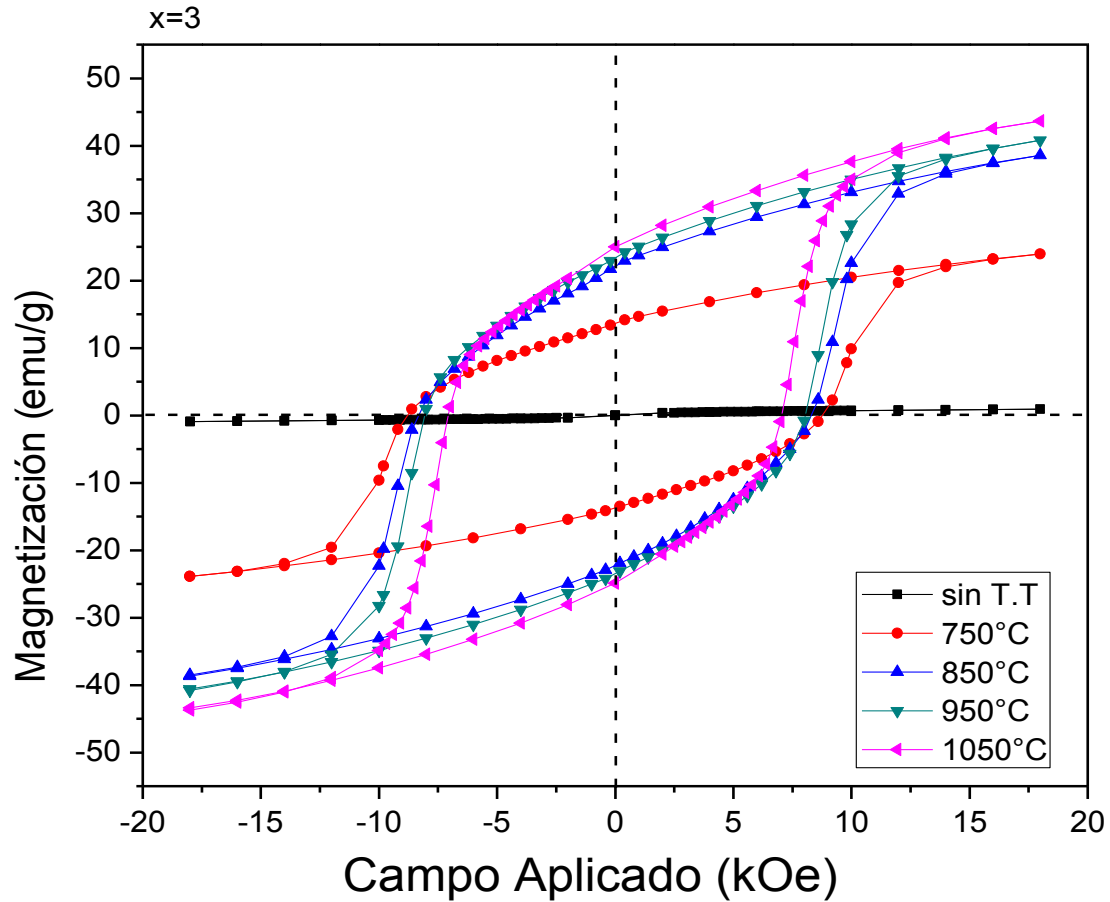


Figura 4.21 Curva de histéresis de la muestra dopada con $x=3$ a diferentes temperaturas

Como se puede observar en la figura 4.22 la magnetización a diferentes T.T con un nivel de dopaje de $x=4$ decreció con respecto a niveles de dopaje menores. La magnetización tanto de 1050 y 950°C es la misma, de aproximadamente 33 emu/g, a una temperatura de 850°C la magnetización es de 25 emu/g, a 750°C la M_s es de 20 emu/g aproximadamente y sin T.T es casi cero o nula.

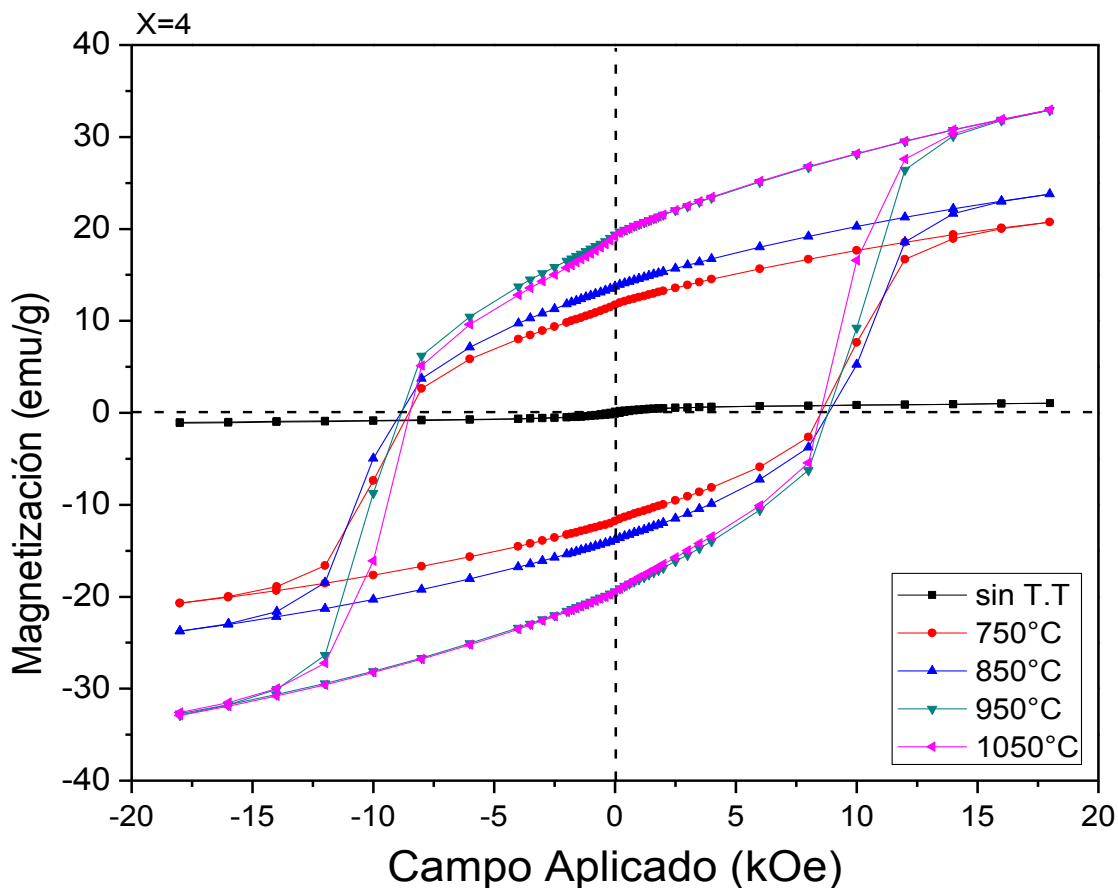


Figura 4.22 Curva de histéresis de la muestra con un nivel de dopaje de $x=4$ a diferentes temperaturas

