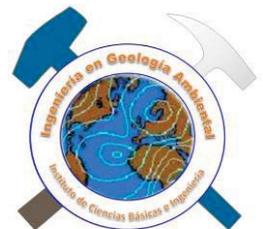




# Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

2013





## SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO ASISTIDA POR SPS (SPARK PLASMA SINTERING)

Ana María Bolarín-Miró<sup>1</sup>, Claudia A. Cortés-Escobedo<sup>2</sup>, Raúl Valenzuela-Monjarás<sup>3</sup>, Félix Sánchez-De Jesús<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280, \*e-mail: abolarin@uaeh.edu.mx

<sup>2</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, D.F., 02250, México

<sup>3</sup>IIM de la Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México

### RESUMEN

Presentamos un estudio sobre la síntesis de hexaferrita de estroncio tipo M ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) activada mecánicamente mediante molienda de alta energía durante 5 h y asistida con Spark Plasma Sintering (SPS) a temperatura relativamente baja. Se estudió el efecto de la temperatura de SPS sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los polvos obtenidos, empleando como precursores óxidos comerciales. Los resultados mostraron que la molienda reactiva asistida con SPS a 700 °C promovió la transformación completa a hexaferrita de estroncio. Mediante DRX se determinó que para lograr la transformación es necesaria la formación de una fase metaestable, que actúa como intermedio. La máxima magnetización obtenida fue de 67 emu/g a 18 kOe para muestras tratadas por SPS a 700 °C, con coercitividad muy baja de 3.7 kOe, muy inferior a la que presenta el mismo material pero asistido mediante tratamiento térmico a 700 °C, la cual es de 5.4 kOe.

### ABSTRACT

We present a study about the synthesis of M-type strontium hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) mechanically activated by high-energy ball milling for 5 h, and assisted by Spark Plasma Sintering (SPS), at relative low temperatures (<700 °C). The influence of SPS temperature on crystal structure and magnetic properties of the obtained powder is studied. Commercial oxides were used as starting materials. It was found that mechanical milling assisted with SPS at 700 °C promotes the complete structural transformation to Sr-hexaferrite phase. XRD analysis reveals that the structural transformation needs the formation of a metastable structure between the hematite and hexaferrite. The maximum magnetization of 67 emu/g at 18 kOe and a very low coercivity of 3.7 kOe were obtained in mixtures of powders milled for 5 h and subsequently SPS at 700 °C, while for the same milled samples but treated by annealing at 700 °C, magnetization values slightly decrease about 8.3 emu/g but leads to a significant increase in coercive field reaching 5.4 kOe.

### INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas son materiales magnéticos permanentes o duros, los cuales han sido ampliamente empleados desde su descubrimiento en los años 1950's. A pesar de existir muchos otros, las hexaferritas, particularmente las de estroncio  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  se siguen sintetizando, debido a su excelente relación desempeño/costo (Pullar, 2012).

Las hexaferritas se pueden sintetizar por muchos métodos, siendo el convencional la calcinación a temperaturas superiores a 1300 °C, produciendo grandes tamaños de partícula (Kojima, 1982). Existen otros métodos que se han empleado exitosamente en la síntesis de este tipo de cerámicos avanzados como sol-gel (Dang, Trinh, Bui, Phan, & Huynh, 2012), coprecipitación (Jean, Nachbaur, Bran, & Breton, 2010) y microemulsion (Kojima, 1982) entre otros (Hessien, Rashad, Hassan, & El-Barawy, 2009).