Nuevamente se observa el mismo comportamiento para las hexaferritas dopadas con nivel de dopaje de $x=5$, cuyo ciclo de histéresis magnético se muestra en la Figura 4.23. Los valores de magnetización específica son inferiores a las que presentan las mezclas, anteriores, éstas muestran valores de magnetización específica inferiores. La magnetización en 1050°C , es aproximadamente 27.5 emu/g ; a una temperatura de 950°C la magnetización es de 25 emu/g ; a 850°C la M_s es de 22 emu/g aproximadamente; a 750°C la M_s es de 15 emu/g y sin T.T es casi cero o nula, a diferencia de los diagramas anteriores aquí la coercitividad es más amplia que las demás llegando a casi 10 kOe .

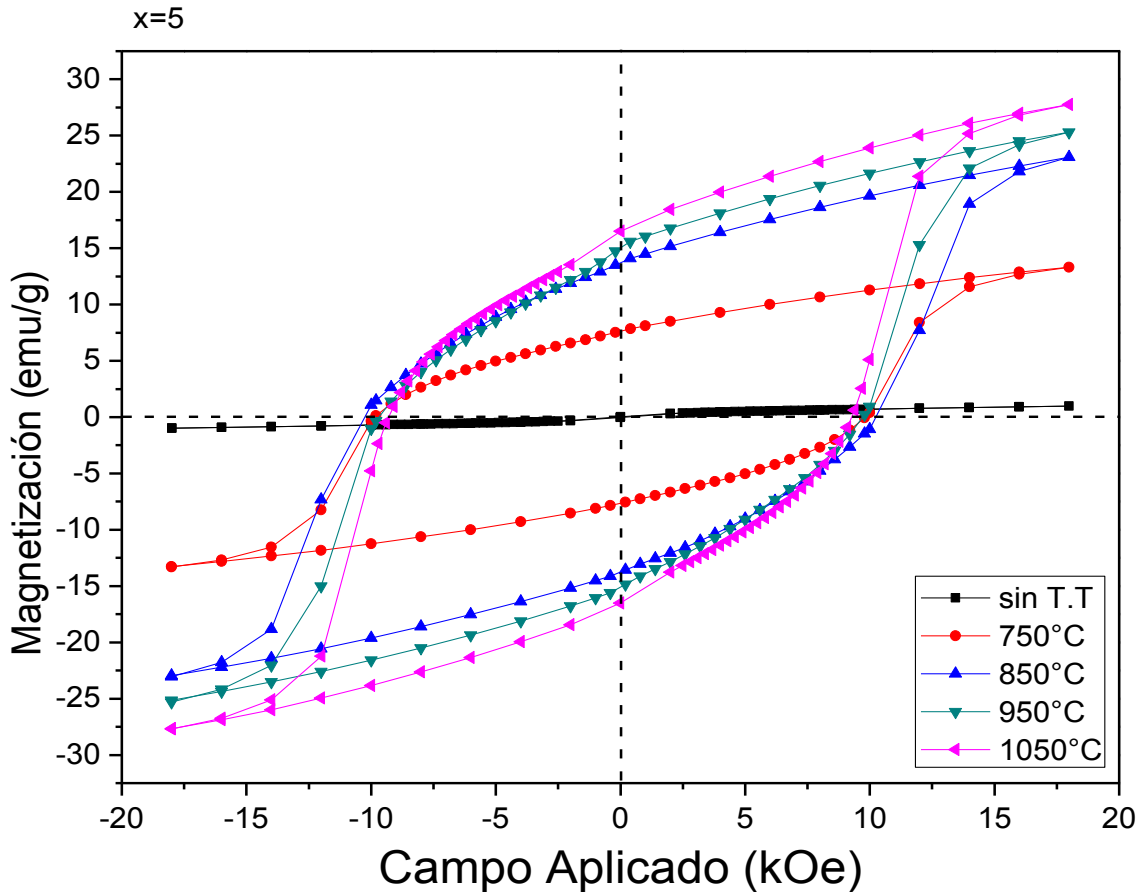


Figura 4.23 Curva de histéresis de la muestra con un nivel de dopaje de $x=5$ a diferentes temperaturas

La disminución en la magnetización específica, que se observa al incrementar la cantidad de manganeso en el material, se debe interpretar en base con los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura cristalina y de la formación de enlaces. Como se presentaba anteriormente, la fase hexagonal se forma en todas las mezclas, independientemente del nivel de dopaje, cuando la temperatura de tratamiento es superior a 950°C , por lo que la composición no es la responsable de esta disminución de la magnetización. Se muestra en las Figuras 4.24 y 4.25 la variación de la magnetización específica y la coercitividad, para mezclas tratadas térmicamente a 1050°C (se ha formado completamente la hexaferrita) en función de nivel de dopaje (x), respectivamente, donde se aprecia una disminución de la magnetización y un incremento de la coercitividad con el contenido de Mn^{3+} .

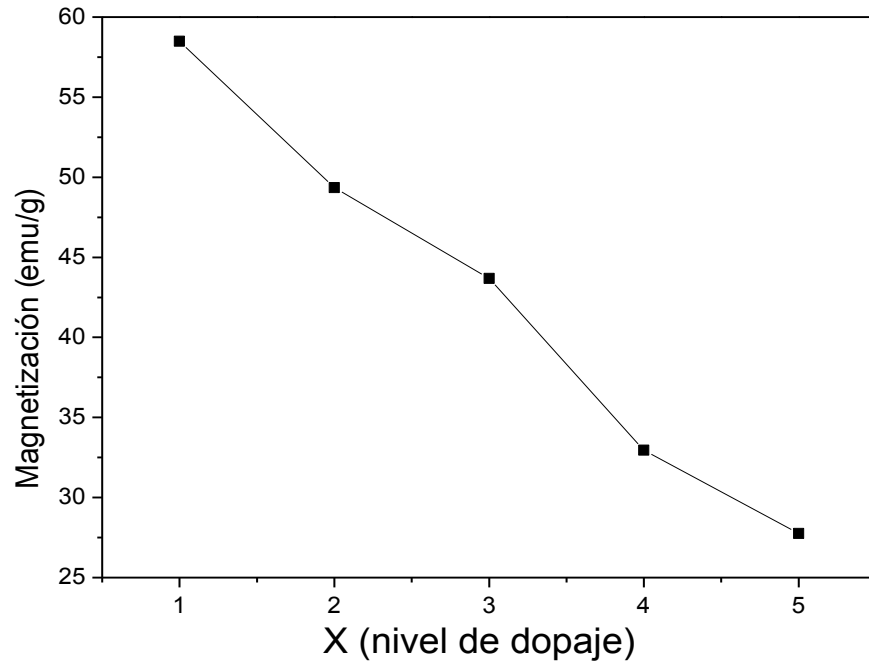


Figura 4.24 Efecto del nivel de dopaje sobre la magnetización específica (M_s) en la hexaferritas con T.T.= 1050°C.

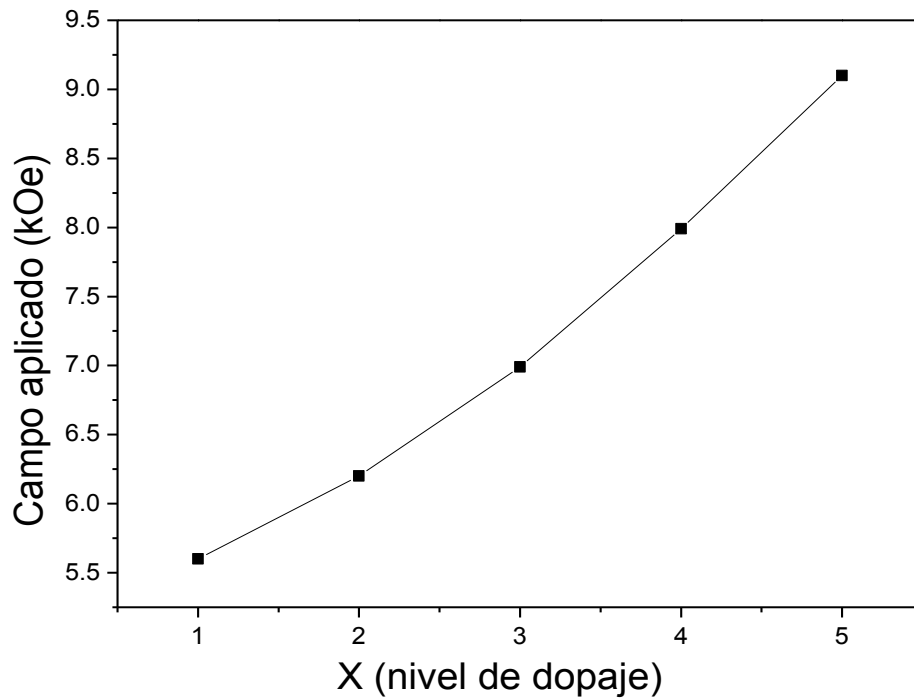


Figura 4.25 Efecto del nivel de dopaje sobre la coercitividad (H_c) en las hexaferritas con T.T.= 1050°C.

Para justificar el comportamiento observado en las Figuras 4.24 y 4.25 es necesario considerar que la magnetización es una propiedad intrínseca, su modificación sólo es atribuible a su composición y estructura cristalina. En este caso, hay modificaciones en la composición y en la ubicación de los cationes en la estructura, por lo que se considera que es debido a estos dos factores: la cantidad de Mn^{3+} y la ubicación de los cationes en posiciones intersticiales 12k, lo cual se confirmó mediante los análisis FT-IR.

Las posiciones 12k son posiciones intersticiales que tienen spin paralelo, por lo tanto participan en la magnetización, a su vez, el Mn^{3+} presenta un momento magnético de $3 \mu_B$ (magnetones de Borhn) y está reemplazando al ion Fe^{3+} , el cual aporta $4 \mu_B$. Así pues, si se cambian cationes Fe^{3+} de posiciones 12k por Mn^{3+} es esperable una disminución de la magnetización, y esta disminución será mayor a medida que sean más las posiciones sustituidas.

4.5 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la distribución de tamaños de partícula

Finalmente, en las Figuras 4.25 a 4.30 se presentan las distribuciones de tamaños de partícula en función del nivel de dopaje, para las mezclas molidas y tratadas térmicamente a $950^\circ C$, temperatura a la cual se ha demostrado previamente, que se ha formado completamente la hexaferrita de estroncio dopada.

En todos los casos el comportamiento que presentan los polvos es una distribución unimodal, en el rango de los 1 a 10 micrómetros. Para la mezcla con nivel de dopaje 1 ($x=1$), que se muestra en la figura 4.24, el promedio del tamaño de partícula está aproximadamente entre 2 y $3.5 \mu m$, también se puede observar otro pico alrededor de los $20 \mu m$ lo cual se puede asociar a que se estén formando aglomerados durante el proceso de análisis de la muestra.

En la figura 4.25, donde se muestra la distribución de tamaños de la muestra con $x=2$, se extrae que el tamaño de partícula que domina está entre 2 y $3.3 \mu m$, pero igual prevalece una gran parte de partículas de tamaño entre 6 y $8 \mu m$ que es el mayor porcentaje de toda la muestra.