La mecano-síntesis ha mostrado muy buenos resultados en la síntesis de este tipo de hexaferritas, logrando sintetizar  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  por esta técnica después de 30 h de molienda con un tratamiento térmico a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h. Las ferritas obtenidas presentaban magnetizaciones de 58 emu/g y coercitividad de 3500 Oe a temperatura ambiente (Luo, 2012). El mismo proceso se aplicó para la síntesis de hexaferrita de bario (Sharma, Rocha, Medeiros, & Jr., 2007), consiguiendo una mejora en sus propiedades magnéticas. Lo anterior es asociado a la gran cantidad de defectos y energía interna generados por el proceso mecanoquímico (Tiwary, S.P.Narayan, & Pandey, 2008). Otros estudios similares se han llevado a cabo en los últimos años y en todos los casos las hexaferritas obtenidas por medio de una activación mecánica, presentaban coercitividades en el rango de 3100 - 5700 Oe y remanencias magnéticas del orden de 2350 G, superiores a las presentadas por los mismos materiales sintetizados por otros métodos (Pullar, 2012) (Sort, Nogués, Suriñach, Muñoz, & Baro, 2003). Lo anterior, comúnmente asociado con los tamaños de grano relativamente pequeños.

Adicionalmente, la técnica de SPS basada en la aplicación de un alto voltaje por periodos cortos de tiempo, permite disminuir las temperaturas de tratamiento, logrando mantener el tamaño de las partículas y cristal de los polvos molidos (L. Fernández-García, 2010). Se pretende que esa energía generada durante el tratamiento por SPS junto con la que poseen los polvos que han sido activados por molienda de alta energía, sea suficiente para sintetizar el material, a la vez que se consolidan los polvos.

A pesar de existir un gran número de estudios centrados en el tema, en todos los casos la activación mecánica se lleva a cabo empleando tiempos de molienda muy prolongados (>30 h), lo cual promueve la contaminación por hierro que afecta notablemente las propiedades magnéticas, como se demostrará en este trabajo. Adicionalmente, el tratamiento térmico posterior fomenta el crecimiento de los cristales, modificando sus propiedades magnéticas.

En este trabajo se demuestra que la activación mecánica durante sólo 5 h de molienda de una mezcla de óxidos comerciales (conteniendo hidróxidos y carbonatos), seguida de un tratamiento de sinterizado por arco eléctrico (SPS, spark plasma sintering) a una temperatura de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , induce la transformación completa en hexaferrita sin la contaminación por hierro. Las hexaferritas obtenidas poseen las propiedades magnéticas adecuadas para ser consideradas como un imán permanente y por lo tanto, son aplicadas en interesantes dispositivos tecnológicos.

## METODOLOGÍA

Se utilizaron como polvos precursores mezclas estequiométricas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich, 99% de pureza) y SrO (Sigma Aldrich, 99.9% de pureza) para obtener la hexaferrita de estroncio,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , los cuales se molieron en un molino de bolas de alta energía durante 5 h empleando una relación en peso 1:10 en atmósfera oxidante (aire). Las mezclas molidas (activadas mecánicamente) se sometieron a tratamiento térmico y tratamiento por SPS a temperaturas entre  $500$  y  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El sinterizado por arco eléctrico se llevó a cabo en un Dr. Sinter 5000 durante 15 min con una velocidad de calentamiento de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con una carga de 5 KN y un vacío de  $6 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  en una matriz cilíndrica de grafito de 10 mm.

La caracterización de la estructura cristalina de las muestras obtenidas, se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Siemens D5000. La morfología fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL a 20 kV. Finalmente, las propiedades magnéticas, específicamente la magnetización de saturación y coercitividad, se



midieron con un magnetómetro de muestra vibrante Microsense V7 con un campo máximo aplicado de 18 kOe.