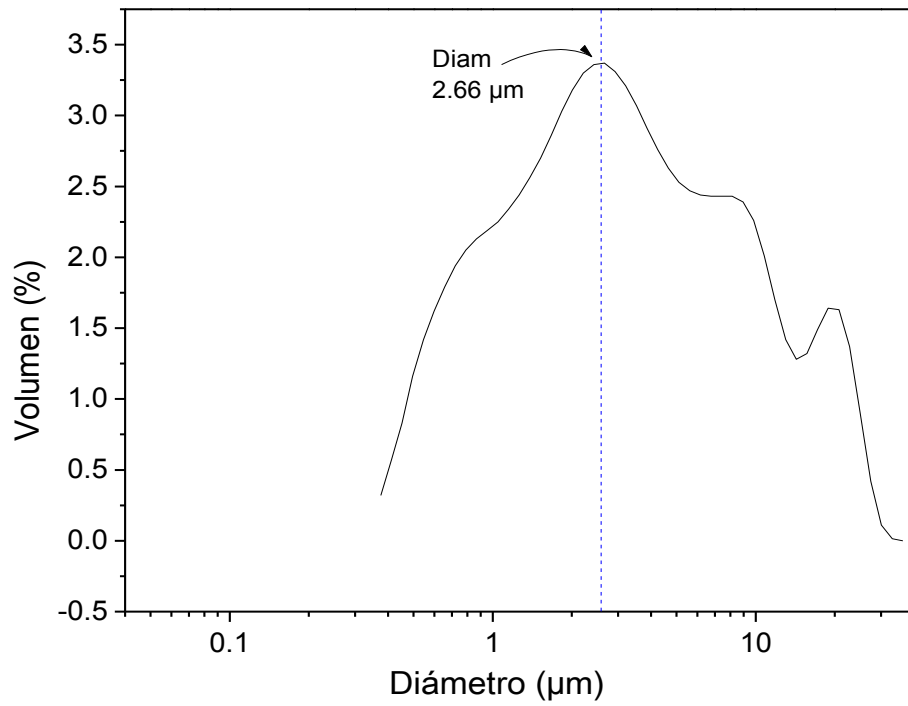


Figura 4.24 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=1$

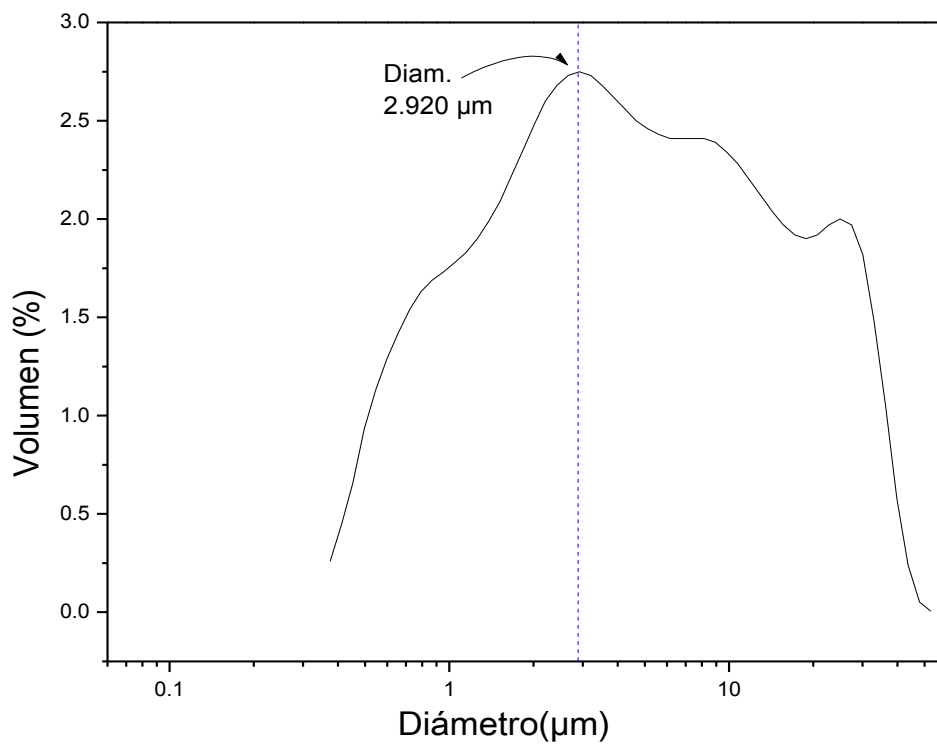


Figura 4.25 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=2$

En la figura 4.26 se observa una curva multimodal, donde el tamaño de partícula que está entre 2 y 3 μm es lo más representativo, pero igual aparece un segundo pico que se encuentra entre 10 y 10.5 μm , posiblemente pueda haber algunas partículas de tal tamaño pero igual puede deberse a la aglomeración de las partículas.

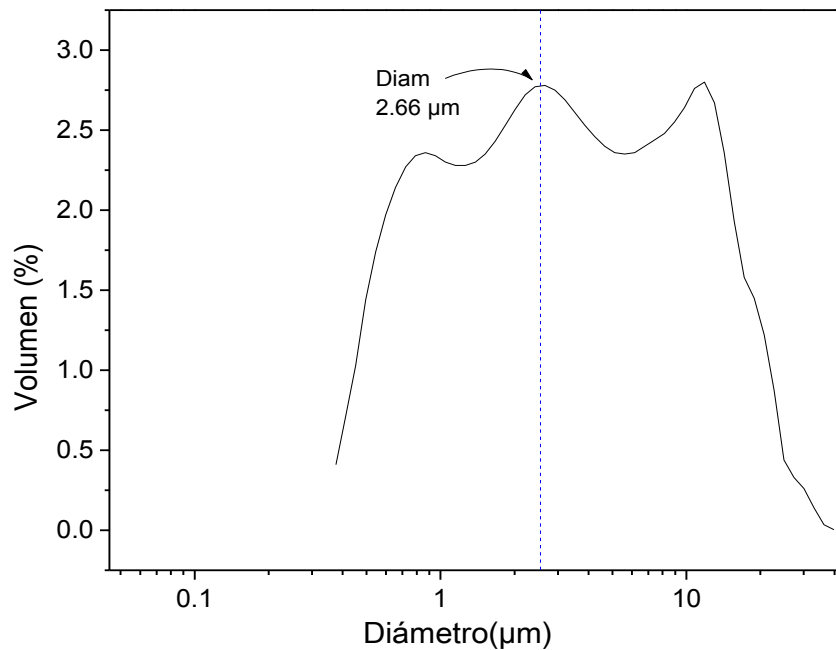


Figura 4.26 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=3$

En la figura 4.27 al igual que las anteriores predomina el tamaño de partícula entre 2 y 3 μm , que es el tamaño de mayor porcentaje existente, pero existe la presencia de otros dos picos en 9 y 11.5 μm lo cual pueden ser partículas o aglomeraciones.

En la figura 4.28 tenemos una muestra que se sometió a un tratamiento térmico de 750°C y se puede observar que el tamaño de partícula aumentó aproximadamente el doble que sin T.T, alrededor de los 4.5 μm . Esto se debe a que al aplicar energía calorífica se empieza el proceso de sintonización, en el cual coalescen las partículas para formar una partícula nueva de mayor tamaño, que es el tamaño de mayor porcentaje existente, pero existe la presencia de otros dos

picos en 10.5 y 11.5 μm aproximadamente los cuales pueden ser partículas sinterizadas o aglomeraciones.