## RESULTADOS

En la figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a mezclas activadas y tratadas térmicamente a temperaturas entre 500 °C y 700 °C durante 2 h. Tal como se puede observar, en la mezcla molida a la que no se ha aplicado tratamiento térmico, sólo se detectan los picos correspondientes al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ICSD 22505,  $R3cH$ ), debido a la inclusión de los átomos de Sr en la estructura de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

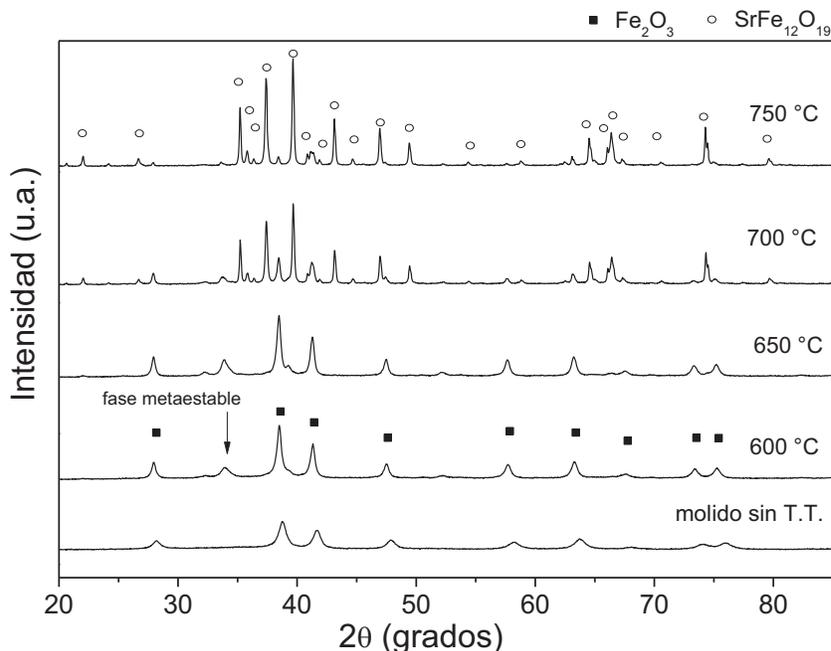


Figura 1. Difractogramas de mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$  molidos por 5 h y tratados térmicamente (recocido) a diferentes temperaturas, desde 600 °C hasta 750 °C.

El efecto del tratamiento a temperaturas superiores a 750 °C es evidente, tal como se aprecia en la figura 1, debido a que a esta temperatura se consigue la formación completa de la hexaferrita,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (ICSD 16158,  $P63mmc$ ), iniciando dicha transformación a partir de 650 °C, temperatura a la cual se pueden distinguir los picos correspondientes a la hexaferrita. Adicionalmente se puede observar en la muestra tratada térmicamente a 600 °C la aparición de un pico a 33.98°, el cual no ha sido posible identificar en las bases de datos y se asocia a la formación de una fase metaestable que promueve la formación de la hexaferrita.

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a mezclas activadas mecánicamente durante 5 h y tratadas mediante SPS a temperaturas entre 500 °C y 700 °C durante 5 minutos.