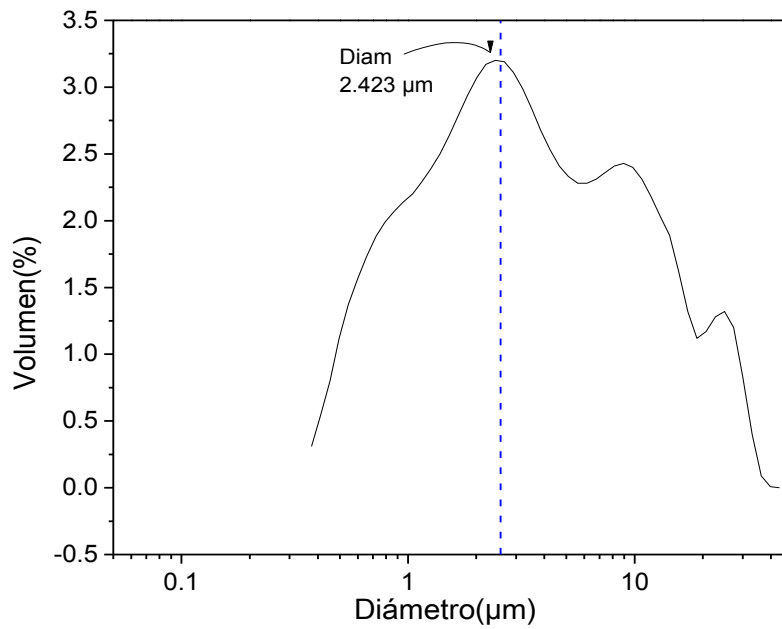


Figura 4.27 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$

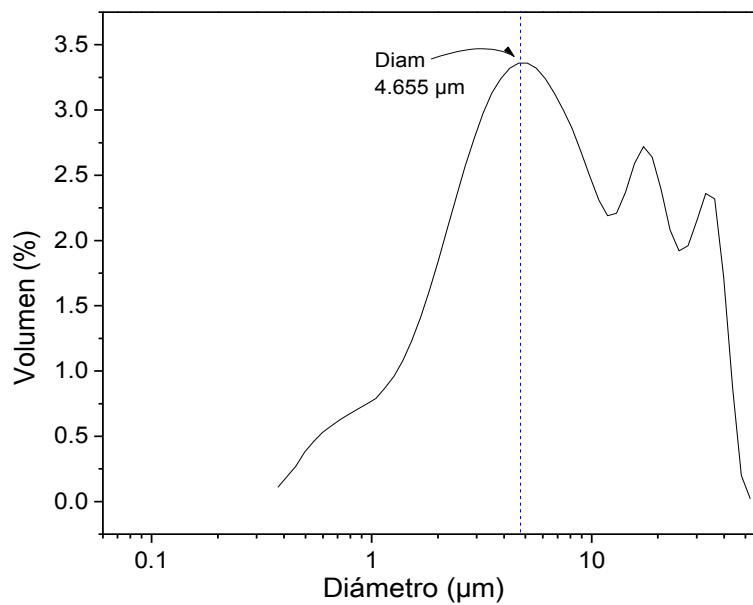


Figura 4.28 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con $T.T= 750^\circ\text{C}$

En la figura 4.29 tenemos una muestra que se sometió a un tratamiento térmico de 850°C y se puede observar que el tamaño de partícula aumentó más del doble que sin T.T, alrededor de los 5.1 μm . Esto se debe a que al aplicar energía calorífica se empieza el proceso de sintonización, en el cual coalescen las partículas para formar una partícula nueva de mayor tamaño, que es el tamaño de mayor porcentaje existente, pero existe la presencia de otro pico en 11.5 μm aproximadamente lo cual pueden ser partículas sinterizadas o aglomeraciones.

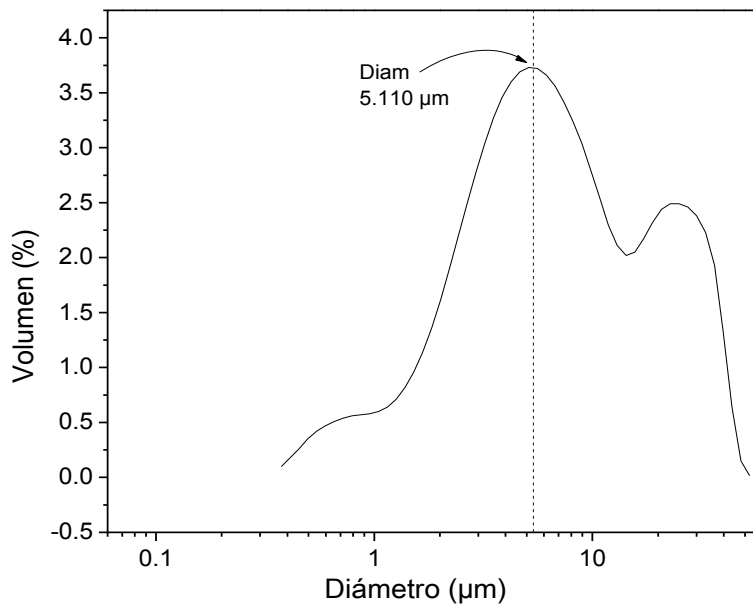


Figura 4.29 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con T.T= 850°C

En la figura 4.30 tenemos una muestra que se sometió a un tratamiento térmico de 950°C y se puede observar que el tamaño de partícula aumentó cuatro veces más que sin T.T, alrededor de los 8.1 μm , esto se debe que al aplicar energía calorífica se empieza el proceso de sinterización, en el cual coalescen las partículas para formar una partícula nueva de mayor tamaño, que es el tamaño de mayor porcentaje existente, pero existe la presencia de otros picos más a la derecha lo cual pueden ser partículas sinterizadas o aglomeraciones.

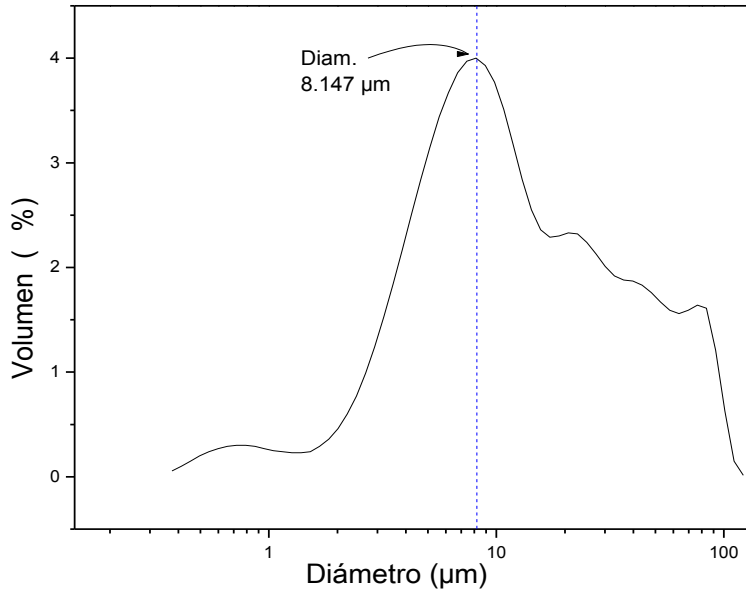


Figura 4.30 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con $T.T= 950^{\circ}\text{C}$.

En la figura 4.31 tenemos una muestra que se sometió a un tratamiento térmico de 1050°C y se puede observar que el tamaño de partícula aumentó cuatro veces más que sin T.T, alrededor de los $8.9 \mu\text{m}$. Esto se debe a que al aplicar energía calorífica se empieza el proceso de sinterización, en el cual coalescen las partículas para formar una partícula nueva de mayor tamaño, que es el tamaño de mayor porcentaje existente, pero existe la presencia de otros picos más a la derecha lo cual pueden ser partículas sinterizadas o aglomeraciones.

En la figura 4.32 se observa un comportamiento diferente a los tamaños de partículas anteriores ya que predomina de 9 a $10.5 \mu\text{m}$, muy parecido como cuando se dopó con $x=4$ con un tratamiento térmico de 1050°C que son las predominantes pero igual hay una gran presencia de partículas de diámetro entre 2 y $3 \mu\text{m}$.

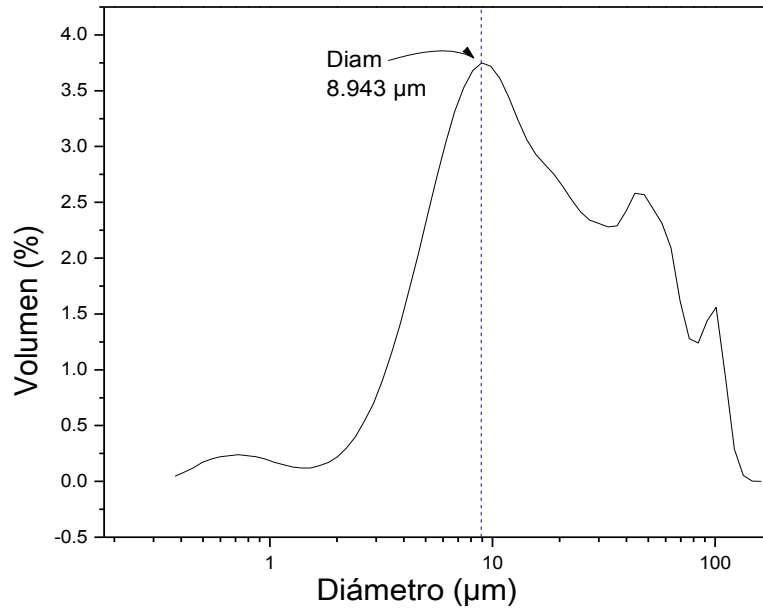


Figura 4.31 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=4$ con $T.T= 1050^{\circ}\text{C}$.

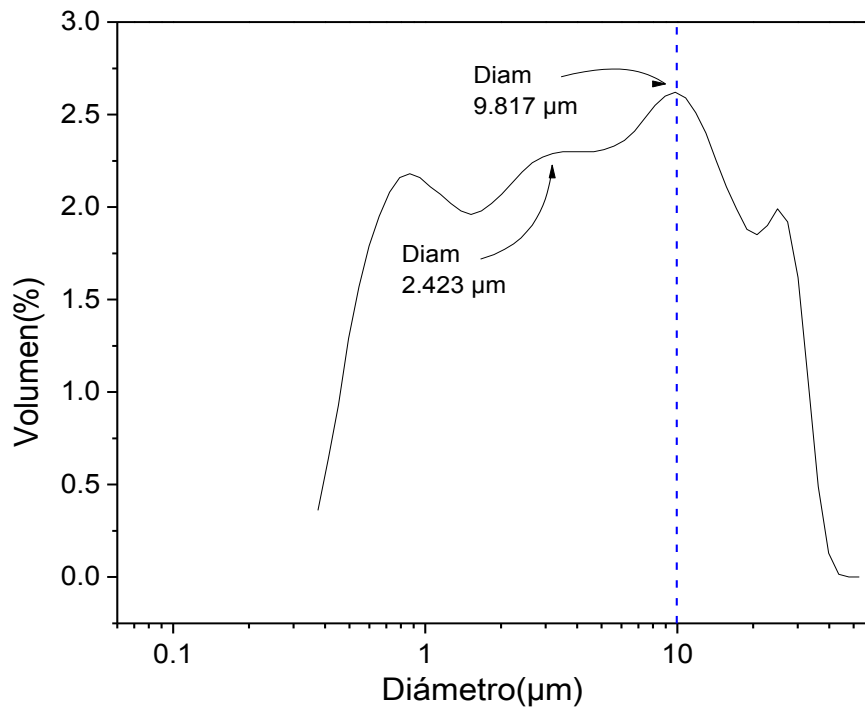
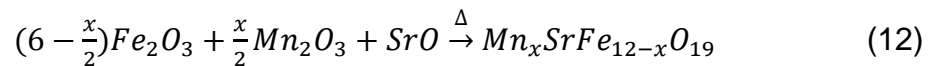
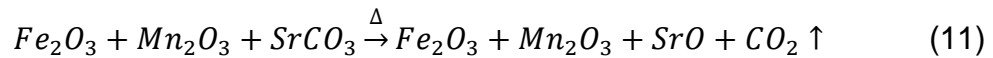


Figura 4.32 Diagrama de tamaño de partícula presente en la hexaferrita de estroncio con nivel de dopaje $x=5$.

4.6 Descripción del mecanismo de sustitución

Con base en los resultados de DRX, según los cuales la incorporación de Mn^{3+} en la estructura de la hexaferrita de estroncio se lleva a cabo si la temperatura de tratamiento térmico es superior a $850^{\circ}C$, manteniendo la estructura hexagonal independiente del nivel de dopaje. Y adicionalmente, considerando los resultados extraídos la caracterización magnética, los cuales confirmaron que la incorporación de cationes de Mn^{3+} promueve una disminución de la magnetización específica, y un incremento considerable del campo coercitivo, se propone el mecanismo de sustitución o dopaje de acuerdo a la siguiente reacción:



El mecanismo de dopaje propuesto es por sustitución catiónica de posiciones $4f_2$ del Fe^{3+} , donde algunas posiciones del Fe^{3+} están sustituidas por el Mn^{3+} . El mecanismo propuesto explica la disminución de magnetización específica al incrementar el nivel de dopaje, dado que el ión Mn^{3+} no es magnético, y sustituye a un ión fuertemente magnético, el Fe^{3+} .