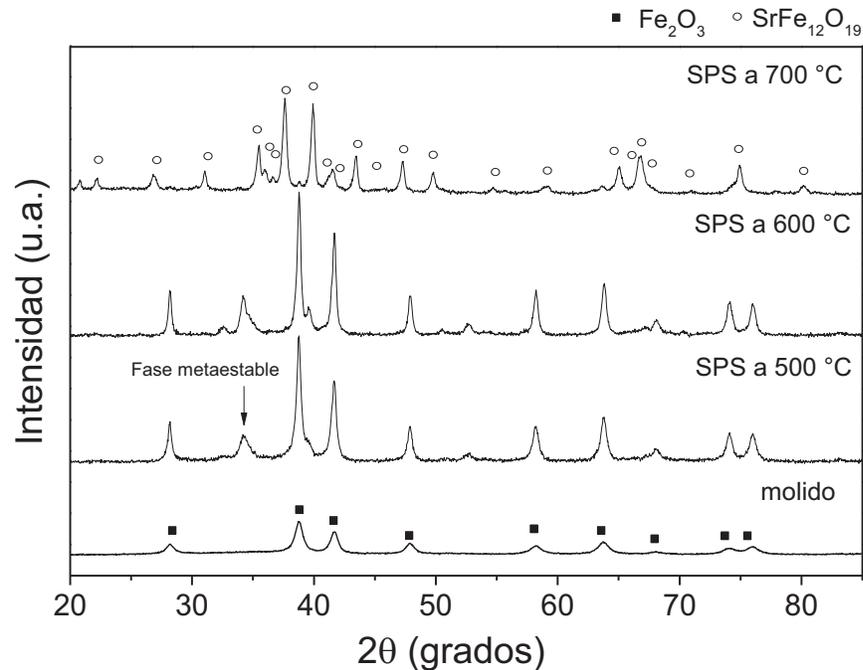


Figura 2. Difractogramas de mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SrO}$  molidos por 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, desde 500 hasta 700°C.

Tal como se puede observar en la figura 2, el tratamiento mediante SPS durante 5 min a temperatura de 700 °C logra la síntesis completa de la hexaferrita. A temperaturas inferiores a 700 °C se detecta la formación de una fase metaestable (pico intenso a 33.98°), comentada en párrafos anteriores, la cual se asocia a una estructura intermedia y metaestable necesaria para la síntesis de la hexaferrita, puesto que desaparece cuando la hexaferrita está completamente formada.

En la figura 3 se muestran los ciclos de histéresis de mezclas de óxidos precursores, activados mecánicamente durante 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, observando un comportamiento ferromagnético débil para los tratados a temperaturas inferiores a 700 °C y un comportamiento ferromagnético muy duro, para el que fue tratado mediante SPS a 700 °C.

Los resultados de magnetismo mostrados en la figura 3 corroboran las conclusiones extraídas del análisis de la estructura cristalina (figura 2), debido a que se confirma que para sintetizar completamente la hexaferrita es necesario aplicar SPS a temperatura superior a 700 °C, condiciones bajo las cuales se obtiene una hexaferrita ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) con una muy alta magnetización (67 emu/g) y un elevado campo coercitivo (3.7 kOe), valores ligeramente superiores a las que presenta la hexaferritas de estroncio sintetizada por otros métodos. Adicionalmente, el comportamiento de las mezclas tratadas por SPS a temperaturas inferiores muestran el comportamiento de un material ferromagnético, con un valor de magnetización muy bajo (~1 emu/g), asociado con el comportamiento magnético de los precursores, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  el cual presenta ferromagnetismo muy débil, ~ 0.8 emu/g a 18 kOe y el del SrO, el cual presenta diamagnetismo, por lo que se puede despreciar su efecto.