Es importante señalar que debido a que son especies (iones) con la misma carga, no se produce la generación de ningún tipo de defecto asociado; sin embargo, debido a la diferencia de radios iónicos, 0.64 \AA y 0.80 \AA para el Fe^{3+} y el Mn^{3+} , respectivamente, se producen distorsiones en la simetría de la red, lo cual explica el incremento de la coercitividad, parámetro que es muy sensible a la simetría y orden de la estructura cristalina.

Conclusiones

- Se caracterizaron físicamente los polvos precursores, óxido de hierro o hematita (Fe_2O_3), óxido de manganeso (Mn_2O_3) y carbonato de estroncio (SrCO_3). Todos los polvos presentan mayoritariamente una distribución monomodal, con tamaños micrométricos con valores promedios de 6.452 μm , 7.034 μm y 5.354 μm para el Fe_2O_3 , Mn_2O_3 y SrCO_3 , respectivamente. La hematita presenta un comportamiento ferrimagnético con una magnetización de saturación de 4 emu/g y un campo coercitivo de 1 kOe, por su parte, el Mn_2O_3 presenta un comportamiento paramagnético con magnetización específica de 1.4 emu/g a 18 kOe, mientras que el SrCO_3 mostró un comportamiento diamagnético.
- La molienda reactiva de mezclas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de manganeso (III) y carbonato de estroncio (SrCO_3) no aporta suficiente energía para sintetizar la ferrita hexagonal, pero promueve un refinamiento del tamaño de cristal.
- Se sintetizaron exitosamente ferritas de estroncio dopadas con Mn^{3+} ($\text{MnSr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$) modificando el nivel de dopaje (x), desde 0 hasta 5, a partir de molienda de alta energía de mezclas de óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de manganeso (III) y carbonato de estroncio (SrCO_3), con un posterior tratamiento térmico a temperatura de 850°C durante 2h, independiente del nivel de dopaje, todas las hexaferritas de estroncio dopadas se obtienen en estas condiciones experimentales.
- Al incrementar el nivel de dopaje de Mn^{3+} , es mayor la energía que se debe aportar a la mezcla activada mediante molienda de alta energía, para lograr la transformación de la mezcla de óxidos a hexaferrita de estroncio, lo anterior se asocia a la dificultad para introducir mayor cantidad de Mn^{3+} en la estructura hexagonal de la ferrita, pero en todos los casos se sintetiza la hexaferrita de estroncio dopada tras aplicar un tratamiento térmico a 950°C.

- Los análisis de FT-IR permitieron asegurar que el Mn^{3+} se introduce en la estructura cristalina de la hexaferrita, dado que desaparecen dos vibraciones a 550 cm^{-1} y 505 cm^{-1} correspondientes a la vibración Fe-O y Sr-O de flexión, incluso ofrecen un indicativo de que la sustitución se produce en posiciones intersticiales $4f_2$.
- Al incrementar el nivel de dopaje, disminuye la magnetización específica de saturación de la hexaferrita de estroncio dopada, lo cual se debe a que el Mn^{3+} (catión no magnético) sustituye al Fe^{3+} (catión magnético) en posiciones intersticiales $4f_2$, que son posiciones que tienen spin positivo, por lo tanto cada posición sustituida disminuirá la magnetización en $4\mu_B$ (magnetones de Bohr).
- Al incorporar Mn^{3+} a la estructura de la hexaferrita de estroncio produce un incremento sustancial de la coercitividad, desde 5 a 10 kOe, para la hexaferrita de estroncio sin dopaje y dopada con $x=5$, respectivamente. Adicionalmente e independiente del nivel de dopaje, se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento, disminuye la coercitividad, debido a un mejor acomodo y ordenación de los átomos en la estructura cristalina, de lo cual depende la coercitividad.
- Se propuso un mecanismo de sustitución del Mn^{3+} en la hexaferrita de estroncio, según el cual los iones de Mn^{3+} sustituyen al Fe^{3+} en las posiciones $4f_2$, lo cual disminuye la magnetización por ser una posición antiparalela

Problemática pendiente

- Evaluar las propiedades eléctricas de los cerámicos obtenidos (hexaferritas de estroncio dopadas con manganeso)
- Determinar la temperatura de Curie, temperatura a la cual se produce un cambio de comportamiento ferrimagnético a paramagnético, para establecer la aplicabilidad de los materiales sintetizados.
- Mejorar el proceso de preparación de muestras para el análisis de la distribución de tamaños de partícula, mediante el uso de agentes dispersantes y ultrasonido.
- Realizar un estudio micrográfico, mediante microscopía electrónica de barrido, para observar la morfología de las partículas sintetizadas y relacionarlos con las propiedades determinadas.

Bibliografía

- [1]. R. C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress Mat. Sci.* 57- 7 (2012) 1191-1334.
- [2]. H. Kojima, in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 3, edited by E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam (1982) 305-391.
- [3]. M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran, J-M. Le Breton, Synthesis and characterization of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder obtained by hydrothermal process, *J. Alloys Comp.* 496 (1–2) (2010) 306-312.
- [4]. M. Ghobeiti Hasab, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei. An investigation on physical properties of strontium hexaferrite nanopowder synthesized by a sol–gel auto-combustion process with addition of cationic surfactant, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3637-3640.
- [5]. K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy, K. Thirunavukarasu. Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined strontium hexaferrite. *Materials Science Applications* 2 (2011) 638-642.
- [6]. Wen-Yu Zhao, Qing-Jie Zhang, Xin-Feng Tang, Hai-Bin Cheng, and Peng-Cheng Zhai. Nanostructural M-type barium hexaferrite synthesized by spark plasma sintering method. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08E909-3.
- [7] J. R. Liu, R. Y. Hong, W. G. Feng, D. Badami, Y. Q. Wang. Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation. *Powder Tech.* 262 (2014) 142-149.
- [8] R. Valenzuela. Novel Applications of Ferrites. *Physics Research International*. Vol. 2012 (2012) 1-9. Article ID 591839.
- [9] A. U. Rashid, P. Southerm, J. A. Darr, S. Awan, S. Manzoor. Strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) based composites for hyperthermia applications. *J. Mang. Mag. Mat.* 344 (2013) 134-139.