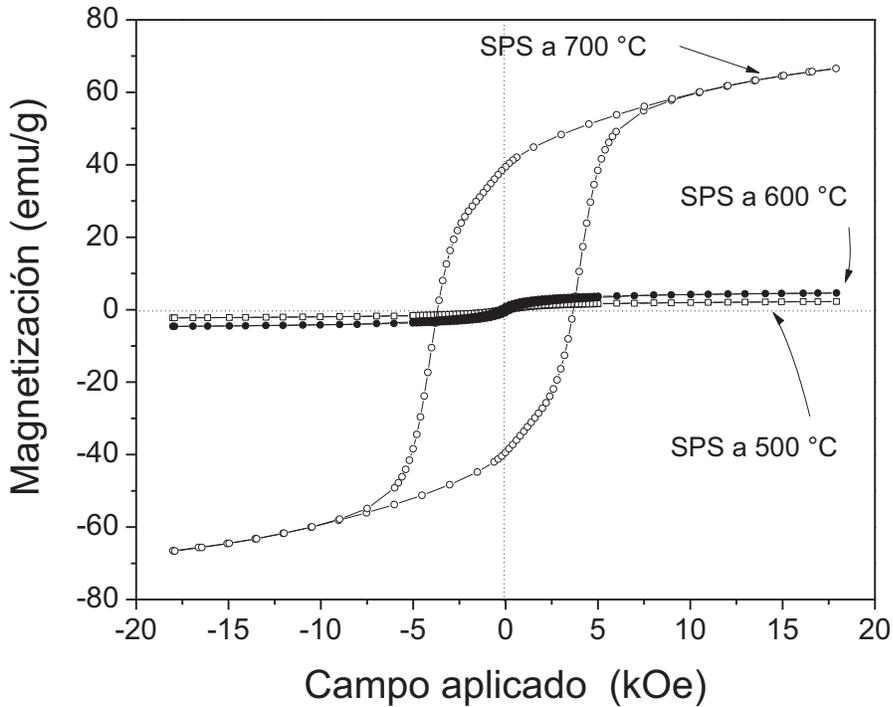


Figura 3. Ciclos de histéresis magnético de mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SrO}$  molidos por 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, desde 500 hasta 700°C.

Finalmente, en la figura 4 se muestran, a modo de comparación, los ciclos de histéresis magnética de las mezclas molidas (activadas mecánicamente durante 5 h) y tratadas posteriormente mediante (a) recocido a 700 °C y (b) SPS a 700 °C, con la finalidad de determinar el efecto del tipo de tratamiento térmico sobre sus propiedades magnéticas.

Tal como se observa en los ciclos de histéresis de la figura 4, la magnetización de la muestra tratada con SPS es mayor a la tratada mediante tratamiento térmico convencional, con una diferencia de 8.3 emu/g. Esta diferencia es posible que sea generada por la presencia de hematita en ésta última muestra, el cual no ha reaccionado completamente para formar la hexaferrita, mientras que en la muestra sintetizada mediante SPS, no está presente y por lo tanto no afecta.

Así como la magnetización de saturación queda determinada únicamente por el material magnético estudiado, parámetros tales como la remanencia y el campo coercitivo dependen, no sólo dependen del material, sino también de su microestructura, tamaño de grano, presencia de defectos, y de su relación con los dominios magnéticos. En el caso estudiado, mostrado en la figura 4, se aprecia una disminución del campo coercitivo cuando se emplea el tratamiento por arco eléctrico (SPS), contrario a lo que se esperaba, ya que la coercitividad es una propiedad inversamente proporcional al tamaño de cristal y cuando se emplea SPS como técnica de síntesis, ésta logra mantener el tamaño de grano inicial, pequeño. Mientras que el tratamiento térmico tradicional tendría que promover el crecimiento de cristal por fenómenos de difusión en estado sólido. Sin embargo, cuando se utiliza sinterizado por arco eléctrico de los polvos molidos mecánicamente, se cuenta con energía superficial almacenada, que se suma a la energía aplicada por el sinterizado y se lleva a



cabo la reacción de cambio de fase, lo que podría causar un crecimiento de cristal con respecto al inicial, que justifica el comportamiento observado.

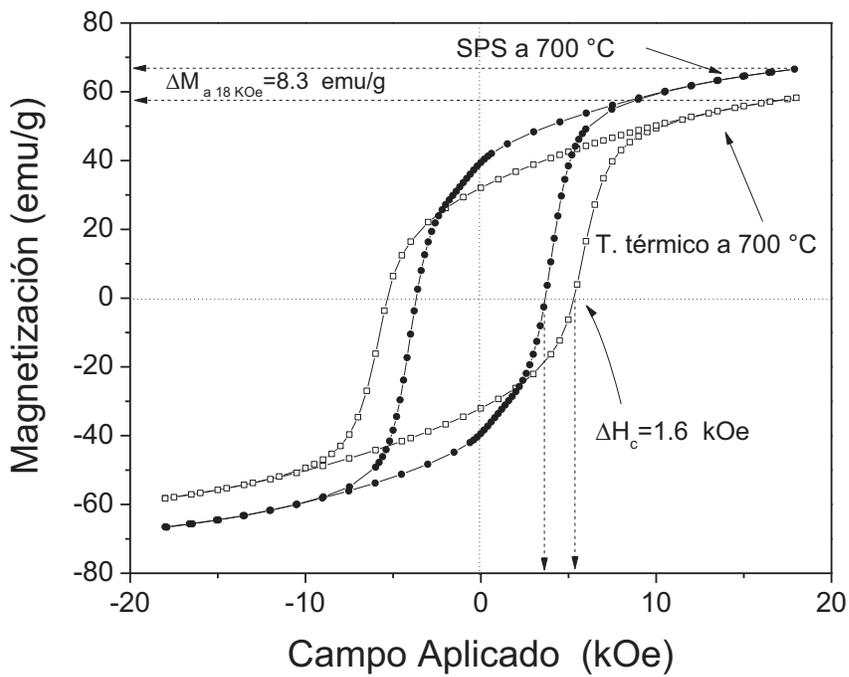


Figura 4. Ciclos de histéresis magnético de mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SrO}$  molidos por 5 h y tratados mediante (a) recocido a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y (b) SPS a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

### CONCLUSIONES

La activación mecánica de mezcla estequiométrica de óxidos comerciales durante sólo 5 h de molienda, seguida de un tratamiento de SPS (Spark Plasma Sintering) a una temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , induce la transformación completa en hexaferrita sin la contaminación por hierro y con mejores propiedades magnéticas ( $M_s=67\text{ emu/g}$  y  $H_c=5.3\text{ kOe}$ ), las cuales son adecuadas aplicaciones en dispositivos tecnológicos. Si la síntesis se hace mediante tratamiento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h, se obtienen hexaferritas con campos coercitivos más bajos,  $3.7\text{ kOe}$  debido a los mecanismos de cambio de fase y la energía suministrada por el sinterizado y menores magnetizaciones,  $68\text{ emu/g}$ , como consecuencia de la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sin reaccionar.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos del CONACyT Ciencia Básica clave no. CB-130413 y ANR (France)-CONACyT (México) clave No. 139292.

Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales



## BIBLIOGRAFÍA

- Dang, T., Trinh, V., Bui, D., Phan, M., & Huynh, D. (2012). Sol-gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite and the relation between their crystal structure and high coercivity properties. . *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 025015-025021.
- Hessien, M., Rashad, M., Hassan, M., & El-Barawy, K. (2009). Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore. *J. Alloys and Comp.*, 476, 373-378.
- Jean, M., Nachbaur, V., Bran, J., & Breton, J.-M. L. (2010). Synthesis and characterization of SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powder obtained by hydrothermal process. *J. Alloys Comp.*, 496, 306-312.
- Kojima, H. (1982). *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 3,. North-Holland, Amsterdam : E.P. Wohlfarth.
- L. Fernández-García, M. S. (2010). Low temperature spark plasma sintering of YIG powders. *J. Alloys Compd.*, 502, 132–135.
- Luo, J. H. (2012). Preparation of Strontium Ferrite Powders by Mechanochemical Process. *Applied Mechanics and Materials*, 110, 1736-1740.
- Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress Mat. Sci.*, 57, 1191-1334.
- Sharma, P., Rocha, R., Medeiros, S., & Jr., A. P. (2007). Structural and magnetic studies on barium hexaferrite prepared by mechanical alloying an conventional route. *J. Alloys Compd.*, 443, 37-43.
- Sort, J., Nogués, J., Suriñach, S., Muñoz, J., & Baro, M. (2003). Coercivity enhancement in ball-milled and heat-treated Sr ferrite with iron sulphide. *J. Metastable Nanocrystalline Mat.*, 15, 599-604.
- Tiwary, R., S.P.Narayan, & Pandey, O. (2008). Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and blue dust by mechanochemical route. *J. Mining Metall.*, 44B, 91-100.