- [10]. A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C.A. Cortés-Escobedo, S. Díaz-De la Torre, R. Valenzuela. Synthesis of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by mechano-synthesis assisted by Spark Plasma Sintering, *Journal of Alloys and Compounds* (2015 –in press).
- [11]. Mali, A. and A. Ataie, Structural characterization of nano-crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders synthesized by sol–gel combustion route. *Scripta Materialia*. 53(9) (2005) 1065-1070.
- [12]. F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar, Mechano-synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Ceramics International* 40, Issue 3 (2014) 4033-4038.
- [13]. R.A. Pawar, S.S. Desai, Q.Y. Tamboli, Sagar E. Shirsath, S.M. Patange. Ce^{3+} incorporated structural and magnetic properties of M type barium hexaferrite. *Journal of Magnetic Materials* 378 (2015) 59-63
- [14]. Zhao, W.Y., et al. FTIR Spectra, Lattice Shrinkage, and Magnetic Properties of CoTi-Substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society* 90-7 (2007) 2095-2103.
- [15]. R.A. Pawar, S.S. Desai, Q.Y. Tamboli, Sagar E. Shirsath, S.M. Patange. Ce^{3+} Incorporated structural and magnetic properties of M type barium hexaferrite. *Journal of Magnetic Materials* 378 (2015) 59-63.
- [16]. N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa. The influence of heat-treatment on microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 2007 published by Elsevier B.V.
- [17]. Javier Alarcon, *Química de los Materiales Ceramicos*, “Introducción a la Química de los Materiales Ceramicos”. [online] Available: <http://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%201.pdf>
- [18]. D.R. Askeland, P.P. Fulay and W.J. Wright, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Ed., CENGAGE, 6ta. ed., (2013).

- [19] K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy, K. Thirunavukarasu. Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined strontium hexaferrite. *Materials Science Applications* 2 (2011) 638-642.
- [20] M. Ghobeiti Hasab, S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei. The effect of surfactant hydrocarbon tail length on the crystallite size of Sr-hexaferrite powders synthesized by a sol–gel auto-combustion method. *J. Mang. Mag. Mat.* 310-2 (2007) 2477-2479.
- [21] A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, ¿Qué es y para qué sirve el aleado mecánico?, *Materiales Avanzados* 18 (2012) 18-19.
- [22]. V. Antonio Peña Rodríguez, J. Quispe Marcotoma. Aplicación de la mecano-síntesis en la producción de materiales magnéticos blandos, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Mayor de San Marcos (1995).
- [23]. H. Peredo Fuentes, G. Ramos Lopez, H. Yee Madeira, “sustitucion de Fe³⁺ por iones de aluminio en hexaferritas de bario BaFe₁₂O₁₉”, (2008) CICATA-IPN QUERETARO
- [24]. J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López-Mateos y A. Formoso, Procesos de obtención de ferritas hexagonales (revisión) *revista de metalurgia*, 31-2 (1995) 111-119.
- [25]. Muhammad Naeem Ashiq, Sajeela Shakoor, Muhammad Najam-ul-Haq, Muhammad Farooq Warsi, Irshad Ali, Imran Shakir, “Structural, electrical, dielectric and magnetic properties of Gd-Sn substituted Sr-hexaferrite synthesized by sol–gel combustion method”, (2014). Elsevier B.V. All rights reserved.
- [26]. J.R. Espinoza-Perez, “síntesis y caracterización de hexaferritas de estroncio (SrFe₁₂O₁₉) mediante sonoquímica”, (2014) UAEH
- [27]. R. Martinez Garcia, V. bilovol, L.M. Socolovsky, “effec of the treatment conditions on the synthesis of Sr-hexaferrite”, 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

- [28]. S. Shakoor, M. Naeem Ashiq, M. Aslam Malana, A. Mahmood, M. Farooq Warsi, M. Najam-ul-Haq, N. Karamat. Electrical, dielectric and magnetic characterization of Bi-Cr substituted M-type strontium hexaferrite nanomaterials. *J. Mang. Mag. Mat.* 362 (2014) 110-114.
- [29] Cruz Gandarilla F., Cabañas Moreno G., Ortega Aviles M. “Aplicaciones de la difracción de rayos-X a materiales policristalinos, Sociedad Mexicana de cristalografía, A. C. 2005.
- [30] Pereira, F.M.M., et al. Structural and dielectric spectroscopy studies of the M-type barium strontium hexaferrite alloys ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(7) (2008) 627-638.
- [31] Thakur, A., R. Singh, and P. Barman, Synthesis and characterizations of Nd^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 2013.141(1): p. 562-569.
- [32]. G. González Zamarripa, F. R. Carrillo Pedroza., M. G. González Zamarripa, J. R. Parga Torres, D. H. Galván Martínez, “SÍNTESIS DE FERRITA DE ESTRONCIO A PARTIR DE SrCO_3 Y POLVO PRECURSOR MAGNÉTICO”, UNAM
- [33]. V. A. Peña Rodríguez, “Mecanosíntesis”, *Revista de investigación de física*, 25-julio-1998.
- [34]. J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. Lopez-Mateos y A. Formoso, “Procesos de Obtención de Ferritas Hexagonales Tipo M. *Rev. Metal Madrid*, 31(2), (1995) 10-15

Glosario de términos

Angstrom ($\text{\AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$)

Cuasicristales: es una forma estructural que es ordenada pero no periódica

Gauss (G)

Magnetización ($\text{A/m} = \text{emu/cm}^3$)

Magnetización específica ($\text{Am}^2/\text{Kg} = 1 \text{ emu/g}$)

Magnetización: es un proceso a partir del cual los momentos dipolares magnéticos de un material se alinean o tienden a hacerlo

Magnetoplumbita: mineral gris de estructura hexagonal, dihexagonal o bipiramidal que contienen aluminio, calcio, hierro, plomo, manganeso, oxígeno y titanio.

Magnetón de Bohr ($\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ \AA} \cdot \text{m}^2$)

Micrómetro ($\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$)

Nanocristalinas: perteneciente a compuestos de nanocristales

Nanómetro ($\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$)

Nanovitreas: estado de una sustancia que posee propiedades intermedias entre el estado sólido y el líquido a nivel nanométrico

Remanencia: Es la capacidad de un material para retener el magnetismo que le ha sido inducido cuando se retira el campo magnético externo

Temperatura de Curie: es la temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo

Tribológicos: Estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de conseguir un mejor deslizamiento y un menor desgaste de los mismos.

Unidad electromagnética por gramo (emu/g)